

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Structure générale d'un matériau composite | 3 |
| Figure 2 : Classification des matrices organiques | 5 |
| Figure 3 : Différentes familles du renfort | 5 |
| Figure 4 : Tétraèdre TO ₄ (a) et couche tétraédrique (b) | 9 |
| Figure 5 : Octaèdre TO ₅ (a) et couche tétraédrique (b) | 9 |
| Figure 6 : Charges et structure microscopique des phyllosilicates | 10 |
| Figure 7 : Structure de l'argile | 10 |
| Figure 8 : Distribution des ions à la surface des particules de a) phyllosilicates 1:1 et b) phyllosilicates 2:1 | 12 |
| Figure 9 : Intercalation de l'APTÉS dans l'espace interfoliaire | 15 |
| Figure 10 : Illustration schématique de la polymérisation de l'APTÉS dans l'eau (R = NH ₂ -(CH ₂) ₃ -) | 16 |
| Figure 11 : Mécanisme de greffage de MA sur PP | 16 |
| Figure 12 : les différentes structures des nanocomposites argile/polymère | 19 |
| Figure 13 : Situation géographique de Ben Jellik | 22 |
| Figure 14 : Les argiles de Fès..... | 23 |
| Figure 15 : Protocole de modification de l'argile naturelle Marocaine | 26 |
| Figure 16 : Extrudeuse de type Haake Rheomex PTW 16 OS..... | 26 |
| Figure 17 : Presse chauffante de marque "Carver" | 27 |
| Figure 18 : Appareil infrarouge Nicol Is50 FT-IR..... | 29 |
| Figure 19 : Appareil TGA Q500 Instrument TA..... | 30 |
| Figure 20 : Schéma explicatif des tests de traction | 31 |
| Figure 21 : Appareil MTS Criterion model 45..... | 32 |
| Figure 22 : DRX de l'argile de Fès brute et modifiée..... | 33 |
| Figure 23 : Spectres de DRX de montmorillonite Cloisite Na (Pure et modifiée)..... | 34 |
| Figure 24 : Modification de l'argile par APTÉS | 34 |
| Figure 25 : Spectres infrarouges des argiles pur et modifiées..... | 36 |
| Figure 26 : Courbes de perte de masse et courbes dérivée de cette perte (DTG) des argiles pures et modifiées..... | 37 |
| Figure 27 : Spectres infrarouges du PP pur et modifiée par l'anhydride maléique | 38 |
| Figure 28 : Modification de PP par MA..... | 39 |
| Figure 29 : Spectres de DRX de l'AFM, CNaM, et les nanocomposites PP/PP-g-MA/AFM 3% ET PP/PP-g-MA/CNaM..... | 39 |
| Figure 30 : Illustration schématique de préparation des nanocomposites PP/argile à l'état fondu..... | 40 |
| Figure 31 : Module d'Young du PP, mélange binaire PP/PP-g-MA et les nanocomposites obtenus avec des différents taux de charge en argile | 41 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Exemples des nanocomposites polymère/argile commercialisés | 7 |
| Tableau 2: la composition chimique de différentes argiles | 11 |
| Tableau 3: Structure chimique des phyllosilicates de type 2:1 M : Cation monovalent ; x : degré de substitution (entre 0,5 et 1,3) | 11 |
| Tableau 4 : Capacité d'échange cationique des principales minéraux argileux | 13 |
| Tableau 5 : Surfaces spécifiques des grandes familles d'argiles | 14 |
| Tableau 6 : Pourcentage des éléments majeurs des argiles de Fès (MVS : Matière Volatile en Suspension) | 22 |
| Tableau 7 : Caractéristiques de CNa | 23 |
| Tableau 8 : Les caractéristiques physiques du PP | 23 |
| Tableau 9 : Structure et caractéristiques de l'APTES et MA | 24 |
| Tableau 10 : Conditions de presse chauffante pour la préparation des éprouvettes..... | 28 |
| Tableau 11 : Conditions de presse chauffante pour l'élaboration des films | 28 |
| Tableau 12 : Attribution des bandes d'adsorption FTIR des argiles non modifiées et modifiées | 35 |

Liste des abréviations

PP : Polypropylène

APTES : 3-aminepropyltriéthoxysilane

MA : Anhydride maléique

DCP : Peroxyde de Dicumyl

CEC : Capacité d'échange cationique

PP-g-MA : Polypropylène greffé anhydride maléique

E(Pa) : Module d'Young

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire des plans

θ : Angle d'incidence du faisceau sur ses plans

n : Ordre de diffraction

F(N) : Charge maximale appliquée

S_0 (m^2) : Section de l'éprouvette

W₂₀₀₋₆₀₀ : Perte de masse comprise entre 200 °C et 600 °C.

MVS : Matière Volatile en Suspension

Table des matières

| | |
|--|-----|
| Avant-propos | i |
| Liste des figures | iii |
| Liste des tableaux | iv |
| Liste des abréviations | iv |
| Table des matières | v |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre I : Synthèse bibliographique | |
| I.1. Généralités sur les matériaux composites | 3 |
| I.1.2. Constituants d'un matériau composite | 4 |
| I.1.2.1. Matrices | 4 |
| I.1.2.2. Renforts | 5 |
| I.1.2.3. Charges | 6 |
| I.1.2.4. Additifs | 6 |
| I.1.2.5. Surfactants | 6 |
| I.1.3. Applications | 6 |
| I.2. Argiles et polypropylène | 7 |
| I.2.1. Polypropylène | 7 |
| I.2.2. Argiles | 8 |
| I.3. Nanocomposites Polymère/Argile..... | 14 |
| I.3.1. Modification de l'argile | 14 |
| I.3.2. Modification du polypropylène | 16 |
| I.3.3. Mise en œuvre | 17 |
| I.3.4. Morphologie et structure des nanocomposites | 18 |
| I.3.5. Propriétés des nanocomposites PP/Argile..... | 19 |
| I.3.5.1. Propriétés mécaniques | 19 |
| I.3.5.2. Stabilité thermique..... | 20 |
| I.3.5.3. Autres propriétés..... | 21 |
| Chapitre II : Présentation des matériaux et techniques expérimentales | |
| II.1. Présentation des matériaux | 22 |
| II.1.1. Argiles..... | 22 |
| II.1.1.1. Argile marocaine | 22 |
| II.1.1.2. Montmorillonite Cloisite Na+ | 23 |

| | |
|---|----|
| II.1.2. Polymère | 23 |
| II.1.3. Agents de couplage | 24 |
| II.1.4. Produits chimiques | 24 |
| II.2. Préparation de l'argile naturelle Marocaine | 24 |
| II.2.1. Concassage, séchage et broyage | 24 |
| II.2.2. Décarbonatation du minerai | 24 |
| II.2.3. Dispersion et sédimentation | 25 |
| II.3. Modification des argiles par APTES | 25 |
| II.4. Modification de PP par l'anhydride maléique | 26 |
| II.5. Mise en œuvre des nanocomposites PP/argile..... | 27 |
| II.6. Mise en forme des échantillons d'analyse | 27 |
| II.7. Méthodes de caractérisation et techniques d'analyse | 28 |
| II.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, IR-TF | 28 |
| II.7.2. Diffraction des Rayons X (DRX) | 29 |
| II.7.3. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)..... | 30 |
| II.7.4. Essais mécaniques..... | 31 |
| Chapitre III : Nanocomposites polypropylène/argile | |
| III.1. Caractérisation des argiles modifiées | 33 |
| III.1.1. Diffraction des rayons X..... | 33 |
| III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge..... | 34 |
| III.1.3. Analyse thermogravimétrique | 36 |
| III.2. Evaluation du taux de greffage de l'anhydride maléique..... | 38 |
| III.3. Caractérisation de l'état de dispersion des nanocomposites | 39 |
| III.4. Mécanisme réactionnel de nanocomposites PP/argile | 40 |
| III.5. Comportement mécanique..... | 41 |
| Conclusion et perspectives | 42 |
| Références bibliographiques | 43 |

Introduction générale

L'élaboration de nanocomposites à matrice organique se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Ces matériaux de dimension nanométrique ont en général des performances supérieures à celles des matériaux composites traditionnels ; tels que le gain de poids en permettant une consommation moindre de carburant (aviation, automobile), une vitesse supérieure ou une portée plus longue (missiles stratégiques, sports de compétition), une charge utile plus élevée (transports, applications spatiales) (Chrétien, 1986).

Le polypropylène est l'un des polymères les plus utilisés, car il présente des propriétés importantes, une large applicabilité et un coût faible (Carcia-Martinez, et al., 1998). Le module d'élasticité semi cristallin du polypropylène, est l'un des propriétés importantes qui a reçu une attention théorique considérable (Rezaiean, et al., 2016). Il présente également une affinité à une large gamme de matériau polaire, et donc, l'incorporation des nanocharges stratifiés est l'une des approches pour la valorisation de ses propriétés pour l'obtention d'un matériau avec des propriétés physiques, chimiques, mécaniques, rhéologiques, thermiques, et électriques excellentes (Rezaiean, et al., 2016). Les nanocharges minérales permettent l'amélioration des propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et les propriétés mécaniques (Lertwimolnun, 2006) (Nayak, et al., 2009). Parmi les nanocharges minérales les plus utilisées, on peut citer les argiles naturelles, qui sont un des composants principaux de la croûte terrestre. Leurs formations sont dues à l'altération chimique des roches, en présence d'eau, par hydrolyse, accessoirement par oxydation, hydratation et décarbonatation dans le cas des roches calcaires (Ennajih, 2014).

Dans la littérature, plusieurs types d'argiles ont été utilisées pour l'élaboration des nanocomposites PP/Argile. Leai, et al. (Leai, et al., 2006) ont étudié l'effet de la structure chimique de l'argile sur les propriétés des nanocomposites à base de polypropylène. Or, ils ont utilisé six types de montmorillonite commerciales, afin de démontrer que l'addition de l'argile provoque une amélioration de la température de cristallisation dépendamment des argiles utilisées. Nayak, et al. (Nayak, et al., 2009) ont élaboré une variété de nanocomposites et ont constaté que les propriétés mécaniques sont en relation directe avec les structures des argiles ainsi que leurs compositions chimiques.

Pour préparer des nanocomposites de qualité à base de polymère/argile, trois méthodes sont possibles. La première méthode consiste à polymérisation in situ à l'intérieur des galeries des

feuillet d'argile. Ceci permet une intercalation des feuillets d'argile. La deuxième méthode est de mélanger les polymères et les argiles dans une solution sous agitation mécanique ou ultrasonique. Cette méthode coûteuse permet dans la plupart des cas de donner des nanocomposites de qualité après évaporation du solvant. La troisième méthode consiste à intercaler les argiles par des surfactants avant de procéder à une extrusion à l'état fondu. Cette dernière méthode est la plus utilisée dans l'industrie.

En raison de la nature hydrophobique de la plupart des polymères, et du caractère hydrophile de l'argile, une bonne adhérence entre la matrice polymère et la charge n'est pas toujours réussie car le mélange est défavorable du point de vue thermodynamique à cause des énergies de surface très différentes entre les deux entités (polymère et renfort). Pour remédier à ce problème, une modification de la surface des polymères est donc souhaitée. De plus, les argiles dans leurs états purs ont une distance interfoliaire beaucoup plus faible ce qui ne permet pas la diffusion des polymères à l'intérieur des galeries pour favoriser une bonne exfoliation. Les argiles ont donc besoin d'augmenter leur distance interfoliaire en leur incorporant des tensioactifs cationiques.

Le but du présent projet est de préparer des nanocomposites à partir du polypropylène et de deux argiles : une argile marocaine et la montmorillonite (argile commerciale de référence). Pour améliorer les interactions entre les deux entités, le polypropylène à caractère hydrophobe sera modifié chimiquement par l'anhydride maléique alors que les argiles seront intercalées par l'aminepropyltriéthoxysilane (APTES). Les nanocomposites seront préparés par extrusion et par la suite caractérisés par spectroscopie infrarouge, par analyse thermogravimétrique, par diffraction des rayons X, ainsi que mécaniquement.

Pour démarrer notre recherche, nous effectuons tout d'abord une étude bibliographique (Chapitre I), qui présentera les nanocomposites en général, les charges argileuses, les différents procédés d'élaboration des nanocomposites, et plus particulièrement celle du mélange à l'état fondu, ainsi que les différents paramètres influençant la dispersion. Dans un second temps (Chapitre II), nous présentons les caractéristiques des matériaux employés au cours de ces travaux, le protocole expérimental ainsi que les techniques utilisées pour caractériser les nanocomposites synthétisés. Le dernier chapitre présente les caractéristiques et la structure des argiles (brutes et modifiées), ainsi que les propriétés des nanocomposites préparés à partir de polypropylène/MA/APTES/Argile.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les matériaux composites

D'après la définition de Larousse, un composite est « un matériau composé de matières de nature et de composition différentes et possédant, de ce fait, des caractéristiques spéciales ». Généralement, un matériau composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues (renfort) dispersées dans une phase continue (matrice). Le renfort est habituellement plus dur et représente des propriétés mécaniques importante par rapport à la matrice d'où le nom d'un matériau renforçant.

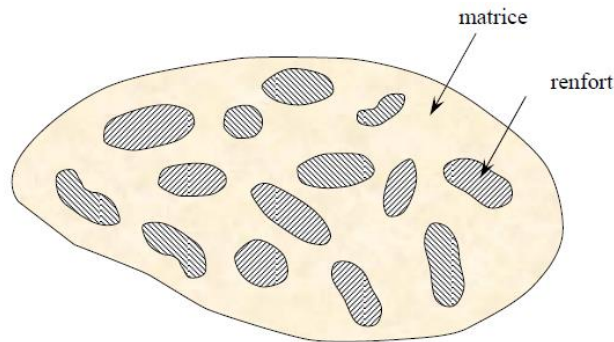


Figure 1 : Structure générale d'un matériau composite (Berthelot, s.d.)

Les propriétés d'un nanocomposite sont dépendants :

- De la matrice et du renfort ;
- De la distribution géométrique de chaque constituant ;
- Des interactions spécifiques entre les différentes entités.

Les nanocomposites sont une nouvelle classe de composites, qui sont des matériaux qui possèdent au moins une dimension à l'échelle nanométrique. On distingue trois types ; Lorsque les trois dimensions sont de l'ordre de nanomètre, on parle de nanocomposites isodimensionnels. Lorsque deux dimensions sont à l'échelle nanométrique, formants une structure allongée, nous parlons de nanotubes. Le troisième type des nanocomposites sont caractérisés par une seule dimension dans la gamme nanométrique. Dans ce cas, la charge est présente sous forme de feuilles (par exemple l'argile) d'un à quelques nanomètres avec des centaines à des milliers nanomètres de longueur (Alexandre & Dubois, 2000).

En se basant sur la forme des constituants, les composites sont classés en : matériaux composites à particules (le renfort se trouve sous forme de particules) et les matériaux composites à fibres

(le renfort se trouve sous forme de fibres). Les particules sont utilisées pour améliorer les propriétés de la matrice tels que la rigidité, la tenue à la température, la diminution du retrait, la résistance à l'abrasion... et parfois comme charges pour la réduction des coûts des matériaux, sans modification de ses propriétés (Berthelot, s.d.).

Selon la nature de la matrice, nous pouvons classer les composites en trois classes : composites à matrice organique, métallique ou à matrice minérale. Les matériaux composites à matrice organique sont sensibles à la température et ils ne peuvent être utilisés que dans le domaine des températures ne dépassant pas 200 à 300 °C (Berthelot, s.d.).

I.1.2. Constituants d'un matériau composite

I.1.2.1. Matrices

Les matrices utilisées dans les matériaux composites ont pour rôle de transférer les sollicitations mécaniques aux renforts et de protéger la surface des matériaux. Ces matrices doivent donc être assez déformables et présenter une bonne compatibilité avec les renforts. En outre, elles doivent avoir une masse volumique faible ce qui permet aux composites de conserver des caractéristiques mécaniques élevées (Berthelot, s.d.).

Deux grandes familles de polymère existent : les polymères thermoplastiques et les polymères thermodurcissables. Ces deux familles ont la capacité d'être moulés ou mis en forme, afin de donner soit un produit fini, soit un produit semi-fini dont la modification de la forme est possible. Les polymères thermoplastiques présentent un faible coût, avec la propriété de pouvoir être mises en forme plusieurs fois par chauffage et refroidissement successifs. Par contre, les polymères thermodurcissables ne peuvent être mises en forme qu'une seule fois, avec des propriétés thermomécaniques plus élevées. La matrice organique d'un matériau composite peut appartenir à différents types de polymères, selon l'utilisation (figure 2).

Il existe d'autres classes des polymères, à savoir les polymères thermostables et les élastomères ; les polymères thermostables sont les polymères qui gardent ses caractéristiques à des températures élevées. Selon Chrétien (Chrétien, 1986), un polymère est stable thermiquement lorsque ses caractéristiques physiques ne sont pas modifiées : à 250 °C sur de longues périodes (1000 heures), à 500 °C sur de courtes périodes (1 heure), Ou à 1000 °C pendant quelques secondes.

Les élastomères sont des polymères obtenus après réticulation et qui présentent des propriétés élastiques. C'est le cas du caoutchouc. Du fait de ces caractéristiques, les polymères thermodurcissables sont les plus employées actuellement dans la mise en œuvre des matériaux composites.

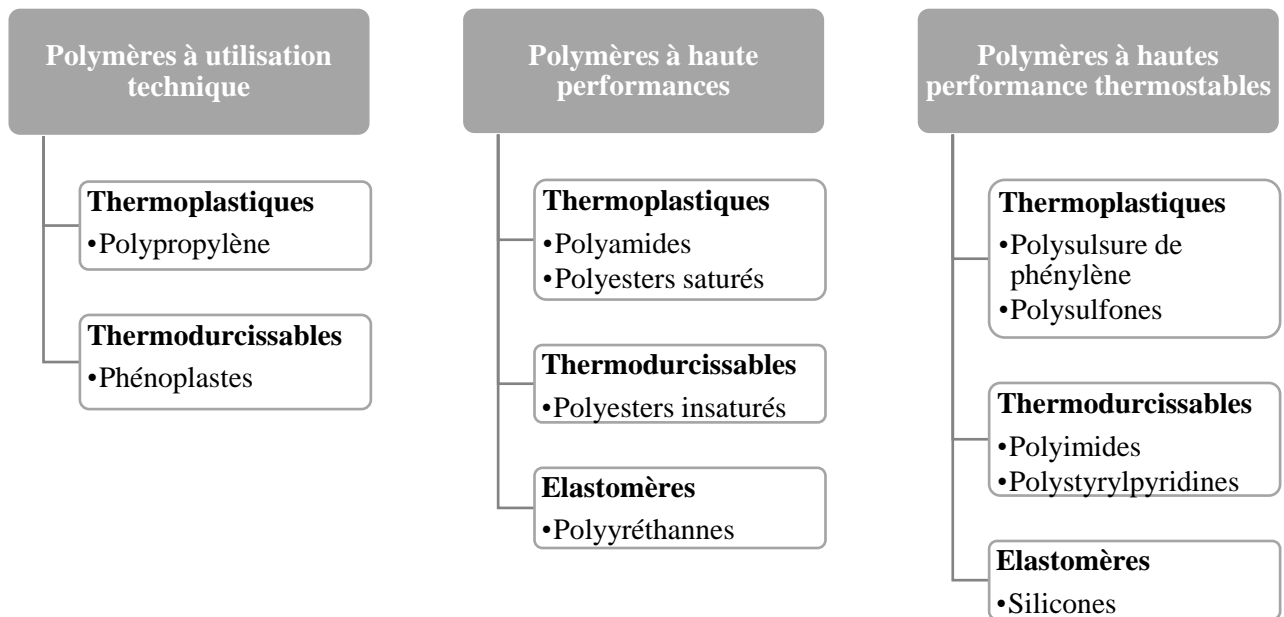


Figure 2 : Classification des matrices organiques (Chrétien, 1986)

I.1.2.2. Renforts

Généralement, la présence des renforts dans les matrices permet l'amélioration des propriétés mécaniques, la décroissance du coefficient d'expansion thermique, la réduction de la perméabilité aux gaz et aux solvants, l'obtention des nanocomposites transparents, l'amélioration de la conductivité thermique et électrique, la modification du mode de dégradation thermique et/ou l'abaissement de la puissance calorifique émise par combustion (Risite, 2015). La figure 3 illustre les différents types de renforts qu'on peut rencontrer :

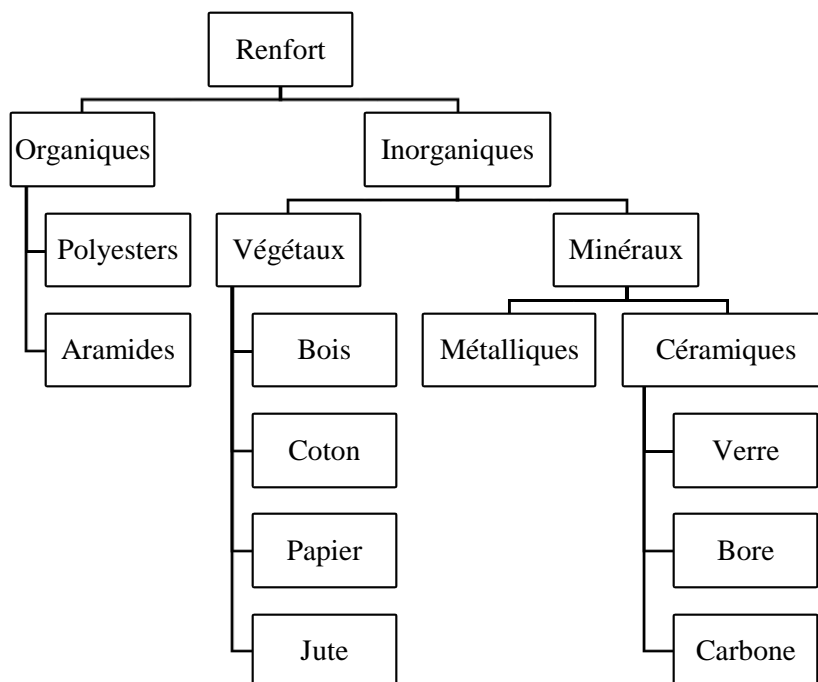


Figure 3 : Différentes familles du renfort (Djebbloun, 2004)

I.1.2.3. Charges

Les charges peuvent soit jouer le rôle d'un renfort, et donc améliorer les caractéristiques mécaniques d'un matériau, soit diminuer le cout des résines tout en conservant les propriétés et les performances de cette dernière. Les charges sont sous forme de microbilles ou de particules.

Les principales charges utilisées sont (Djebloun, 2004) :

- Microbille en (verre, carbone, époxyde, polystyrène, etc. ...)
- Poudres ou paillettes métalliques : (cuivre, fer, aluminium, etc. ...)
- Particules de carbone (noir de carbone)

I.1.2.4. Additifs

Les additifs présentent une très faible quantité dans un matériau composites (inférieur à 1%), ils assurent la modification de l'aspect et/ou les caractéristiques du matériau, ainsi que l'adhérence entre le renfort et la matrice. On distingue (Djebloun, 2004) :

- Lubrifiants et agents de démoulage ;
- Pigments et colorants ;
- Agents anti-retraits ;
- Agents anti-ultraviolets ;
- Accélérateur ;
- Catalyseur.

I.1.2.5. Surfactants

Un surfactant est une interface qui assure la compatibilité renfort-matrice. En effet, il joue le rôle d'un agent de couplage qui assure une liaison entre les deux et donc, la transmission des contraintes de l'un à l'autre. C'est le cas l'anhydride maléique et l'APTES dans notre étude.

I.1.3. Applications

Les nanocomposites font maintenant partie des activités des Trois secteurs industriels tels que les industries automobiles, de l'emballage et du textile (Risite, 2015).

Le tableau 1 montre quelques exemples sur les applications des nanocomposites argiles/polymères. Nous remarquons que les nanocomposite à base de PP et l'argile sont demandés par des groupes industriels multinationales dans le secteur automobile tel que Toyota, Ford ...

Tableau 1 : Exemples des nanocomposites polymère/argile commercialisés (Risite, 2015)

| | | | | |
|------------------------------|---|---|--|---|
| Matrice | Polyamide, principalement PA 6 | Polyoléfines, principalement PP et ses copolymères | Polystyrène (PS) et mélanges | Polyéthylène téréphtalate PET |
| Groupes industrielles | Toyota, AlliedSignal, UBE, Nanocor, Unitica, Showa Denko, Bayer, SolutiaDow | Basell, GM, Southern Clay Product Inc., Toyota, Ford, Dow Plastics, Magna International | Toyota | Eastman, Bayer, BASF, Tetra-Laval |
| Nanocharges | Silicates exfoliés, 1-3 % Na-montmorillonite | Smectites exfoliées 5% en masse ; un compatibilisant est nécessaire, comme le PP-anhydride maléique | Argiles traitées en surface, 4,8 % en masse | Mise en suspension de l'argile durant la poly-condensation |
| Propriétés | En comparaison du PA : densité et transparence équivalente ; HDT supérieure de 70 oC ; module de traction : 70 % supérieur ; module de flexion ; 130 % supérieur ; perméabilité à l'oxygène : 50 % inférieure ; inflammabilité : 70 % inférieure. | Faible densité (0,91 g/mL) avec une rigidité équivalente à un microcomposite contenant 35 % en masse de talc ; stabilité dimensionnelle ; faible température de transition fragile - ductile ; inflammabilité inférieure de 75 %, excellent état de surface | Résistance améliorée ; Module d'Young supérieur de 37 % ; Expansion thermique 43 % plus faible | Transparence ; Faible perméabilité ; Amélioration de la résistance et de la rigidité ; Faible densité |
| Application | Automobile, équipements de jardin, télécommunications, aérospatiale, propriétés barrière, etc. | Automobile : planches de bord, panneaux de porte, garnitures intérieures, etc. | Aérospacial, automobile | Emballage alimentaire, en particulier pour les boissons |

I.2. Argiles et polypropylène

Dans cette partie, nous décrivons les caractéristiques, les propriétés et la structure des constituants des nanocomposites utilisés dans le cadre de ce travail.

I.2.1. Polypropylène

Le polypropylène représente 21% des matières plastiques (Techniques de l'ingénieur, s.d.), et l'un des quatre grands thermoplastiques (Polyéthylène, polystyrène et polychlorure de vinyle) les plus utilisés dans plusieurs domaines industriels : automobile, électrique, pièces électroniques, emballage, fournitures, matériaux de construction... (Risite, 2015). Il existe deux

types, homopolymères qui est plus rigide et copolymère qui présente une résistance au choc. Le PP se caractérise par une faible densité, une stabilité thermique, une bonne résistance aux solvants, de bonnes propriétés mécaniques, la facilité de transformation, la possibilité de recyclage... Mais en comparaison avec les polymères techniques, il présente des limitations pratiques au niveau des propriétés mécaniques et de rigidité (Risite, 2015). Pour remédier à ce problème, le recourt à ajouter des nanocharges dans la matrice organique et l'une donc des solutions. La taille nanométrique de l'argile, notamment la surface spécifique, le facteur de forme et la rigidité, rend possible ce renforcement dans des conditions où les feuillets sont bien dispersés et distribués dans la matrice PP (Risite, 2015).

I.2.2. Argiles

Les argiles peuvent être obtenus selon trois processus ; Le premier est la décomposition de la roche sédimentaire en substances par érosion causée par des phénomènes naturels (pluie, vent, vagues...). Ces substances sont transportées par l'eau du sol, et s'arrangent entre elles pour former une structure minérale, c'est la néoformation. Le troisième processus est la transformation des minéraux en roches argileuses par dégradation, ou par aggradation d'ions argileux (accumulation des sédiments dans un cours d'eau).

Les argiles sont présentes presque partout à la surface terrestre, mais leurs propriétés et leurs compositions diffèrent selon les conditions de formation : type de la roche d'origine, le climat, la topographie du sol....

Un climat froid implique une altération faible de la roche, et donc, la composition sera similaire à celle des minéraux provenant de la roche d'origine. C'est le cas des illites et des chlorites. Un climat à la fois chaud et humide causera une forte hydrolyse, c'est le cas des kaolinites et des smectites. Une région soumise à un climat tempéré (ni torrides, ni glaciales) résultera la création d'argiles de types illites, chlorites ou encore vermiculites (Hernot, 2016)

I.2.2.1. Structure

Les minéraux argileux sont des silicates finement cristallisés qui possèdent un réseau cristallin parfaitement organisé, dont l'oxygène, l'aluminium, le magnésium, le potassium sont présents à l'état ionique et ils sont reliés entre eux par des forces électrostatiques. Chaque type d'association représente un groupe de minéraux ou un type d'argile spécifique. Sachant que tous les ions ne sont pas toujours présents et en outre que le silicium, l'aluminium et le fer peuvent s'interchanger, sans modifier la structure cristalline.

Dans la nature, on distingue sept grands groupes d'argiles, dont six groupes sont sous formes de feuillets ou des phyllosilicates ; kaolinites, illites, montmorillonites (appelées aussi

smectites), chlorites, vermiculites, Les sépiolites et attapulgites. Une formule générale des différentes argiles ressort malgré les compositions et les types différentes (Hernot, 2016) :



Les phyllosilicates sont composés de deux types de couches :

- Une couche tétraédrique dont chaque tétraèdre TO_4 est composé d'un atome central T entouré par quatre atomes d'oxygène, trois dans le plan et un au sommet (figure 4-a). Chaque groupement TO_4 est lié aux tétraèdres voisins en partageant trois angles pour former une figure hexagonale bidimensionnelle infinie (figure 4-b).

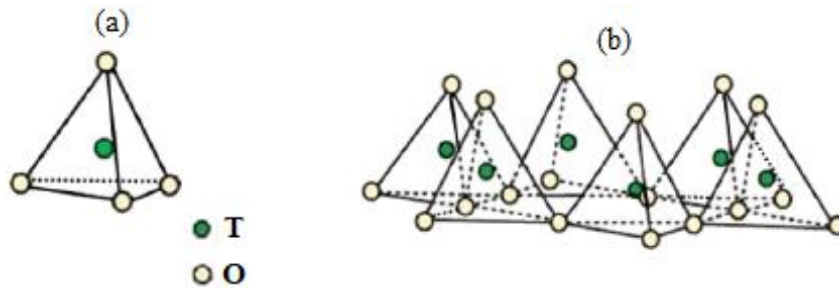


Figure 4 : Tétraèdre TO_4 (a) et couche tétraédrique (b) (El Hachmi, 2013)

- Une couche octaédrique dont chaque octaèdre TO_6 est composé d'un cation M entouré par six atomes (O, OH). Les octaèdres sont liés entre eux afin de former dans le plan une couche de symétrie hexagonale ou pseudo hexagonale. La couche tétraédrique est plus épaisse que la couche octaédrique (figure 5) (Hernot, 2016).

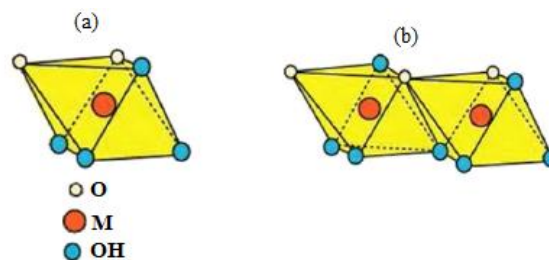


Figure 5 : Octaèdre TO_6 (a) et couche octaédrique (b) (El Hachmi, 2013)

Les cations susceptibles d'occuper les centres des tétraèdres T sont : Si^{4+} , Al^{3+} et Fe^{3+} . Les cations octaédriques sont souvent Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} , et parfois Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} et Ti^{4+} (Bouna, 2012).

L'espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou rempli. Il est vide lorsque la charge des feuillets est neutre (El Hachmi, 2013), ou il est occupé par H_2O et par des cations alcalins ou alcalino-terreux (Bouna, 2012) dès que l'empilement présente un défi de charge (figure 6).

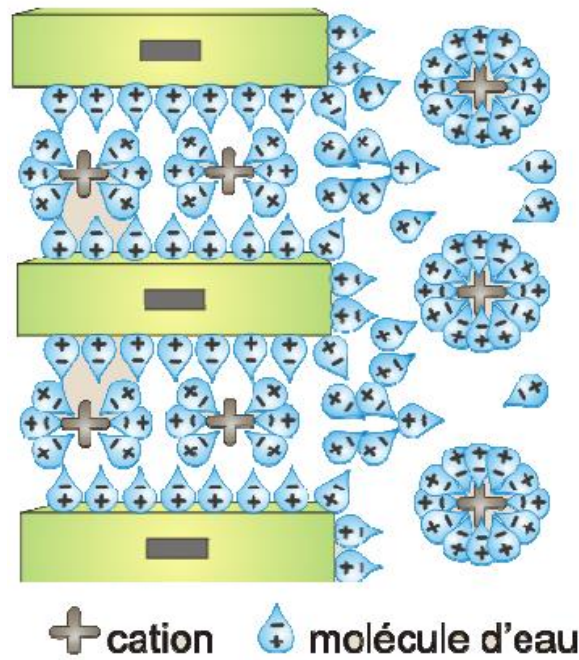


Figure 6 : Charges et structure microscopique des phyllosilicates (Source : www.fun-mooc.fr)

Lorsqu'une couche de cations octaédrique est liée à une couche de cations tétraédrique, l'argile est de type 1:1 ou (T/O) avec une équidistance de 7 Å, c'est le cas de la Kaolinite (figure 7). La maille élémentaire se compose six sites octaédriques. La distance interlamellaire de ce type est vide ce qui implique que la cohésion des couches octaédrique et tétraédrique est assurée par les forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène (Bouna, 2012). La structure de minéraux argileux appartenant à cette famille est pratiquement invariable (Bouna, 2012): $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

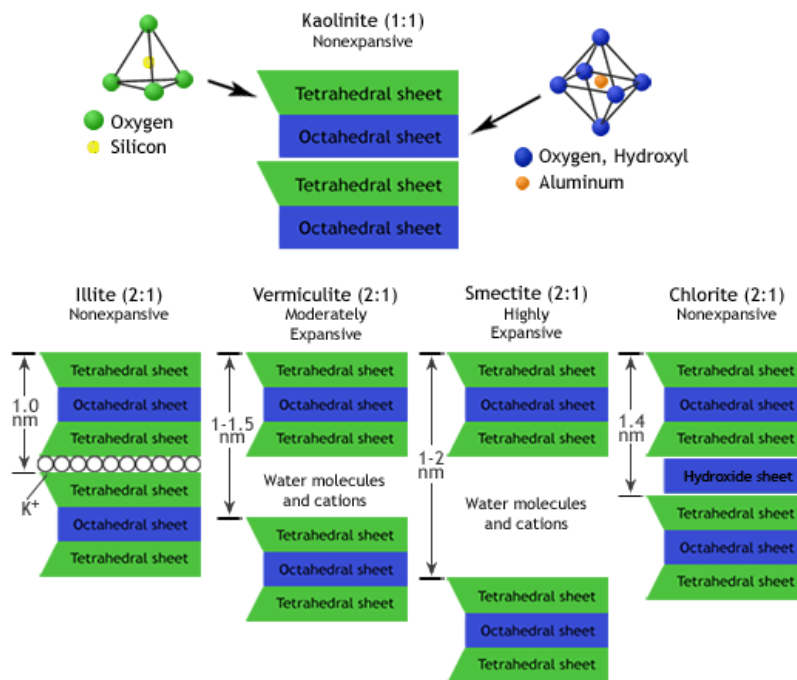


Figure 7 : Structure de l'argile (Source : www.soilsurvey.org)

Par contre, quand une couche de cations octaédriques d'aluminate se trouve entre deux couches de cations tétraédriques de silicates, l'argile est de type 2:1 (figure 7). L'équidistance est généralement entre 9,4 et 15 Å selon le contenu et la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques (Bouna, 2012).

Les différences dans la quantité, le type et l'origine cristallographique de la couche chargée expliquent l'existence d'une large famille de multifeuillets de silicates naturels (montmorillonite, hectorite, saponite) et synthétiques (Lapointe, fluorohectorite). Chaque type présente des caractéristiques chimiques, physiques, tailles ou acidité bien spécifiques (Bellayer, 2005). Le tableau 2 répertorie la composition des différents types d'argiles.

Tableau 2: la composition chimique de différentes argiles (Hernot, 2016)

| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | K ₂ O |
|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|------------------|
| Kaolinite | 53,72 | 46,28 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| Montmorillonite | 48,24 - 61,47 | 16,54 - 23,00 | 0,30 - 4,32 | 0,03 - 4,65 | 0,12 - 0,84 |
| Illites | 43,95 - 54,09 | 21,12 - 38,34 | 0,72 - 8,16 | 3,60 - 5,90 | 5,48 - 7,98 |
| Vermiculites | 43,95 - 54,09 | 21,12 - 38,84 | 0,72 - 8,16 | 1,84 - 5,90 | 0,00 - 4,97 |
| Chlorites | 29,50 - 39,01 | 32,15 - 52,00 | 0,00 - 5,01 | 0,00 - 10,14 | 0,00 - 1,52 |

A partir de ce tableau, on peut bien remarquer que les silicates et les aluminates sont les principaux constituants des argiles. Alors que la composition générale varie de l'une à l'autre. Le tableau 3 présente la formule générale des principales familles argileuses.

Tableau 3: Structure chimique des phyllosilicates de type 2:1 (Alexandre & Dubois, 2000) M : Cation monovalent ; x : degré de substitution (entre 0,5 et 1,3)

| Phyllosilicate | Formule générale |
|-----------------|-------------------------------------|
| Montmorillonite | $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Hectorite | $M_x(Al_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ |
| Saponite | $M_xMg_6(Si_{8-x}Al_x)O_{20}(OH)_4$ |

I.2.2.2. Charge globale des argiles

Les argiles se caractérisent principalement par une surface électrique non neutre sauf si, tous les sites tétraédriques sont occupés par les cations Si⁴⁺, ou si deux sites octaédriques de couche sont occupés par deux cations trivalents (généralement Al³⁺ et Fe³⁺) avec une lacune dans le troisième site octaédrique, soit trois cations divalents (généralement Fe²⁺, Mg²⁺ et Mn²⁺) occupant les trois sites octaédriques (Bouna, 2012).

Les minéraux argileux de structure T-O ne présentent pas de charge à la surface, car la couche tétraédrique est totalement occupée par Si⁴⁺ et la couche octaédrique est totalement occupée par Al³⁺ ou Mg²⁺. S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une

compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue (Moore & Reynolds, 1997).

On peut classer les charges des argiles en permanente et variable (Lertwimolnun, 2006) :

- **La charge permanente**

La surface des argiles est chargée négativement, qui due aux substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Or, il se trouve que des substitutions des cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques par des cations de valence inférieure (Al^{3+} , Fe^{3+} ...) ou des cations Al^{3+} ou Mg^{2+} dans les sites octaédriques par des cations de degré d'oxydation inférieur engendrent un excès de charges négatives du feuillet. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que : Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} (figure 8).

- **La charge variable**

C'est une charge qui n'apparaît qu'en suspension et situé aux bords des feuillets, or, dépendante du pH de la solution. En milieu acide, la charge positive est dominante, alors qu'en milieu basique, la charge négative est majoritaire.

- **Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange cationique est la quantité des cations monovalents que l'argile peut retenir à un $\text{pH} = 7$. Elle correspond donc, au nombre de sites négatifs sur la surface du matériau. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g).

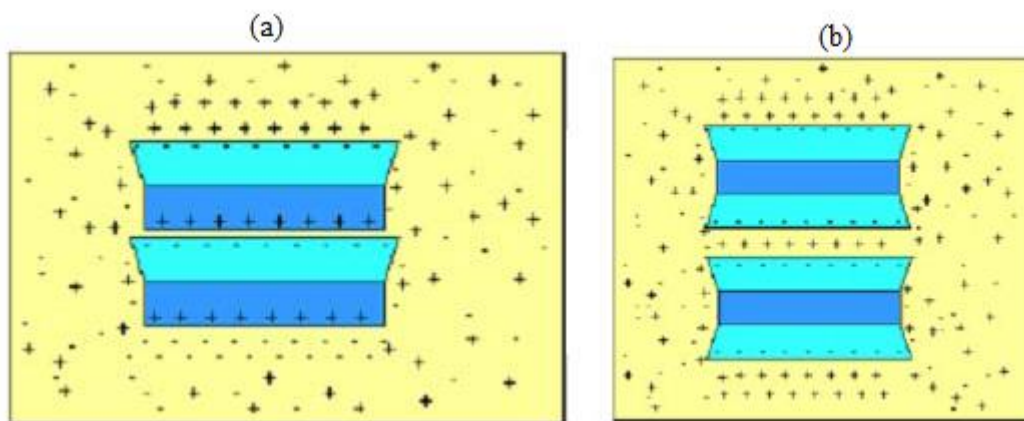


Figure 8 : Distribution des ions à la surface des particules de a) phyllosilicates 1:1 et b) phyllosilicates 2:1 (Bouna, 2012)

Généralement, pour les argiles présentant des cations échangeables comme par exemple la Na^+ -montmorillonite, la CEC peut être considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface. Le Tableau 4 illustre les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses :

Tableau 4 : Capacité d'échange cationique des principales minéraux argileux (Caillère, et al., 1982)

| Type d'argile | CEC (meq/100g) |
|---------------|----------------|
| Kaolinite | 5-15 |
| Illite | 10-40 |
| Smectites | 80-150 |
| Vermiculite | 100-150 |
| Chlorite | 10-40 |

I.2.2.3. Propriété de gonflement et surface spécifique

La propriété de gonflement de l'argile en présence d'eau varié d'une famille à l'autre selon la structure et la charge. Les minéraux argileux présentant la structure 1:1 comme déjà cité, ne sont pas chargés ce qui rend les argiles de ce type stable et la distance interfoliaire n'est pas affectée par l'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler et c'est précisément la raison pour laquelle l'on ne peut pas obtenir de nanocomposites à partir de cette famille d'argile, car les feuillets ne sont pas séparables (Moore & Reynolds, 1997).

Dans le cas des minéraux argileux 2 :1, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites (figure 7) (Lertwimolnun, 2006). Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants (Moore & Reynolds, 1997) (Lertwimolnun, 2006) :

- La nature des cations compensateurs ; Plus la taille des cations compensateurs est faible et moins électropositive, plus la propriété de gonflement est importante. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $K^+ < Fe^{2+} < Ca^{2+} < Na^+ < Li^+$.
- La localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets. Les feuillets à substitution octaédrique, ont une charge inférieure à celle de substitution tétraédrique, causé par l'effet d'écran de la couche tétraédrique, c'est le cas des smectites. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, et l'eau peut facilement s'insérer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau.

On peut bien constater que la propriété de gonflement est en lien direct avec la capacité d'échange cationique, et donc il ne doit pas être nulle. Une valeur élevée de la capacité d'échange cationique implique une force d'attraction électrostatique forte, ce qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement (Lertwimolnun, 2006).

La surface spécifique des grandes familles d'argiles est présentée dans le tableau 5. Notant que la surface interne corresponde à l'espace interfoliaire, et que la surface externe est la surface comprise entre les particules argileuses.

Tableau 5 : Surfaces spécifiques des grandes familles d'argiles (El Hachmi, 2013)

| Familles | Surface interne (m ² /g) | Surface externe (m ² /g) | Surface totale (m ² /g) |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Kaolinite | 0 | 10 – 30 | 10 – 30 |
| Illite | 20 - 55 | 80 – 120 | 100 - 175 |
| Smectites | 600 – 700 | 80 | 700 – 800 |
| Vermiculite | 700 | 40 – 70 | 760 |
| Chlorite | - | 100 - 175 | 100 - 175 |

Nous remarquons que la surface externe est presque la même, et dont la surface spécifique dépende de la distance interfoliaire qui est plus importantes pour les argiles ayant la propriété de gonflement.

La montmorillonite qui appartient à la classe des smectites présente la surface spécifique la plus importante et une force électrostatique assez faible (substitution octaédrique), rendant la modification par échange cationique facile, d'où le choix de ce type d'argile pour l'élaboration des nanocomposites PP/argile.

I.3. Nanocomposites Polymère/Argile

L'argile est un matériau hydrophile, alors que la matrice polymère est hydrophobe ce qui rend la dispersion de l'argile dans cette dernière impossible, d'où l'importance de la modification chimique de l'un des constituants. De même, le but de la modification du polypropylène est de rendre ce dernier hydrophile en utilisant un agent compatibilisant qui jouera le rôle d'intermédiaire entre le PP et l'argile, et donc favoriser une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice organique.

I.3.1. Modification de l'argile

L'objectif de la modification est de rendre l'argile organophile, et en même temps de permettre l'insertion des chaînes polymériques à l'intérieur des galeries formées par les feuillets. Le choix des molécules qui vont jouer le rôle des modifiants et la technique de modification dépendent généralement des propriétés ciblées (Le Pluart, 2002). Ces différents traitements de surface seront utiles pour des applications différentes, variant en fonction du couplage avec la matrice et en fonction de la dispersion de la charge, et les propriétés résultantes (stabilité thermique, les propriétés mécaniques et barrières) des nanocomposites finaux (Risite, 2015). Parmi les méthodes les plus utilisées pour la modification de l'argile, le greffage des substances tel que les organosilanes dont les argiles. Le greffage des organosilanes sur les

argiles, permet la création des liaisons covalentes entre les feuillets d'argiles et les organosilanes. Les silanes deviennent des silanols après hydrolyse, qui peuvent réagir avec les groupements hydroxyle situant sur les bords des feuillets de l'argile pour former des liaisons siloxane par condensation (Risite, 2015) (Leu, et al., 2002).

Généralement, la modification de l'argile par le silane est réalisée en présence d'un solvant. En effet, les solutions aqueuses ou organiques choisies est fonction de l'organosilane et la charge à modifier. Ces solvants permettent de rendre accessibles les sites de greffage (les groupements hydroxyles) (Risite, 2015).

Selon les méthodes de modification et les types de solvants utilisés, un taux de greffage et des structures différentes peuvent être obtenus. Shanmugaraj, et al. (Shanmugaraj, et al., 2006) ont modifié l'argile par greffage de 3-aminopropyl-triéthoxysilane (APTES) en utilisant différents solvants de différentes tensions de surfaces tels que de l'eau, du toluène, de l'éthylène glycol et du tétrahydrofurane. Les résultats ont montré que le taux de silane greffé augmente en fonction de l'énergie de surface du solvant, et la distance interfoliaire est influencée par les composants polaire et dispersive de l'énergie de surface. Shen, et al. (Shen, et al., 2007) ont étudié la modification de l'argile par 2 types de silane en solution (éthanol/eau) ou en voie vapeur montrent que, d'une part, la configuration des silanes utilisés a un effet important sur la distance interfoliaire ; et d'autre part, les produits obtenus par voie vapeur ont de plus large espace interfoliaire que ceux produits en solution à cause des différents taux de silane hydrolysé (Risite, 2015). La figure 9 montre l'intercalation de silane dans l'espace interfoliaire de l'argile.

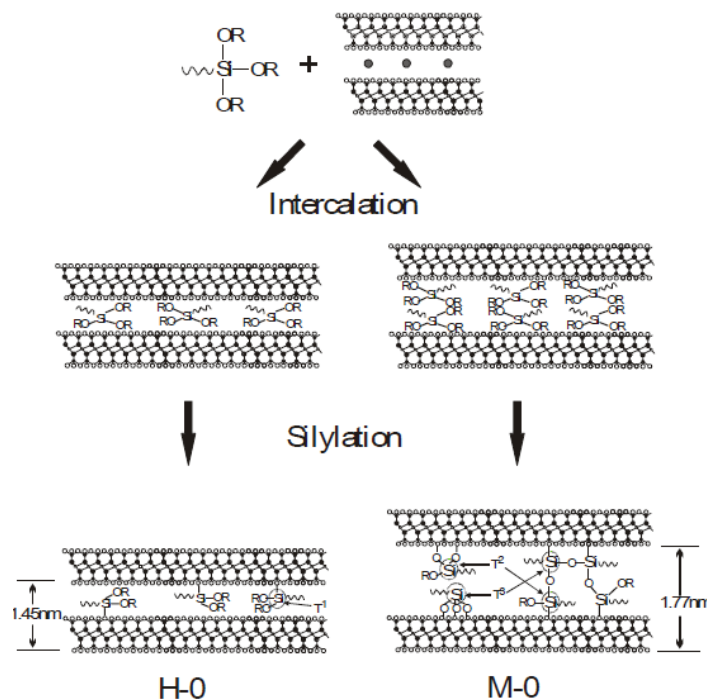


Figure 9 : Intercalation de l'APTES dans l'espace interfoliaire (Hongping, et al., 2005)

Resite, et al., (Risite, et al., 2016) ont modifié l'argile par APTES en utilisant deux solvants différents : l'eau et un mélange eau-éthanol. En effet, ils ont remarqué que l'utilisation de l'eau comme solvant ne change pas beaucoup la distance interfoliaire, par contre en utilisant le mélange eau-éthanol, la distance d_{001} passe de 1,23 nm à 2,10 nm. La non intercalation de l'APTES à l'intérieur des feuillets d'argiles lorsque la réaction est effectuée dans l'eau est due à la réaction chimique entre l'eau et l'APTES par hydrolyse et condensation ce qui conduit à la consommation des groupements réactifs de l'APTES. Or, l'eau réagit avec l'APTES, qui peut se polymériser en dehors des galeries d'argile comme illustre la figure 10 :

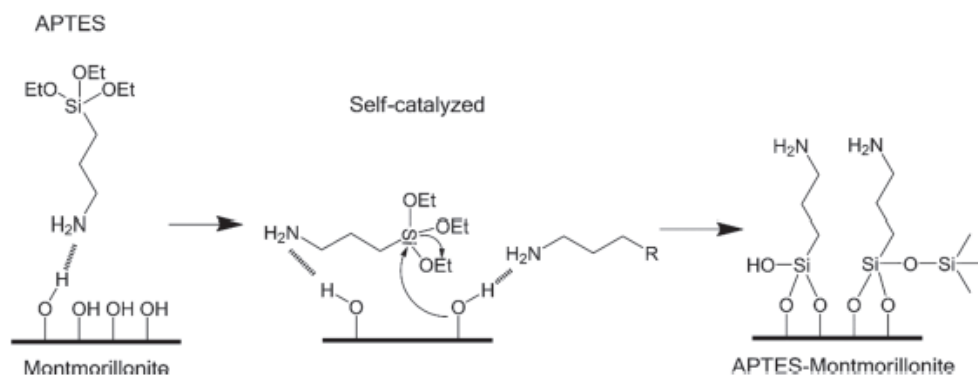


Figure 10 : Illustration schématique de la polymérisation de l'APTES dans l'eau ($R = NH_2-(CH_2)_3-$) (Risite, 2015) (Risite, et al., 2016)

1.3.2. Modification du polypropylène

La modification de l'argile est insuffisante pour créer une interaction favorable entre argile-polymère, car le polymère de notre étude présente une faible polarité et l'ajout d'un agent de compatibilisant permet de le rendre plus polaire et donc, la création d'un continuum d'intercalation entre le polymère et l'argile. Les polyoléfines sont sensibles à l'addition radicalaire, ce qui permet de développer des nouveaux polymères oléfines (Martinez, et al., 1994). L'utilisation d'un agent compatibilisant favorise la dispersion de l'argile dans la matrice (Risite, 2015), et permet la modification de la surface du PP qui sera utilisé comme une matrice composite, ainsi que l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites obtenus (Martinez, et al., 1994) (Sathe, et al., 1994) (Carcia-Martinez, et al., 1998). La réaction globale du greffage de l'anhydride maléique dans le PP est présentée dans la figure 11 :

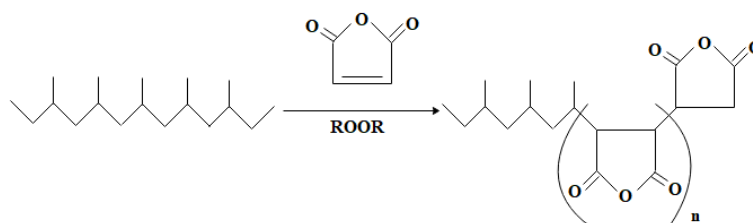


Figure 11 : Mécanisme de greffage de MA sur PP

I.3.3. Mise en œuvre

Il existe plusieurs techniques qui permettent d'exfolier les silicates en feuillets et de les disperser dans la matrice thermoplastique. Les nanocomposites PP/argile peuvent être élaborés selon les trois procédés telles que la polymérisation in situ, l'utilisation des solvants ou le mélange à l'état fondu. Mais c'est la préparation par voie fondue est la plus couramment employée du fait que celle-ci revêt un intérêt plus particulièrement au niveau industriel, en raison de la facilité d'intégration dans les procédés de mise en forme classiques des thermoplastiques.

Polymérisation in situ

La polymérisation in situ consiste en l'introduction de l'argile organophile dans un monomère liquide ou en solution. Le monomère diffuse dans l'espace interfoliaire, les chaînes polymériques se forment alors dans ce dernier, d'où le gonflement de l'argile et l'augmentation de la distance interfoliaire et une exfoliation à la fin de la polymérisation. Généralement, dans cette technique, la chaleur ou un initiateur sont utilisées pour l'amorçage de la réaction de polymérisation.

Dans la littérature, Plusieurs travaux sont effectuées en utilisant cette méthode pour l'élaboration de nanocomposites polypropylène/argile (Wang & Wilkie, 2002) (Hwu & Jiang, 2005) (Sun & Garcé, 2002) (Baniyadi & Ramazani S.A. . Nikkhah, 2010).

L'avantage du processus de polymérisation in situ peut être que le monomère est inséré dans l'espace de la galerie de l'argile où il subit une polymérisation, donnant des composites d'argile polymère intercalés ou exfoliés (Wang & Wilkie, 2002).

Utilisation des solvants

Le principe de cette technique est basé sur l'utilisation d'un solvant dans lequel l'argile et le polymère sont solubles est utilisé. Or, l'argile est premièrement dispersée dans le solvant afin d'assurer son gonflement, le polymère est ensuite ajouté et ce dernier s'intercale dans la distance interfoliaire. Finalement, une évaporation du solvant aura lieu.

Les polymères et les solvants doivent être hydrophiles pour s'insérer directement entre les feuillets de l'argile et former un composite intercalé ou exfolié. Pour la majorité des polymères, en raison de leur caractère hydrophobe, l'argile doit être modifiée avec un surfactant afin de rendre l'espace de la galerie suffisamment hydrophobe pour lui permettre d'interagir avec le polymère. Une autre possibilité est d'utiliser un tensioactif, ce qui améliorerait la compatibilité entre le polymère modifiée et l'argile.

L'élaboration des nanocomposites dépendent des forces de cisaillement pour conduire le polymère entre les feuillets d'argile et il est susceptible d'être plus difficile d'insérer le polymère que le monomère (Wang & Wilkie, 2002).

Mélange à l'état fondu

Le troisième procédé qui sera utilisé pour l'élaboration de notre nanocomposites est le mélange à l'état fondu ; Ce procédé consiste à porter à l'état fondu un mélange polypropylène/argile au-dessus du point de ramollissement ou de fusion du polypropylène. Cette méthode nécessite, soit la modification organophile de l'argile qui est basée sur la modification des surfaces pour les rendre compatibles avec le polymère et éventuellement élargir les galeries interfoliaires de l'argile, afin de faciliter la pénétration des chaînes polymériques, soit la modification de la surface du polymère et le rendre hydrophile.

A l'état fondu, les chaînes des polymères ont la possibilité de diffuser dans les galeries interfoliaires de l'argile (Risite, 2015). La préparation se fait grâce à la diffusion des chaînes macromoléculaires dans l'espace entre les feuillets et par un procédé de mélange classique, comme par exemple l'extrusion bivis.

Cette technique est la plus couramment employée du fait que celle-ci revêt un intérêt plus particulièrement au niveau industriel, en raison de la facilité d'intégration dans les procédés de mise en forme classiques des thermoplastiques (Risite, 2015).

I.3.4. Morphologie et structure des nanocomposites

La formation d'un nanocomposite implique la rupture et la dispersion des agglomérats, suivies par une intercalation du monomère ou polymère dans l'espace interlamellaire de l'argile (Bellayer, 2005). Généralement, la structure finale des nanocomposites dépend de la méthode d'élaboration, la nature de l'argile et la matrice polymère (Risite, 2015). Les feuillets d'argile (ou nano-couches) dans les mélanges de polymère/argile apparaissent généralement sous trois structures : exfoliée, intercalée ou immiscible (ou microcomposite) (Ennajih, 2014).

Lorsque le polymère ne peut intercaler dans les feuillets de l'argile, un composite biphasique est obtenu, ce qui donne une structure dans laquelle les feuillets d'argile ne sont pas gonflés par le polymère et se présente sous forme d'amas ou d'agglomérats dans la matrice (Risite, 2015). Ce type garde les mêmes propriétés des nanocomposites conventionnels.

La structure intercalée est une structure dans laquelle le polymère s'infiltré entre les feuillets d'argile, ce qui provoque l'augmentation de la structure interfoliaire, avec préservation de l'empilement régulière ordonnée de l'argile.

Finalement, la structure exfoliée est la plus souhaitable, car elle présente des propriétés très intéressantes. Or, les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés de façon

homogène, autrement, l'empilement régulier disparaît et donc, la structure ne présente aucun ordre à l'échelle locale. La distance de séparation entre les différents feuillets exfoliés dépend de la concentration d'argile à l'intérieur du polymère et donc cette distance peut être régulière ou variable (Bellayer, 2005). Alexandre et Dubois considèrent que la distance minimale entre les feuillets d'argile doit être au moins 8 nm.

La figure 12 illustre les différentes structures possibles des nanocomposites polymère/argile.

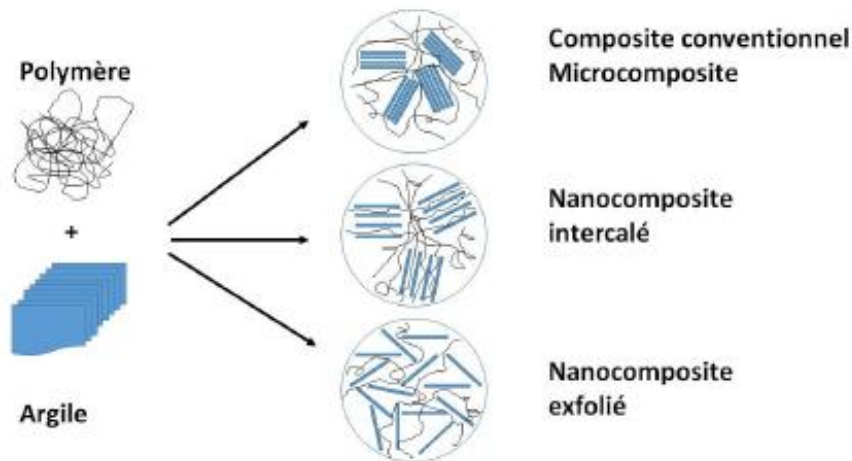


Figure 12 : les différentes structures des nanocomposites argile/polymère (Risite, 2015)

I.3.5. Propriétés des nanocomposites PP/Argile

Dans cette partie, nous traitons les facteurs et principes qui assurent le changement ou l'amélioration des propriétés des nanocomposites. Cependant, nous ne parlerons que des nanocomposites thermoplastiques argiles.

I.3.5.1. Propriétés mécaniques

Dans plusieurs secteurs industriels (automobile, emballage...), les propriétés les plus recherchés dans les nanocomposites à base de polymères et d'argiles sont la rigidité, la résistance et ténacité, et vient après la durabilité (Advani & G., 2007).

Dans la littérature, plusieurs recherches ont été effectuées pour étudier les différents paramètres qui influencent les propriétés mécaniques des nanocomposite matrice thermoplastique/argile. En général, un taux de charge de 1% à 5% en argile permet l'amélioration du module de Young et la résistance en traction par rapport à la matrice, indépendamment de procédé de préparation, et ce pour un nanocomposite de structure exfoliée (Sinha Ray & Okamoto, 2003) (Advani & G., 2007) (Chen & Evans, 2006).

✓ Rigidité et résistance

Plusieurs travaux ont été effectués pour déterminer les paramètres qui influencent la rigidité et la résistance d'un matériau. Le facteur de forme des argiles (Alexandre & Dubois, 2000) (Kojima, 1993) ainsi que son exfoliation dans le polymère (Kojima, 1993) (Noh & Lee,

1999) qui dépend de la masse moléculaire du surfactant utilisé pour la modification de l'argile (Fornes, et al., 2004) et de la masse moléculaire de la matrice (Fornes, et al., 2001) sont les principaux paramètres qui influencent la rigidité et la résistance d'un nanocomposite. Les conditions de mise en œuvre et le procédé de préparation peuvent aussi avoir une influence sur la dispersion de l'argile et donc sur les propriétés finales du produit fini (Akbari, 2012).

Suin, et al (Suin & Khatua, 2012) ont montré qu'à une certaine fraction massique de l'argile, les nanocomposites élaborés à l'état fondu présentent des modules et des résistances à la traction plus élevés que ceux élaborés en solution, résultant de la bonne dispersion des argiles dans la matrice.

✓ **Comportement à la rupture**

L'amélioration du module élastique et la résistance à la traction ne signifie pas toujours l'amélioration en comportement à la rupture (Paul & Robeson, 2008). Cela est vrai lorsque l'argile est bien exfoliée dans la matrice, ce qui permet une meilleure mobilité des chaînes malgré la présence des charges rigides. Or, pour les matériaux polymères tels que les polyoléfinés et les polyamides, la ténacité vient de la déformation plastique. Pour les polymères semi-cristallins non-renforcés comme le PP, différents modèles généralisés pour les déformations plastiques sont proposés à partir des tests en traction unidirectionnel (Advani & G., 2007). La déformation des nanocomposites à matrices thermoplastiques est majoritairement par cavitation. Cependant, en présence d'agrégats, le glissement des feuillets d'argile limite les transferts de charge et favorise l'apparition de cavités critiques (Dupuis, et al., 2010).

D'autres études ont montré une augmentation de l'allongement à la rupture de nanocomposites polymères/argiles lorsque l'argile a été intercalée. En effet, une étude (Zerda & Lesser, 2001) a montré que l'amélioration de ténacité est due au décollement et à la mixtion des particules d'argiles lors des essais, mais la conséquence négative est que le module élastique de nanocomposite est dépendant de l'exfoliation. Ainsi les larges agrégats des argiles peuvent servir comme concentrateurs des contraintes qui permettent de casser prématurément la liaison (Risite, 2015).

I.3.5.2. Stabilité thermique

L'addition de l'argile dans la matrice polymère, permet dans la majorité des cas d'améliorer les propriétés thermiques d'un matériau (Risite, 2015), ce qui implique que les nanocomposites polymère/argile sont thermiquement plus stables que le polymère pur. Cette stabilité est généralement quantifiée en mesurant la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température, afin de déterminer sa température de dégradation. L'argile assure donc, un

transport thermique et massique qui permet de protéger le polymère de feu et rendent les produits dégradés lors de la décomposition difficile à se volatiliser (Advani & G., 2007).

La présence de l'argile dans la structure de nanocomposite et la nature des surfactants utilisés sont les responsables majeurs de différence dans la stabilité thermique. Effet, les feuillets d'argile possède des propriétés barrière importantes à la chaleur et assiste à la formation de charbon après la dégradation thermique.

La dégradation thermique s'énonce comme suit, l'argile déplace la température de dégradation à une autre supérieure et après, sous l'effet de barrière de chaleur conduit à une stabilité thermique inverse. Par conséquent, les couches d'empilement de silicate peuvent gêner la chaleur accumulée qui peut être utilisée comme source d'accélération de processus de décomposition. Ce comportement est plus important dans le cas de nanocomposites exfoliés (Vaia, et al., 1993) (Liu & K. & Yan, 2004) (Gilman, 1999) (Giannelis, 1998) (Risite, 2015). Les structures exfoliée/intercalée des nanocomposites s'écroulent lors de la combustion, ainsi la formation d'une enveloppe isolante bien ordonnée, empêche la diffusion des substances volatiles. Par conséquent, la chaleur dégagée lors de la combustion est réduite, et l'ignifugation des matériaux composites est améliorée (Gilman, 1999) (Giannelis, 1998) (Risite, 2015).

I.3.5.3. Autres propriétés

L'addition de l'argile comme charge permet l'amélioration d'autres propriétés du polymère et ouvrir d'autres champs d'applications, telles que :

- Amélioration des propriétés rhéologiques (Risite, et al., 2016) ;
- L'abaissement de perméabilité au gaz est le résultat du facteur de forme élevé des feuillets d'argiles (Giannelis, 1998) ;
- La conservation de la transparence optique des nanocomposites du fait que les tailles des nanocharges sont inférieures à la longueur d'onde de diffusion de la lumière (Strawhecker & Manias, 2000) ;
- La réduction de l'inflammabilité ;
- Augmentation de la conductivité ionique ;

Chapitre II :

Présentation des matériaux et techniques expérimentales

II.1. Présentation des matériaux

II.1.1. Argiles

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types d'argiles ; une argile naturelle Marocaine de la région de Fès et une argile commerciale de type montmorillonite Cloisite Na⁺ (CNa).

II.1.1.1. Argile marocaine

L'argile Marocaine utilisée dans cette étude est prélevée de Ben Jellik, situé dans la région orientale de Fès (direction de Taza) situées à la latitude de 34.038998° nord et à la longitude de -4.949042 ouest à une distance de 8,2km de la gare de Fès (Figure 13), sa couleur est grise (Figure 14).



Figure 13 : Situation géographique de Ben Jellik

D'après Zaitan, et al. (Zaitan, et al., 2016) qui ont récupérés des échantillons bruts de cette région, la silice, l'alumine et le calcium sont les principaux constituants de ses argiles comme le montre le tableau 6 :

Tableau 6 : Pourcentage des éléments majeurs des argiles de Fès (MVS : Matière Volatile en Suspension) (Zaitan, et al., 2016)

| SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | K ₂ O | Na ₂ O | TiO ₂ | MVS |
|------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|------------------|-------------------|------------------|-------|
| 41,28 | 14,23 | 12,29 | 4,13 | 2,80 | 0,64 | 1,74 | 1,03 | 0,63 | 21,23 |



Figure 14 : Les argiles de Fès

Le tableau inique que l'argile de Fès est composée de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO et Fe_2O_3 , avec un rapport de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 3,4, et la présence de traces des oxydes tel que MgO , K_2O , Na_2O et TiO_2 .

II.1.1.2. Montmorillonite Cloisite Na+

La deuxième argile utilisée dans le présent travail est l'argile CNa, qui est une montmorillonite sodique appartenant au groupe des smectites de la famille des phyllosilicates. Comme indique son nom, le principal cation compensateurs est le sodium. Le tableau suivant (tableau 7) présente les caractéristiques de cette argile :

Tableau 7 : Caractéristiques de CNa (Risite, 2015)

| Densité (g/cm^3) | d_{001} (Å) | Humidité |
|------------------------------------|---------------|----------|
| 2,86 | 11,7 | <2 |

II.1.2. Polymère

Le PP utilisé dans cette étude est un PP homopolymère, fourni par la société « TASNEE ». Il est commercialisé sous la référence PP-H4120. Le tableau suivant présente les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur.

Tableau 8 : Les caractéristiques physiques du PP

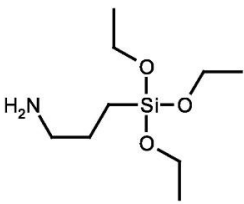
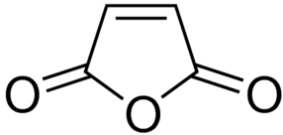
| Propriétés générales | Unité | Valeur | ISO |
|------------------------------------|------------------------|--------|-------------|
| Indice de fluidité (230°C/2.16 kg) | g/10min | 12 | ISO 1133 |
| Densité | g/cm^3 | 0.9 | ISO 1183 |
| Contrainte à seuil | MPa | 1400 | ISO 178 |
| Déformation à seuil | % | 10 | ISO 527-2 |
| Module de traction | MPa | 33 | ISO 527-2 |
| Module de flexion (2.0 mm/min) | MPa | 1400 | ISO 178 |
| Température de fusion | °C | 163 | ISO 11357-3 |

II.1.3. Agents de couplage

Dans cette étude, nous avons utilisé deux types d'agents de couplage ; l'anhydride maléique qui sert à augmenter la polarité du polymère pour permettre la comptabilisation et ensuite lier le polymère et l'argile par une liaison hydrogène. Par contre avec les silanes, des éventuelles liaisons covalentes peuvent être établies (Risite, 2015).

L'anhydride maléique et l'APTES utilisés dans notre travail sont fournis par la société Sigma Aldrich. Le tableau 9 présente ses formules chimiques ainsi que ses caractéristiques :

Tableau 9 : Structure et caractéristiques de l'APTES et MA

| Agent de couplage | APTES | MA |
|--------------------------------------|--|---|
| Formule | $C_9H_{23}NO_3Si$ | $C_4H_2O_3$ |
| Structure chimique |  |  |
| Densité (g/cm³) | 0,949 | - |
| Masse moléculaire (g/mol) | 221,37 | 98,06 |
| Température d'ébullition (°C) | 213-216 | 200 |

II.1.4. Produits chimiques

Les différents produits chimiques qui ont été utilisés au cours de cette étude sont :

- Chloroforme ;
- Peroxyde de dicumyl (DCP) : fourni par la société Sigma Aldrich ;
- Acide chlorhydrique (HCl) : fourni par la société Sigma Aldrich ;
- Chlorure de sodium (NaCl) : fourni par la société Sigma Aldrich ;
- Carbonate de potassium (K₂CO₃) : fourni par la société Sigma Aldrich.

II.2. Préparation de l'argile naturelle Marocaine

II.2.1. Concassage, séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subi un concassage des roches en morceaux par mortier, puis un séchage dans l'étuve pendant 24h à 60 °C et finalement un broyage en particules fines.

II.2.2. Décarbonatation du minerai

Le but de ce traitement est de dissoudre les carbonates, les oxydes et les hydroxydes qui relient les cristaux argileux entre eux. Bauer-Plaindoux & Tessier (1998) a montré que selon le degré de consolidation du matériau, l'argile est plus ou moins libre, c'est-à-dire que la phase

carbonatée peut empêcher l'argile d'exprimer pleinement ses propriétés (Bauer-Plaindoux & Tessier, 1998).

50g d'échantillon broyé est mélangé avec 100ml d'eau distillée dans un bêcher de 1L, que l'on place sur un agitateur magnétique. On ajoute par la suite l'acide chloridrique 10% tout en agitant pour que la concentration locale ne soit pas trop élevée.



En présence de carbonates, ces derniers jouent le rôle de tampon, et donc la diminution du pH est très faible. Lorsqu'il n'y a plus d'effervescence, on contrôle au papier pH qu'il y a excès de l'acide ce qui signifie l'élimination des carbonates et que la réaction est totale. Il faut toujours garder le pH supérieur à 3,5 pour éviter l'attaque de l'argile par l'acide. Si c'est le cas, de l'eau distillée est ajoutée pour diluer la solution. Le mélange est ensuite filtré et séché à l'étuve à 60 °C pendant 24h.

II.2.3. Dispersion et sédimentation

L'échange des ions saturant le sol pur se fait par digestion de l'échantillon dans une solution de NaCl. Dans un bêcher de 1 L, on verse 50g d'argile et 200 ml de la solution de NaCl 0,1M. On laisse décanter une nuit, on siphonne le surnageant et on filtre. Par la suite, on transfère le culot de l'argile dans un bêcher, on ajoute 200 ml d'eau distillée et Na₂CO₃ 0,02 M jusqu'à ce que le pH soit voisin de 9. La dispersion de l'argile est achevée par agitation mécanique pendant 4 heures.

II.3. Modification des argiles par APTES

La modification de l'argile de Fès et de la montmorillonite CNa, a été effectuée par le greffage de 3-aminopropyltriéthoxysilane sur les groupements hydroxyles de ces dernières, par hydrolyse, condensation et par intercalation du silane.

L'APTES possède une chaîne carbonée courte, avec une fonction amine capable de réagir avec des groupements bien spécifiques tel que l'anhydride maléique présent dans le PP-g-MA, ce qui va permettre de créer une interaction favorable entre ce dernier et l'argile (Risite, 2015). Pour modifier l'argile naturelle, 10 g de cette dernière est dispersé dans 40 ml d'eau distillée sous agitation mécanique pendant 1h. Ensuite, 360 ml de l'éthanol ont été versés dans la suspension d'argile, ce qui permet de obtenir un mélange éthanol/eau (90/10). Finalement, après 30 min, 4g de l'APTES sont ajoutés (Figure 15).

Pour la modification de montmorillonite CNa, 10g d'argile est dispersée dans 60 ml d'eau pendant 1h sous agitation magnétique. Ensuite, 270 ml d'éthanol sont ajoutés. Après 30min, 4g d'APTES sont versés dans le mélange.

Les argiles ont été séparées après 3h, en utilisant la filtration sous vide (un rinçage est effectué par l'éthanol pour éliminer les silanes en excès). Les échantillons sont par la suite séchés à 60 °C pendant 24h.



Figure 15 : Protocole de modification de l'argile naturelle Marocaine

Les notations utilisées pour la définition de différentes argiles sont : AFNM pour les argiles de Fès non modifiées ; AFM pour les argiles de Fès modifiées par APTES ; CNANM pour la Cloisite non modifiée ; CNAM pour la Cloisite modifiée par l'APTES.

II.4. Modification de PP par l'anhydride maléique

0,25 g d'anhydride maléique (0,5 % en masse de PP) ont été mélangés avec 0,05g de DCP (0,1 % en masse de PP) dans une solution de chloroforme. Le mélange est pipeté sur 50g de polypropylène granulé, et l'ensemble est séché pendant 20 min, avant de l'introduire dans le mélangeur pour évaporer le chloroforme.

La réaction de greffage a été accomplie avec l'extrudeuse bi-vis de marque Haake Rheomex PTW OS avec un diamètre de vis de 16 mm (Figure 16), elle comporte 10 zones de chauffage, dont la température peut être indépendamment fixée. Les conditions expérimentales sont les suivantes : Température de régulation $T = 190\text{ °C}$ dans toutes les zones, vitesse de rotation des vis a été fixée $N = 40\text{ rpm}$. Les produits obtenus sont notés PP-g-MA.



Figure 16 : Extrudeuse de type Haake Rheomex PTW 16 OS

II.5. Mise en œuvre des nanocomposites PP/argile

Les nanocomposites ont été élaborés en utilisant l'extrudeuse de type Haake Rheomex PTW 16 OS. Avant de commencer, le polypropylène ainsi que le PP-g-MA ont été séchés dans un four pendant une nuit à 60 °C pour enlever toute trace d'humidité et donc avoir des matériaux secs. Les argiles, PP et PP-g-MA ont été prémélangés avant introduction dans l'extrudeuse pour obtenir des mélanges homogènes. Les températures des 10 zones des vis d'extrusion ont été maintenues à 200 °C avec une vitesse des vis de 40 rpm.

La composition de PP/PP-g-MA a été fixée à 80% pour PP et 20% pour PP-g-MA dans tous les mélanges et les fractions massiques des argiles sont respectivement 1%, 3% et 5%. La notation utilisée pour la définition de chaque nanocomposite est :

- PP/PP-g-MA/AFNM suivie de pourcentage de l'argile de Fès non modifiée ;
- PP/PP-g-MA/AFM suivie de pourcentage de l'argile de Fès modifiée par APTES ;
- PP/PP-g-MA/CNANM suivie de pourcentage de la Cloisite non modifiée ;
- PP/PP-g-MA/CNAM suivie de pourcentage de la Cloisite modifiée par l'APTES.

Après l'extrusion, les échantillons ont été découpés, pour faciliter la mise en œuvre des éprouvettes pour les essais mécaniques et les films pour Infrarouge à Transmission de Fourier (IRTF).

II.6. Mise en forme des échantillons d'analyse

Les échantillons issus de l'extrusion ont été préparés à l'aide d'une presse chauffante de type « Carver » (figure 17), qui présente des plateaux régulés en température.



Figure 17 : Presse chauffante de marque "Carver"

Pour préparer les éprouvettes pour les tests mécaniques, les granules sont introduits dans la moule de manière à avoir des éprouvettes bien homogènes à la fin de la presse. L'ensemble est placé entre deux plaques téflonisés, puis introduits dans la presse au contact des plateaux. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau suivant (tableau 10) :

Tableau 10 : Conditions de presse chauffante pour la préparation des éprouvettes

| Segments | Force (T) | Température (°C) | Durée (min) |
|----------|-----------|------------------|-------------|
| 1 | 0,5 | 195 | 3 |
| 2 | 1 | 200 | 2 |
| 3 | 7 | 200 | 3 |

Concernant les films, 1 g des granules est introduite entre deux plaques téflonisés, puis introduites dans la presse. Les conditions expérimentales sont les suivantes (tableau 11) :

Tableau 11 : Conditions de presse chauffante pour l'élaboration des films

| | Force (T) | Température (°C) | Durée (min) |
|---|-----------|------------------|-------------|
| 1 | 0,5 | 195 | 3 |
| 2 | 5 | 200 | 2 |

Une fois la compression des échantillons est terminée, les éprouvettes et les films sont refroidis à l'air jusqu'à la température ambiante.

II.7. Méthodes de caractérisation et techniques d'analyse

II.7.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, IR-TF

Les analyses Infrarouges à Transformée de Fourier (IR-TF) permettent la détermination de la nature des liaisons chimiques présentes dans les matériaux. Le principe de cette analyse est basé sur l'excitation des vibrations moléculaires d'un échantillon par absorption du rayonnement dans le domaine infrarouge (2,5 à 50 μm) du spectre électromagnétique, de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . En effet, les liaisons chimiques se comportent comme un ressort et chaque liaison a une fréquence d'oscillation propre à elle (fréquence de résonance).

Lorsque la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées, la liaison entre en interaction avec l'onde magnétique et donc, elle vibre de la faite qu'elle absorbe de la radiation.

Il existe deux types de vibrations de liaison ; vibration d'élongation ou de valence qui est une vibration suivant l'axe de la liaison (symétrique ou asymétrique), et la vibration de déformation avec une vibration perpendiculaire à l'axe de liaison : rotation plane, cisaillement, balancement et torsion.

Dans cette étude, les analyses IR-TF ont été réalisées sur un appareil de type Nicol Is50 FT-IR fabriqué par Thermo Scientific (figure 18). Cet appareil est équipé de deux systèmes d'analyses ; en transmission et en réflexion. En effet, la transmission est une analyse quantitative car elle est proportionnelle à la concentration. L'objectif de cette technique est la détermination des groupements fonctionnels présents dans la surface des argiles (brutes et non modifiées), la caractérisation de la présence et le greffage des agents de couplage sur la surface des argiles et du PP et finalement, de suivre la formation des liaisons chimiques éventuellement créées au niveau des nanocomposites obtenus.



Figure 18 : Appareil infrarouge Nicol Is50 FT-IR

Toutes les analyses ont été effectuées à la température ambiante. Pour les nanocharges et leurs produits de base, les échantillons ont été utilisés sous forme de poudre et pour les nanocomposites polymères les échantillons ont été utilisés sous formes de films pressés.

II.7.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la distance interfoliaire, d'accéder à la structure cristalline et l'arrangement des atomes dans les réseaux, et donc de savoir la nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

La DRX consiste à envoyer un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ sur l'échantillon et de mesurer l'intensité diffracté afin d'estimer la distance entre les feuillets d'argile selon la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

Avec d , la distance inter-réticulaire des plans, θ est l'angle d'incidence du faisceau sur ses plans et n , l'ordre de diffraction. L'objectif de cette analyse, est de mettre en évidence l'état

d'intercalation des argiles en agglomérats ou en état dispersé dans la matrice. Elle permet aussi de suivre l'évolution de la phase cristalline des nanocomposites préparés.

Les analyses DRX ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre X'Pert PRO Philips (Philips Japan, Ltd, Japan), en utilisant la raie Cu-K α de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. La source de rayons-X est un tube céramique muni d'une anode de cuivre et alimentée par un courant de 40 kV et une intensité de 30 mA. Le pas d'enregistrement est 0.1° chaque secondes pour un angle d'incidence 2θ varie entre $2,5$ et 60° .

II.7.3. Analyse Thermique Gravimétrique (ATG)

L'ATG est une méthode d'analyse thermique qui permet de quantifier la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou de temps, à un intervalle de température contrôlée et atmosphère contrôlées. Dans notre travail, l'ATG a pour objectif de déterminer la composition et la stabilité thermique des argiles et les PP, ainsi que PP-g-MA, d'étudier leurs décompositions et oxydations, d'évaluer le taux de greffage du silane sur l'argile et finalement, d'évaluer la stabilité thermique des nanocomposites préparés, dont le but est d'étudier l'influence de la modification des argiles et le taux de changement des nanocharges sur la dégradation thermique des matrices organiques.

L'appareillage utilisé est TGA Q500 Instrument TA (Figure 19). Les essais ont été réalisés à température ambiante sous air entre $20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sur les différents nanocomposites préparés.

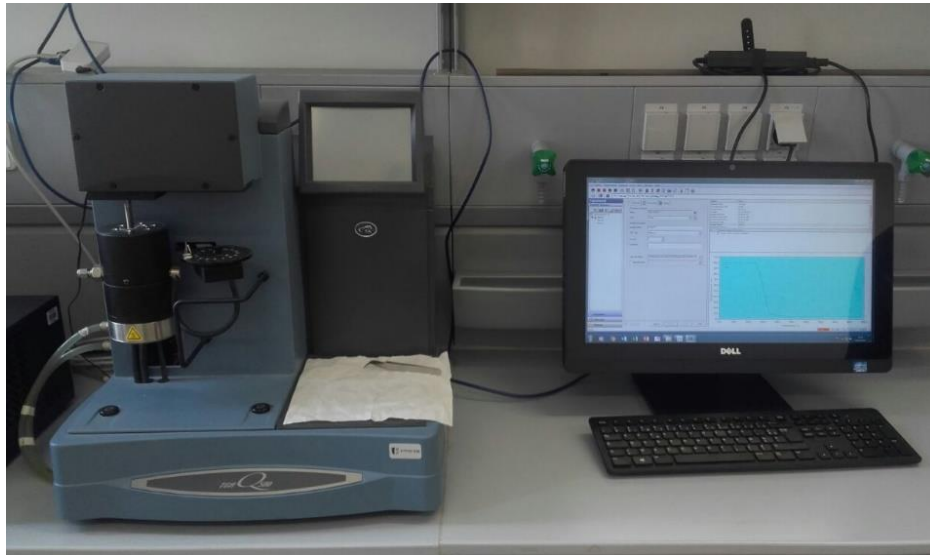


Figure 19 : Appareil TGA Q500 Instrument TA

Dans notre travail, l'ATG a pour objectif de déterminer la composition et la stabilité thermique des argiles et les PP, ainsi que PP-g-Ma, d'étudier leurs décompositions et oxydations, d'évaluer le taux de greffage du silane sur l'argile et finalement, d'évaluer la

stabilité thermique des nanocomposites préparés, dont le but est d'étudier l'influence de la modification des argiles et le taux de changement des nanocharges sur la dégradation thermique des matrices organiques.

II.7.4. Essais mécaniques

Parmi l'ensemble des essais mécaniques, l'essai de la traction est le plus utilisé pour déterminer l'aptitude d'un matériau à résister aux contraintes extérieures, afin de prévoir le comportement réel du matériau dans les conditions d'utilisation.

L'expérience consiste à soumettre les éprouvettes de chaque échantillon présentant une longueur (l_0) et une épaisseur bien déterminée initialement, à une contrainte uniaxiale selon l'axe z, de vitesse constante et à enregistrer la variation de l'allongement (Figure 20).

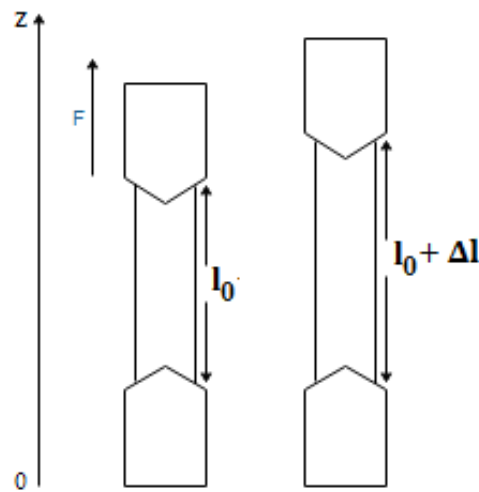


Figure 20 : Schéma explicatif des tests de traction

Les équations suivantes permettent de calculer la contrainte de traction σ (en Pa), la déformation de traction ε (sans unité) et le module d'Young E (en Pa). Notant ici que les résultats sont enregistrés sous l'allongement (Δl) et la force appliquées (F).

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3)$$

$$E = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (4)$$

Avec $F(N)$: la charge maximale appliquée ;

$S_0 (m^2)$ la section de l'éprouvette ;

$E (Pa)$ la pente de la courbe contrainte déformation ;

Le banc de traction MTS Criterion model 45 (Figure 21), couplé avec le logiciel TW Elite a été utilisé pour effectuer les tests de résistance mécanique sur les éprouvettes de différentes

nanocomposites élaborés. Tous les tests ont été effectués à température ambiante à une vitesse d'étirage de 0,1 mm/s.

Ce test permettra de déterminer l'influence d'addition des nanocharges sur les propriétés de traction de la matrice PP vierge. Le module d'Young et l'allongement à la rupture ont été évalués en fonction du pourcentage massique des argiles dans toutes les séries de nanocomposites PP/argile.



Figure 21 : Appareil MTS Criterion model 45

Chapitre III:

NANOCOMPOSITES PP/ARGILE

III.1. Caractérisation des argiles modifiées

III.1.1. Diffraction des rayons X

Les spectres de DRX de Cloisite CNa, argile de Fès, CNa modifiée et l'argile de Fès modifiée sont présentés dans les figures 22 et 23. Le Cloisite CNa montre un pic à $2\theta = 7,05^\circ$, correspondant à une distance interfoliaire d_{001} de 1,25 nm. Après modification, la distance interlamellaire augmente jusqu'à 1,94 nm, soit un espacement d'environ 55%. La modification de l'argile de Fès pur par APTES n'a pas changé beaucoup la distance interfoliaire de l'argile. En effet, l'argile non modifiée montre un pic $2\theta = 8,7^\circ$, soit une distance interlamellaire de 1,02 nm. Après modification, le pic ne s'est pas déplacé significativement renseignant que l'intercalation n'a pas eu lieu. Probablement que l'argile n'a pas subi un gonflement par l'eau pour permettre à l'APTES de s'infiltrer à l'intérieur des galeries. Par-ailleurs, l'APTES peut se greffer à l'intérieur comme à l'extérieur des lamelles d'argile comme le montre la figure 24. La terminaison alkyle forme une liaison chimique avec la surface de l'argile, tandis que la terminaison $-NH_2$ reste libre. Le mécanisme de la réaction est montré dans la figure 24.

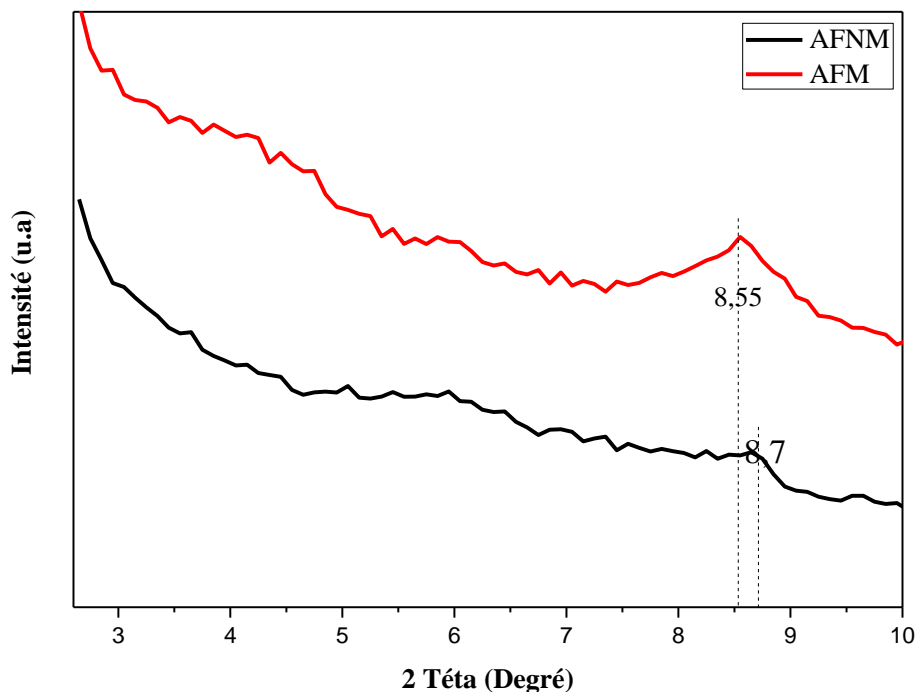


Figure 22 : DRX de l'argile de Fès brute et modifiée

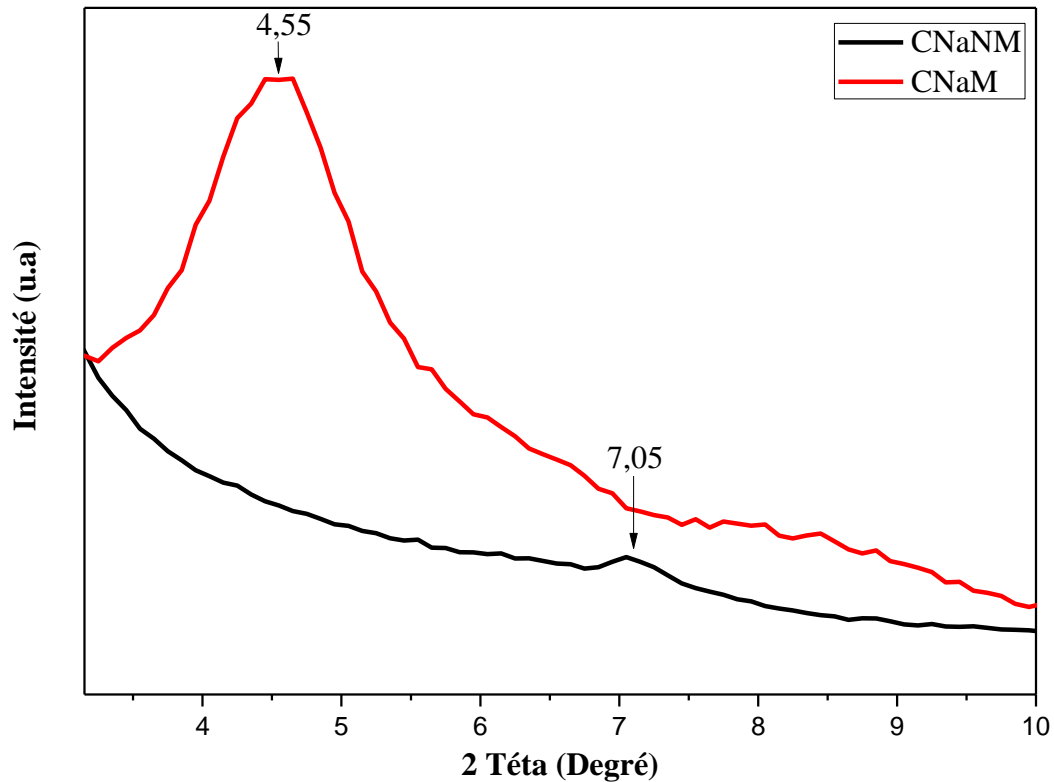


Figure 23 : Spectres de DRX de montmorillonite Cloisite Na (Pure et modifiée)

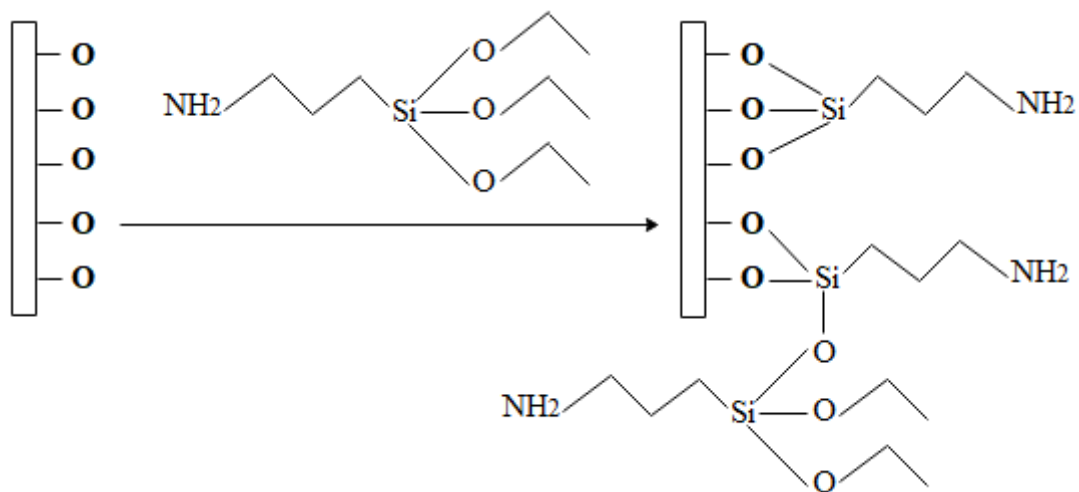


Figure 24 : Modification de l'argile par APTES

III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres Infra-Rouges des argiles de Fès, CNa et les argiles modifiées par APTES sont présentés dans la figure 25.

Nous notons sur les spectres des argiles modifiées et non modifiées la présence d'un pic intense à 985 cm^{-1} et d'une bande à 514 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation et de torsion des liaisons Si-O respectivement (Shanmugaraj, et al., 2006) (Benbayer, 2015). Les bandes

larges à 3450 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations d'élongation et de déformation de -OH de la molécule d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire des feuillets d'argiles (Shanmugaraj, et al., 2006) (Risite, 2015).

Les résultats obtenus mettant en évidence la présence de deux nouvelles bandes d'adsorption à 2931 cm^{-1} et à 2865 cm^{-1} pour les deux argiles modifiées par APTES, correspondante à des vibrations d'élongations asymétrique et symétrique des groupements $-\text{CH}_2$, ce qui indique la présence du silane dans les argiles (Risite, 2015) (Hongping, et al., 2005) (Shanmugaraj, et al., 2006).

La présence de nouveaux pics d'absorption à 1554 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , et 693 pour les deux argiles modifiées, correspondantes successivement à des vibrations de déformation de $-\text{NH}_2$ et $-\text{CH}_2$ et de déformation hors du plan de $-\text{CH}$ (Shanmugaraj, et al., 2006). Le pic qui se trouve à 1307 cm^{-1} est attribué à une vibration d'élongation du C-N (Kumar, et al., 2012). Le tableau 12 illustre un résumé des différentes bandes caractéristiques des argiles non modifiées et modifiées.

Tableau 12 : Attribution des bandes d'adsorption FTIR des argiles non modifiées et modifiées

| Nombre d'onde (cm^{-1}) | Attribution |
|--|--|
| 3622 | Vibrations d'élongation d'hydroxyde liée à l'aluminium et/ou de magnésium (Al(Mg)OH) ou Al(Al)OH) |
| 3450 | Vibrations d'élongation de OH de la molécule d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire des feuillets d'argiles. |
| 2933 | Vibrations d'élongations asymétrique des groupements $-\text{CH}_2$. |
| 2865 | Vibrations d'élongations symétrique des groupements $-\text{CH}_2$. |
| 1635 | Vibrations de déformation de OH de la molécule d'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire des feuillets d'argiles. |
| 1554 | Vibrations de déformation de $-\text{NH}_2$. |
| 1511 | Vibrations de déformation de $-\text{NH}$. |
| 1494 | Vibrations de déformation de $-\text{CH}_2$. |
| 1421 | Vibrations de déformation de Ca-O. |
| 985 | Vibrations d'élongation de Si-O. |
| 913 | Vibrations de déformation de Al-OH. |
| 797 | Vibrations de déformation de Mg-OH. |
| 693 | Déformation hors du plan de $-\text{CH}$. |
| 514 | Vibrations de déformation de Al-O-Si. |

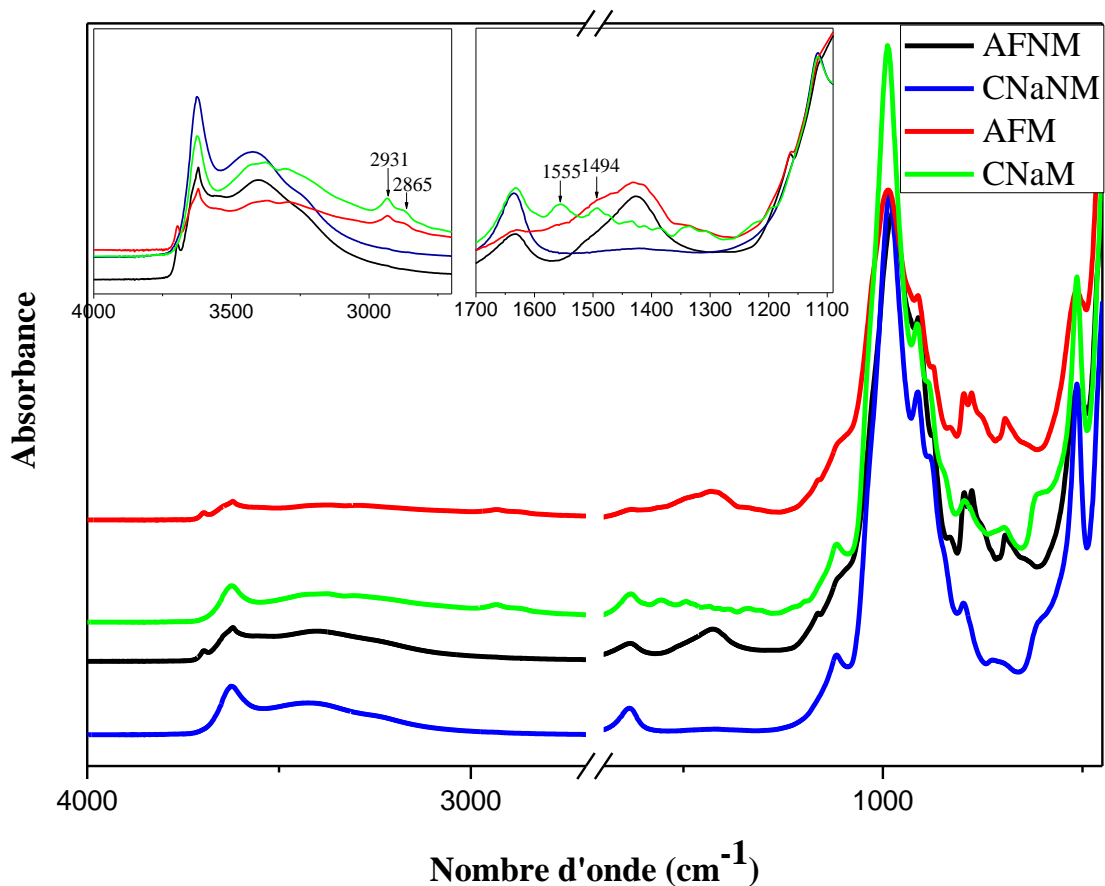


Figure 25 : Spectres infrarouges des argiles pur et modifiées

A partir des résultats obtenus par DRX et infrarouges, on peut conclure que l'APTÉS est présent dans les deux types d'argile. Dans le cas de l'argile marocaine, la majorité de l'APTÉS est localisée sur la surface alors que l'APTÉS se trouve sur la surface et à l'intérieur des galeries pour l'argile commerciale. Ceci sera donc exploré et confirmé par analyse thermogravimétrique

III.1.3. Analyse thermogravimétrique

La courbe qui mesure la perte de masse en fonction de la température, ainsi que la courbe dérivée du thermo-gramme (DTG) de Cloisite CNa, de l'argile de Fès et les argiles modifiées par APTÉS sont présentées dans la figure 26.

Les courbes montrent que les différentes argiles, non modifiées et modifiées par l'APTÉS présentent des pertes de masse importantes dans la région inférieure à 100 °C et supérieure à 600°C. Ceci est correspondant à la perte d'eau absorbée physiquement et à la dehydroxylation de l'argile, successivement (Risite, 2015). En effet, l'argile de Fès modifiée (AFM) montre la faible teneur en humidité (environ 1,64%), alors que les autres présentent des teneurs de 3,11%, 5,65% et 7,65 % correspondantes à l'argile de Fès non modifiée (CNaNM), Cloisite Na non

modifiée (CNaM) et modifiée (CNaM) respectivement. Le fait que l'argile de Fès non modifiée a une teneur en humidité inférieure explique bien que cette argile n'a pas une aptitude à être gonfler par l'eau et par la suite subir une bonne intercalation avec les surfactants. Ceci confirme les observations obtenues par DRX.

La perte de masse dans la région de température situé entre 200°C et 600 °C des deux argiles modifiées est due à l'évaporation ou/et à la dégradation de silane (Risite, 2015). Les pics situés à 260 °C pour CNaM et AFM sont attribués à une désorption à partir des surfaces extérieures, alors que le large pic entre 296 °C et 530 °C, qui présente un maximum aux environ de 348 °C et 441 °C pour AFM et CNaM successivement sont attribués à la décomposition des silanes greffés et intercalés.

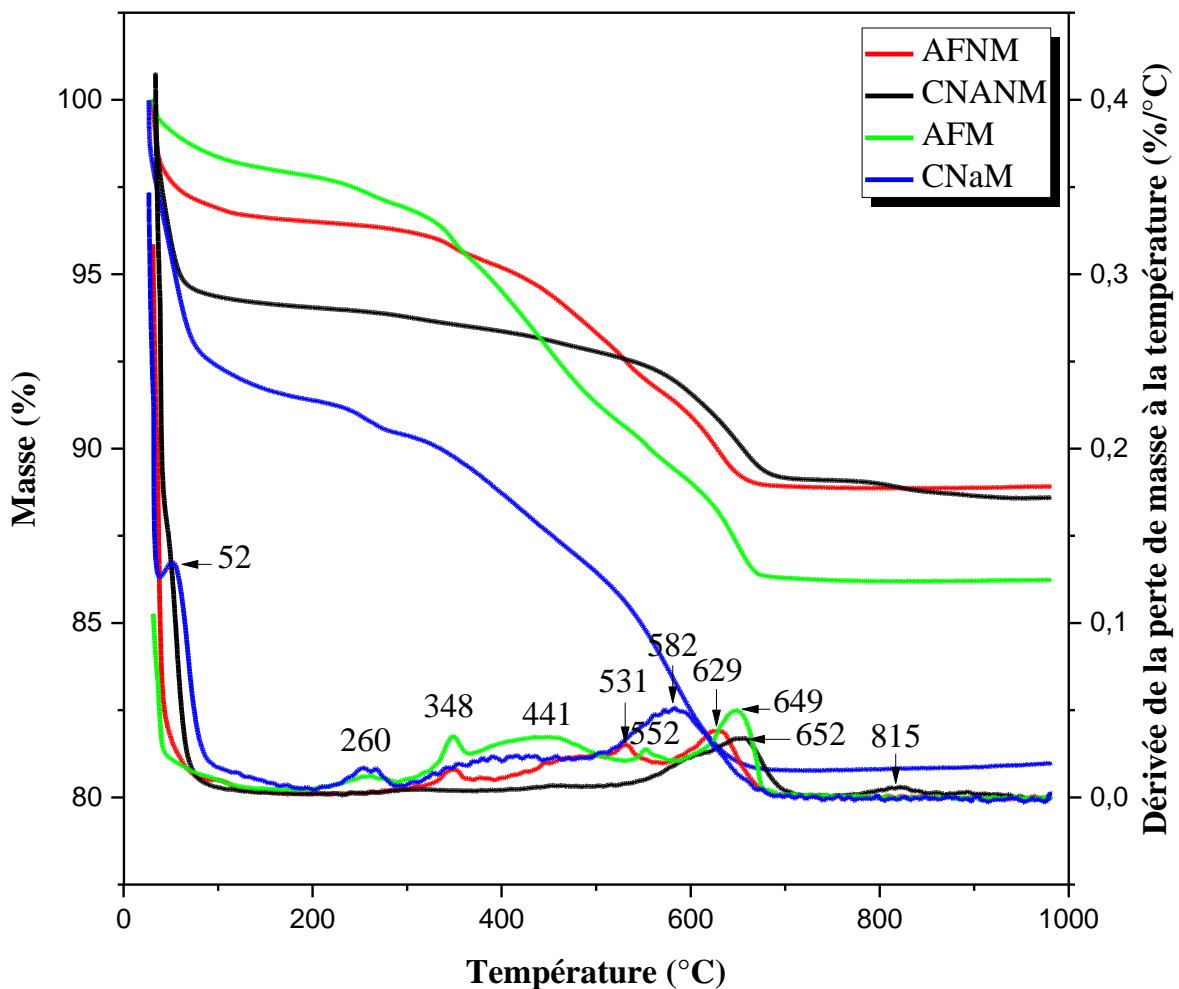


Figure 26 : Courbes de perte de masse et courbes dérivée de cette perte (DTG) des argiles pures et modifiées

A partir de perte de masse entre 200 °C et 600 °C, correspondant à la dégradation du silane, nous pouvons calculés le taux de greffage selon l'équation suivante (Negrete, et al., 2004) :

$$\text{Taux de greffage (m}_{\text{éq}}/\text{g}) = \frac{10^3 \cdot W_{200-600}}{M \cdot (100 - W_{200-600})} \quad (5)$$

Où M(g/mol) désigne la masse molaire de l'APTES (221,37 g/mol) et $W_{200-600}$ la perte de masse comprise entre 200 °C et 600 °C.

L'analyse thermogravimétrique montre, en utilisant l'équation 5, le même taux de silane dans les argiles modifiées (0,44 m_{éq}/g). Ceci a été également confirmé par la DRX et par l'infrarouge, que les silanes sont greffés sur la surface d'argile pour l'argile de Fès modifiée et à la fois intercalé pour le Cloisite CNa modifiée.

III.2. Evaluation du taux de greffage de l'anhydride maléique

Pour vérifier le greffage de l'anhydride maléique sur le PP, nous avons utilisé l'infrarouge. La figure 27 montre les spectres de PP pur et du PP-g-MA. Notant ici que nous avons également analysé les différents types de nanocomposites préparés, et nous avons constaté qu'ils gardent les mêmes groupes fonctionnels que le mélange.

A partir des spectres, toutes les bandes caractéristiques d'adsorption du PP sont présentées sur le spectre du PP modifié par l'anhydride maléique. Nous remarquons l'apparition d'une nouvelle bande d'adsorption à 1789 cm⁻¹, pour le spectre de PP-g-MA, qui est attribuée à l'absorbance du C=O de l'anhydride maléique.

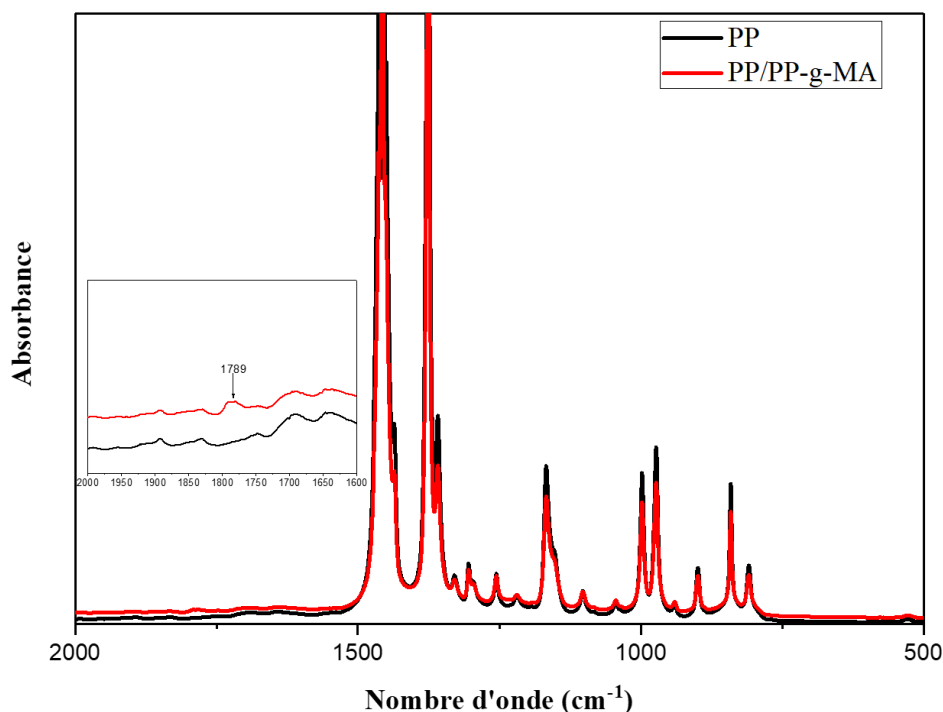


Figure 27 : Spectres infrarouges du PP pur et modifiée par l'anhydride maléique

La réaction globale de modification de PP par l'anhydride maléique est présentée dans la figure 28 :

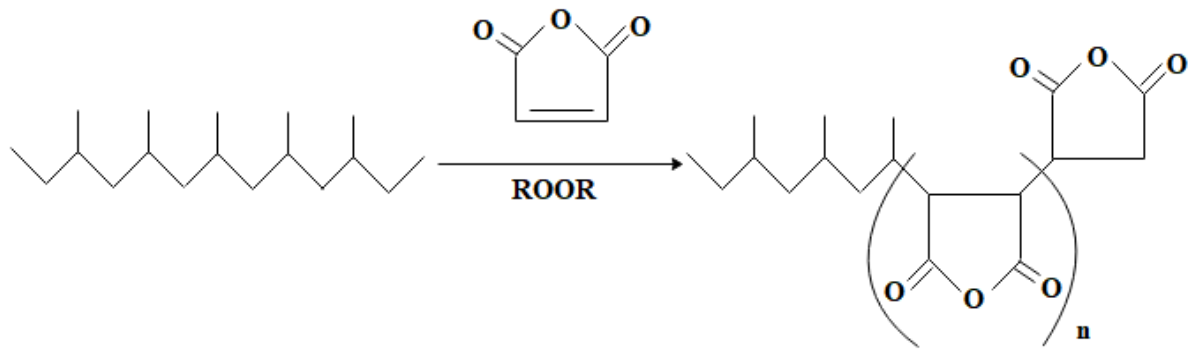


Figure 28 : Modification de PP par MA

III.3. Caractérisation de l'état de dispersion des nanocomposites

L'état de dispersion de l'argile dans la matrice polymérique est caractérisé par DRX (figure 29). Cette méthode permet de mettre en évidence l'état d'intercalation des chaînes polymériques entre les feuillets d'argile en suivant l'évolution de la distance interfoliaire en fonction de la modification de l'argile par l'APTÉS. Les spectres DRX des nanocomposites renforcés par l'argile de Fès et la Cloisite CNa modifiées, avec un taux de charge de 3% sont présentés dans la figure 29. Rappelons que, le Closite CNa modifiée par le silane présente un pic à $7,05^\circ$, correspondant à une distance interlamellaire de 1,25nm, alors que l'argile de Fès modifiée montre une distance interlamellaire 1,02 nm.

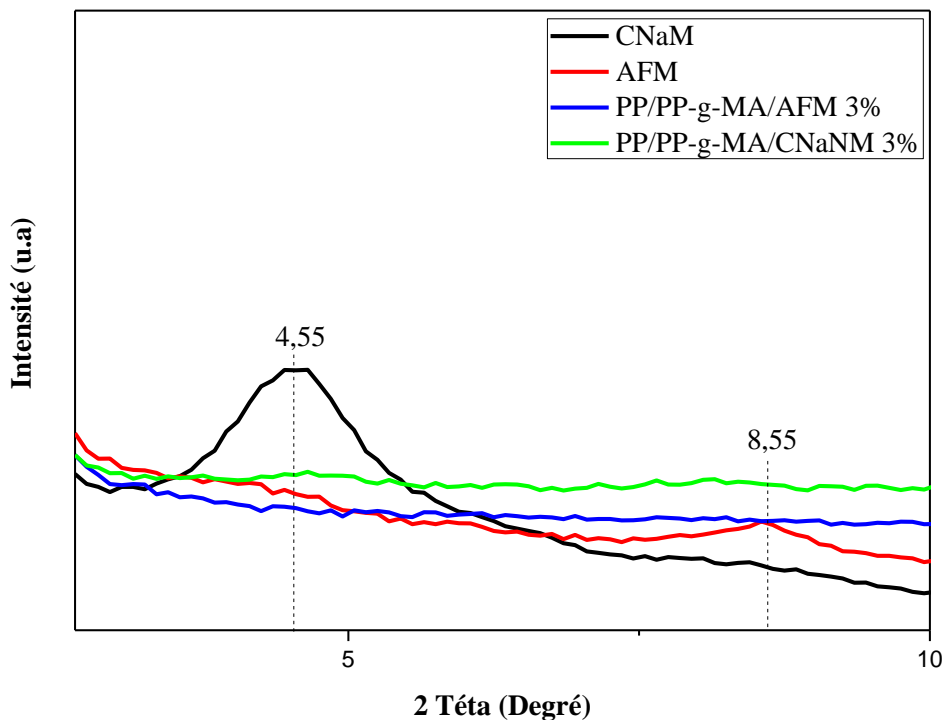


Figure 29 : Spectres de DRX de l'AFM, CNaM, et les nanocomposites PP/PP-g-MA/AFM 3% ET PP/PP-g-MA/CNaM

D'après la figure 29, on remarque bien que les nanocomposites préparés avec l'argile intercalée CNaM (Cloisite CNa modifiée) avec un taux de charge de 3% ne présente aucun pic caractéristique vers $2\theta = 7,05^\circ$, ce qui signifie que l'argile est bien exfoliée dans la matrice polymère. Ceci est valide pour la fraction de 1% même s'il n'est pas présenté dans ladite figure. De même, on ce qui concerne les argiles de Fès-modifiées, on observe une absence de tous les pics caractéristiques de l'argile. Ceci a une seule explication, ce que les argiles sont bien dispersées dans la matrice polymère sans avoir atteint une exfoliation totale. Probablement ceci est dû à un niveau de greffage très élevé de l'APTÉS sur les surface des argiles ce qui a permis cette bonne dispersion. Ces résultats nécessitent d'autres études plus approfondies pour comprendre réellement ce phénomène rarement observé dans le cas des nanocomposites.

III.4. Mécanisme réactionnel de nanocomposites PP/argile

A l'état fondu, la terminaison alkyle de l'APTÉS forme une liaison chimique avec la surface de l'argile, alors que l'autre terminaison $-NH_2$ formerait soit une liaison hydrogène avec la fonction $C=O$ de l'anhydride maléique greffé à PP, comme illustré dans la figure 30.

Les liaisons hydrogène $C=O \cdots H-N$ sont classées parmi les liaisons hydrogène fortes qui présentent une énergie des liaisons comprise entre 4 et 15 kCal /mol. L'utilisation des liaisons hydrogène multiples dans un même groupe associatif peut être assez proche de celle d'une liaison covalente.

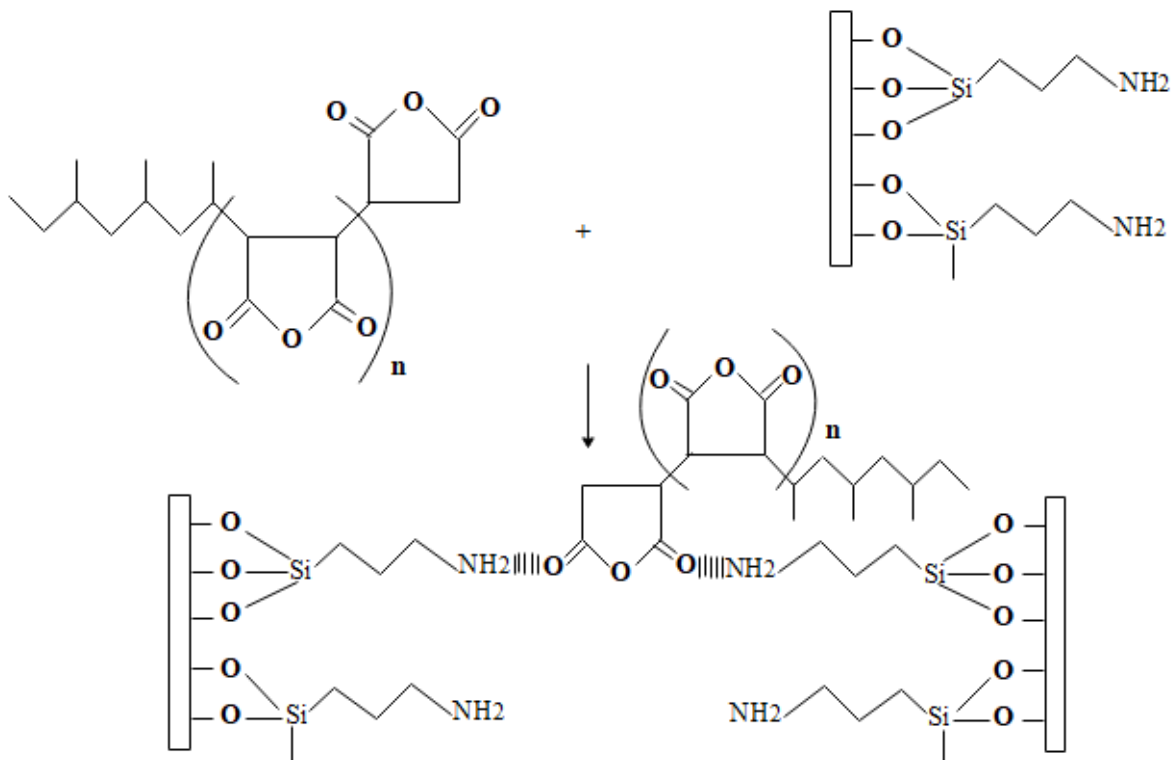


Figure 30 : Illustration schématique de préparation des nanocomposites PP/argile à l'état fondu

III.5. Comportement mécanique

Le module d'Young des différentes nanocomposites élaborés a été mesurer afin de déterminer l'effet de la modification de polypropylène par l'anhydride maléique et le taux de charge sur le mélange binaire PP/PP-g-MA sur les propriétés mécaniques des produits finis. La figure 31 illustre le module d'Young du PP, PP/PP-g-MA (80/20) et les nanocomposites obtenus avec des différents taux d'argile.

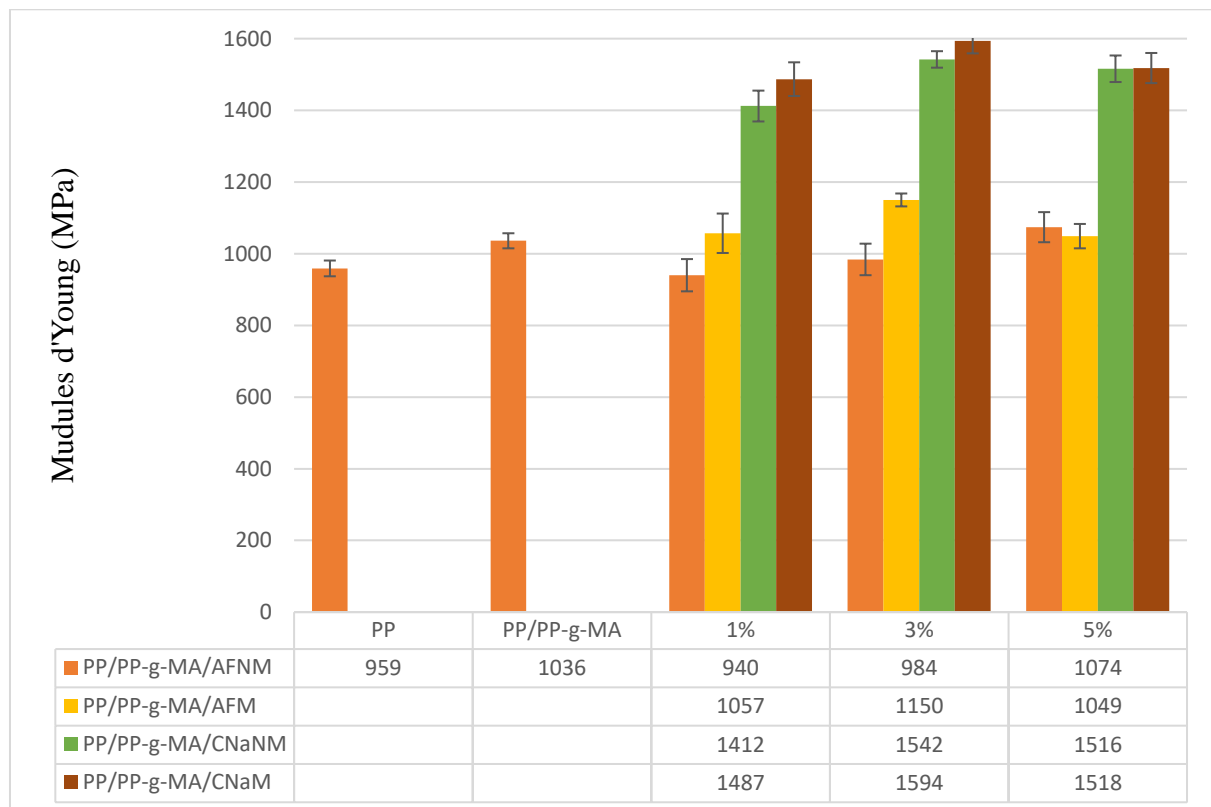


Figure 31 : Module d'Young du PP, mélange binaire PP/PP-g-MA et les nanocomposites obtenus avec des différents taux de charge en argile

A partir de ces résultats, on peut remarquer que :

- Tous les nanocomposites préparés présentent des modules d'Young supérieurs à celui du PP seul, sauf le nanocomposite PP/PP-g-MA/AFNM 1%.
- Tous les nanocomposites préparés à partir des argiles modifiées sont supérieurs à ceux préparés à partir des argiles non modifiées
- Les nanocomposites à base de Cloisite Na, demeurent supérieurs à ceux préparés à partir des argiles de Fès, et ce, quel que soit le taux de charge
- Le module d'Young augmente avec le taux de charge jusqu'à 3% par la suite il commence à décroître. Ceci est dû à la bonne exfoliation/dispersion des argiles dans la matrice polymère pour des taux de charge inférieurs à 3%.

Conclusion et perspectives

Les nanocomposites préparés à base de PP et d'argile ont été préparés à l'état fondu en utilisant 3-aminopropyléthoxysilane (APTES) et l'anhydride maléique (MA) comme agents compatibilisants. L'utilisation de APTES a pour but de modifier la surface hydrophile de l'argile et la rendre hydrophobe, alors que la modification de PP par MA, permet de rendre le plus polaire et donc, la création d'un continuum d'intercalation entre le polymère et l'argile. L'anhydride maléique est capable d'engager des liaisons hydrogène avec les silicates, lors du cisaillement les argiles exfoliées vont interagir directement avec le PP via ces liaisons.

La modification de montmorillonite Cloisite CNa par l'APTES, montre une augmentation de la distance interfoliaire, et passe de 1,25 nm à 1,94 nm, ce qui implique l'intercalation de silane à l'intérieur des feuillets d'argile. Par contre, la modification de l'argile de Fès n'a pas changé d'une façon significative la distance interfoliaire de l'argile renseignant que l'intercalation n'a pas eu lieu et que le silane est greffé juste à l'extérieur des lamelles d'argile. Cela est confirmé par l'analyse spectroscopique (IRTF) et l'analyse thermogravimétrique qui montre la présence des silanes dans les argiles, avec un taux de greffage de 0,44 m_{eq}/g.

Le DRX des nanocomposites PP/PP-g-MA/CNaM 3% montre que l'argile est bien exfoliée dans la matrice polymère. Dans le cas du PP/PP-g-MA/AFM 3%, montre que les argiles sont bien dispersées dans la matrice polymère sans avoir atteint une exfoliation totale, qui est dû à un niveau de greffage très élevé de l'APTES sur les surface des argiles.

Les modules d'Young des nanocomposites préparés à base des argiles modifiées sont supérieurs à ceux préparés à partir des argiles non modifiées. Les résultats obtenus montrent également que le module d'Young augmente, et prend une valeur maximale à un taux de charge de 3%. Ceci est dû à la bonne exfoliation/dispersion des argiles dans la matrice polymère pour des taux de charge de 3%.

Les résultats obtenus en utilisant l'argile de Fès soulèvent plusieurs questions qui nécessitent des études plus approfondies pour comprendre réellement la non intercalation des silanes à l'intérieur des galeries d'argile qui est rarement observé. Des études qui tiennent compte des propriétés de gonflement de ses argiles par l'eau, de la capacité d'échange cationique, de la méthode de purification et de préparation, ainsi que le protocole de modification de l'argile par l'APTES.

Références bibliographiques

- Advani & G., S., 2007. Processing and properties of nanocomposites, World Scientific Pub..
- Akbari, B. & B. R., 2012. Influence of Compatibilizer and Processing Conditions on Morphology, Mechanical Properties, and Deformation Mechanism of PP/Clay Nanocomposite. J. Nanomater.
- Akdim, M., Mesrar, L., Boukili, B. & Jabrane, R., 2017. Physicochemical characterization of mixtures of the Miocene marl of Fez vicinity, cellulose and pozzolan. Journal of Materials and Environmental Sciences , pp. 2747 - 2756.
- Alexandre, M. & Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. Volume 28, pp. 1 - 63.
- Baniasadi, H. & Ramazani S.A. . Nikkhah, S. J., 2010. Investigation of in situ prepared polypropylene/clay nanocomposites properties and comparing to melt blending method. Materials and Design, Volume 31, p. 76–84.
- Bauer-Plaindoux, C. & Tessier, D., 1998. Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées : importance de la relation calcite-argile. Earth & Planetary Sciences, 326, pp. 231-237.
- Bellayer, S., 2005. Développement de nouvelles techniques de caractérisation qualitative et quantitative de nanocomposites à matrice polymère : Application au textile, Lille: Université des Sciences et Technologies.
- Benbayer, C., 2015. Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : synthèse et propriétés, Université d'Oran Es-Senia.
- Berthelot, J. M., n.d. Mécaniques des matériaux et structures composites, Le Mans, France
- Bouna, L., 2012. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux, Université de Toulouse.
- Caillère, S., Hénin, S. & Rautureau, M., 1982. Minéralogie des argiles , 2ème édition, Masson.
- Carcia-Martinez, J. M., Laguna, O. & Collar, E. P., 1998. Chemical modification of polypropylene by maleic anhydride : Influence of stereospecificity and process conditions. Journal of Applied Polymer Science, Volume 68, pp. 483-495.

Chen, B. & Evans, J. R. G., 2006. Elastic moduli of clay platelets. *Sci. Mater*, Volume 54, p. 1581–1585.

Chrétien, G., 1986. *Matériaux composites à matrice organique*. paris: Technique et Documentation Lavoisier.

De Roover, B. et al., 1995. Molecular characterisation of Maleic Anhydride Functionalized Polypropylene. *Journal of Polymer Science :Part A : polymer Chemistry*, Volume 33, pp. 829-842.

Djebbloun, Y., 2004. Thèse, Etude de la repture en mode d'ouverture des matériaux composites , Université Mohamed Khider Biskra.

Dupuis, D., Mathieu, O., Boucard, S. J. S. & Duchet-Rumeau, J., 2010. Nanocomposites à nanocharges lamellaires. Volume 15.

El Hachmi, A., 2013. *Argile et minéraux argileux : Propriétés physico-chimiques et propriétés colloïdes* , Tétouan: Faculté des Sciences .

El Mabrouk, K., Parent, J. S., Chaudhary, B. I. & Cong, R., 2009. Chemical modification of PP architecture : Strategies for introducing. *Polymer*, Volume 50, pp. 5390-5397.

Ennajih, H., 2014. Thèse, Synthèse de nouveaux surfactants pour la modification des argiles, étude et caractérisation des nanocomposites et biocomposites produits, Rabat: Faculté des Sciences .

Fornes, T. D., Hunter, D. L. & Paul, D. R., 2004. Nylon-6 Nanocomposites from Alkylammonium-Modified Clay: The Role of Alkyl Tails on Exfoliation. *Macromolecules*. Volume 37, p. 1793–1798.

Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H. & Paul, D. R., 2001. Nylon 6 nanocomposites: the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, Volume 42, p. 9929–9940.

Gaumet, C., 2013. *Connaitre et faire vivre le sol*. s.l.: s.n.

Giannelis, E. P., 1998. Polymer-layered silicate nanocomposites: Synthesis, properties and applications. *Appl. Organomet. Chem.*, Volume 12, p. 675–680.

Gilman, J. W., 1999. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, Volume 15, pp. 31-49.

Hernot, F., 2016. *l'argile, son utilistion a l'officine*, s.l.: s.n.

Hongping, H., Duchet, J., Galy, J. & Gerard, J. F., 2005. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Colloid and Interface Science*, pp. 1-15.

Hwu, J. M. & Jiang, G. J., 2005. Preparation and Characterization of Polypropylene–Montmorillonite Nanocomposites Generated by In Situ Metallocene Catalyst Polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*, Volume 95, p. 1228–1236.

Kojima, Y., 1993. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res*, Volume 8, p. 1185–1189.

Kumar, S. K. et al., 2012. Potential application of dodecylamine modified sodium montmorillonite as an effective absorbent for hexavalent chromium. *Chemical Engineering Journal*, Volume 211-212, pp. 396-405.

Le Pluart, L. D. J. S. H. & G. J. F., 2002. Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H. & Gerard, J. F. Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. *J. Adhes.* 78, Volume 78, p. 645–662.

Leai, S. G., Hoa, S. V. & Ton-That, M. T., 2006. Effect of clay types on the processing and properties of polypropylene nanocomposites. *Compos. Sci. Technol*, Volume 66, pp. 1274-1279.

Lee, D. C. & Jang, L. W., 1996. Preparation and characterization of PMMA–Clay hybrid composite by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci*, Volume 61, pp. 1117-1122.

Lertwimolnun, W., 2006. Thèse, Réalisation de nanocomposites Polypropylène/Argile par extrusion bivis, Ecole des mines de Paris.

Leu, C.-M., Wu, Z.-W. & Wei, K.-H., 2002. Synthesis and Properties of Covalently Bonded Layered Silicates/Polyimide (BTDA-ODA) Nanocomposites. *Chem. Mater*, Volume 14, p. 3016–3021.

Liu, Z. C. & K. & Yan, D., 2004. Nanocomposites of poly(trimethylene terephthalate) with various organoclays: morphology, mechanical and thermal properties. *Polym. Test*, Volume 23, p. 323–331.

Martinez, J. M. G., Taranco, J., Laguna, O. & Collar, E. P., 1994. Functionalization of Polypropylene with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion. *Inter. Polymer Processing IX*, pp. 346 - 349.

Mesrar, L. et al., 2012. Caractérisation physicochimique des argiles miocène de la région de Fez utilisées dans l'industrie céramique. International Conference of Gis-Users Days , pp. 601 - 608.

Moore, D. M. & Reynolds, R., 1997. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals, 2nd edition, Oxford University Press.

Mrah, L., 2016. Thèse, Synthèse et caractérisation de poly(oxyde de propylène) et polystyrène/montmorillonite nanocomposites, s.l.: Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université d'Oran Es-Senia.

Nayak, S. K., Mohanty, S. & Samal, S. K., 2009. Effect of clay types on the mechanical, dynamic mechanical and morphological properties of polypropylene nanocomposites. Polymer-Plastic Technology and Engineering, Volume 48, pp. 976-988.

Negrete, et al., 2004. Aqueous Dispersions of Silane-Functionalized Laponite Clay Platelets. A First Step toward the Elaboration of Water-Based Polymer/Clay Nanocomposites. Langmuir , Volume 20, p. 1564–1571 .

Noh, M. W. & Lee, D. C., 1999. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization. Polym. Bull. , Volume 42, p. 619–626.

Paul, D. R. & Robeson, L. M., 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. Volume 49, p. 3187–3204.

Rezaiean, N. et al., 2016. Microstructure and properties of polypropylene/ clay nanocomposites.

Risite, H., 2015. Nanocomposites polymères/montmorillonites: Rôle des interactions générées par la modification des argiles/ polymères sur la morphologie et les propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, Rabat: Université Mohammed V - Faculté des Sciences.

Risite, H., El Mabrouk, K., Bousmina, M. & Fassi-Fehri, O., 2016. The effect of 3-aminopropyltriethoxysilane on rheological and mechanical properties of polyamide 11/clay nanocomposites. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 15, pp. 1-11.

Sathe, S. N., Srinivasa Rao, G. S. & Devi, S., 1994. Grafting of maleic anhydride onto polypropylene : Synthesis and characterisation. Journal of Applied Polymer Science, Volume 53, pp. 239-245.

Shanmugaraj, A. M., Rhee, K. Y. & Ryu, S. H., 2006. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. *J. Colloid Interface Sci.* , Volume 298, p. 854–859.

Shen, W. et al., 2007. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. *J. Colloid Interface Sci.*, Volume 313, p. 268–273.

Sinha Ray, S. & Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.*, Volume 28, p. 1539–1641.

Strawhecker, K. E. & Manias, E., 2000. Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites. *Chem. Mater.*, Volume 12, p. 2943–2949.

Suin, S. & Khatua, B. B., 2012. Exfoliated and Optically Transparent Polycarbonate/Clay Nanocomposites Using Phosphonium Modified Organoclay: Preparation and Characterizations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Volume 51, p. 15096–15108.

Sun, T. & Garcé, J. M., 2002. High-Performance Polypropylene–Clay Nanocomposites by In-situ Polymerization with Metallocene/Clay Catalysts. Volume 14, pp. 128-130.

Techniques de l'ingénieur, n.d. Plastiques et composites, Matières thermoplastiques : Monographie.

Vaia, R. A., Ishii, H. & Giannelis, E. P., 1993. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chem. Mater.*, Volume 5, p. 1694–1696.

Wang, D. & Wilkie, C. A., 2002. In-situ reactive blending to prepare polystyrene-clay and polypropylene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, Volume 80, pp. 171-182.

Zaitan, H. et al., 2016. Toluene, Methanol and Benzaldehyde Removal from Gas Streams by Adsorption onto Natural Clay and Faujasite-Y type Zeolite. *Acta Chim. Slov.* , Volume 63, p. 798–808.

Zerda, A. S. & Lesser, A. J., 2001. Intercalated clay nanocomposites: Morphology, mechanics, and fracture behavior.. *J. Polym. Sci.*, Volume Part B, p. 1137–1146.