

## PhD title:

# Novel stratified self-assembled Polyethylene-Organoclay films for food packaging

# Titre de la thèse : Nouveaux films stratifiés auto-assemblés en polyéthylène-organoargile pour l'emballage alimentaire

## ABSTRACT

Inspired by the traditional Layer-by-Layer (LbL) assembly technique, this PhD study demonstrates the first effort to develop a novel methodology for multilayer self-assembly on the basis of hydrophobic interactions and further physical adsorption to fabricate stratified Polyethylene(LLDPE)-organoclay(OMMT) nano-enabled composite film. In contrary to the electrostatic LbL technique, here, the multilayer films were synthesized by starting from an uncharged apolar polymer substrate and successively depositing apolar organoclay and uncharged apolar PE layers with subsequent repeating depositions. The alternate variation of contact angle ( $85^\circ$  average for organoclay and  $107^\circ$  for PE layers) confirmed the profilometry and the scanning electron microscopy results as well as the linear growth pattern, i.e. the successful highly stratified assembly of repetitive bilayers comprised of 450 nm organoclays and 2.25  $\mu\text{m}$  PE layers. Further characterization tests were performed to evaluate the effect of the main identified process parameters (concentration, temperature, rinsing and drying steps, and solvent type) variation on the formation and thickness growth of the films. As a consequence, the high dependence of the self-assembly's growth to the tested process parameters was showed by the obtained experimental results. The barrier properties of the multilayer films were also evaluated by characterizing the Water vapour, Oxygen (O<sub>2</sub>), and Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) permeability as well as the water vapour sorption. A 5-bilayer (OMMT/PE) coating (□14  $\mu\text{m}$  thick) reduced the O<sub>2</sub> permeability of a 160  $\mu\text{m}$ -thick PE film by 84.4% and the CO<sub>2</sub> permeability by 70%, while the WVP was reduced by 45%. These permeability reductions obtained by only 2.4 v/v % of nanoclay addition level were found to be significantly greater compared to the reduction values reported in the literature for prepared blend PE/organoclay nanocomposites. This knowledge can be used in the establishment of an approach to produce stratified micro/nanostructures with tailored barrier properties for food packaging application.

## RÉSUMÉ

Inspiré par la technique couche par couche traditionnelle (LbL), Ce travail de thèse démontre le premier effort pour développer une nouvelle méthodologie pour l'auto-assemblage des multicouches sur la base des interactions hydrophobes et d'adsorption physique pour fabriquer des films composites stratifiés en Polyéthylène(LLDPE) - organoargile(OMMT). Contrairement à la technique LbL électrostatique, ici, les films multicouches ont été synthétisés en partant d'un substrat de polymère non polaire/non chargé et successivement le dépôt de couches d'organo-argile apolaire et de couches de PE non polaires/non chargés avec des dépôts répétitifs qui se suivent. La variation alternative de l'angle de contact ( $85^\circ$  en moyenne pour l'organo-argile et  $107^\circ$  pour les couches de PE) a confirmé la profilométrie et les résultats de la microscopie électronique à balayage, ainsi que le modèle de croissance linéaire, la formation très stratifiée réussie de bicouches répétitives composées de 450 nm couches d'organo-argiles et 2,25  $\mu\text{m}$  couches de PE. Ultérieurs essais de caractérisation ont été effectués pour évaluer l'effet de la variation des principaux paramètres de processus identifiés (concentration, température, les étapes de rinçage et de séchage, et le type de solvant), sur la formation et la croissance d'épaisseur des films. En conséquence, la forte dépendance de l'auto-assemblage aux paramètres du procédé testés a été montrée par les résultats expérimentaux obtenus. Les propriétés de barrière des films multicouches ont également été évaluées par la caractérisation de la perméabilité à la vapeur d'eau, à l'oxygène (O<sub>2</sub>) et au dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), ainsi que la sorption de la vapeur d'eau. Un revêtement de 5 bicouches (OMMT/PE) (~ 14  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) a réduit la perméabilité à l'O<sub>2</sub> d'un film de PE de 160  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de 84,4% et la perméabilité au CO<sub>2</sub> de 70%, tandis que la perméabilité à la vapeur d'eau a été réduite de 45%. Ces réductions de perméabilité obtenues par seulement l'ajout de 2,4% (v/v) de nano-argile se sont révélés être significativement plus élevée par rapport aux valeurs de réduction rapportées dans la littérature pour les nanocomposites dispersés préparés à base de PE/organo-argile. Cette connaissance peut être utilisée dans la mise en place d'une approche pour produire des micro/nanostructures stratifiés ayant des propriétés de barrière sur mesure pour l'application dans l'emballage alimentaire.

Ali MOTEDAYEN

PhD student

ali.motedayen@univ-montp2.fr

Supervisors:

C. GUILLAUME (Ass Pr, UM)

N. GONTARD (DR INRA)



## Hydrophobic LbL materials structure

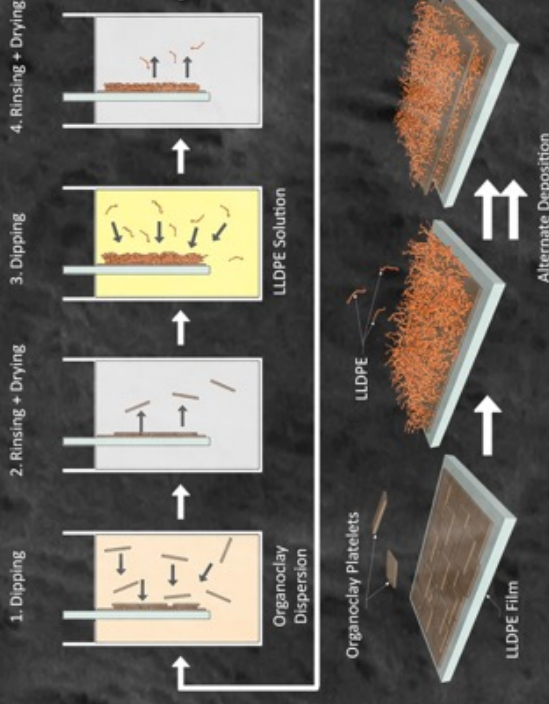


Illustration of the dipping deposition method used to produce the polymer/clay LbL coatings