

CHAPITRE I

LES NANOCOMPOSITES

INTRODUCTION

Les argiles silicates feuilletés dispersées sous forme de phase renforçante dans une matrice de polymères techniques ou de commodité représente une nouvelle classe de matériaux qui a fait son apparition au début des années 90 du dernier siècle. Cette classe de matériaux est communément désignée par le terme : nanocomposite.

Depuis les travaux des chercheurs de la compagnie Toyota (1990) relatifs aux renforcements de matrices polyamide avec des argiles lamellaires qui ont donné des résultats très encourageants, un nombre considérable de nouveaux nanocomposites polymère/argile a été développé. Il s'agit de nanocomposites époxy/argile, polyimide/argile, polyoxyde d'éthylène/argile, polypropylène/argile, polyméthacrylate de méthyle /argile, polyuréthane/argile, etc.

Les nanocomposites sont des matériaux qui se caractérisent par le fait qu'au moins une dimension de la phase renforçante est de l'ordre du nanomètre. Ces matériaux présentent des propriétés améliorées relativement au polymère de base (matrice).

La structure nanométrique de ces composites leur confère des propriétés mécanique, thermique, optique et physico-chimiques supérieures aux bas taux de renfort relativement au polymère matriciel, d'une part, et aux matériaux composites micrométriques conventionnels d'autre part. Les composites conventionnels polymères-argile contenant des agrégats argileux micrométriques présentent une rigidité améliorée mais une faible résistance à la traction, allongement à la rupture et résistance aux chocs.

Les propriétés améliorées des nanocomposites résultent de la combinaison de plusieurs facteurs, à savoir : la structure feuilletée particulière de l'argile; la valeur élevée du rapport d'aspect (largeur/épaisseur) du feuillet argileux lequel possède une épaisseur de l'ordre du nanomètre et une largeur et longueur allant de 500 à 2000 nanomètre; et des interactions qui se forment entre les feuillets et le polymère au cours du mélangeage ("compounding").

Le couplage entre la surface spécifique élevée de l'argile (750 à 800 m²/g) et les macromolécules de la matrice facilite le transfert de contraintes vers la phase renforçante, améliorant par ce fait les propriétés de traction et de résistance aux chocs.

I. ETUDE DES ARGILES

1. Définition

Les minéraux de type argile à structure en feuillets sont des phyllosilicates, c'est-à-dire des matériaux composés d'oxygène et de silicium composant des tétraèdres SiO_4 . On peut y trouver aussi des métaux de type Fer ou Aluminium.

Les noms Bentonite, Smectite et Montmorillonite sont souvent utilisés de manière synonyme et interchangeable pour désigner les argiles, toutefois, il existe des différences. Bentonite est le nom de la roche, donné par conséquent au minerai lui-même. Ce minerai est formé d'argile smectite et d'impuretés telles que du schiste ou du calcaire.

Les principales classes d'argiles vont des kaolins de composition chimique uniforme aux smectites de compositions et de capacité d'échange cationique très variables. Les smectites représentent une famille d'argiles de type TOT ou 2 :1, cette famille comprend les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite et aussi des argiles synthétiques comme la fluorohectorite, la laponite et la magadite. L'espace des feuillets individuels constitutifs des argiles est gouverné par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.

Il convient de noter qu'il existe des argiles synthétiques (telle que : la laponite) non modifiées et modifiables organiquement. Ces argiles synthétiques ont été très largement étudiées [1, 2]. Carrado [3] a récemment écrit un article sur les argiles synthétiques et leurs applications dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère.

2. Structure cristallographique

Les phyllosilicates sont formés de couches tétraédriques (symbolisées par la lettre T) et de couches octaédriques (notées par la lettre O). La couche tétraédrique possède une épaisseur de l'ordre de 3 Å. L'atome d'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre de ce dernier est occupé par un atome de Silicium ou d'Aluminium. La couche octaédrique possède une épaisseur égale à de l'ordre de 4 Å. Les octaèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène ou des hydroxydes OH et leur centre par un atome d'Aluminium ou de Magnésium.

Les tétraèdres SiO_4 forment des feuillets bi-dimensionnels condensés avec des octaèdres d'oxyde métallique selon un rapport 2:1 ou 1:1.

Les figures I-1 et I-2 illustrent la structure cristallographique des phyllosilicates, respectivement, de type 1 :1 et 2 :1.

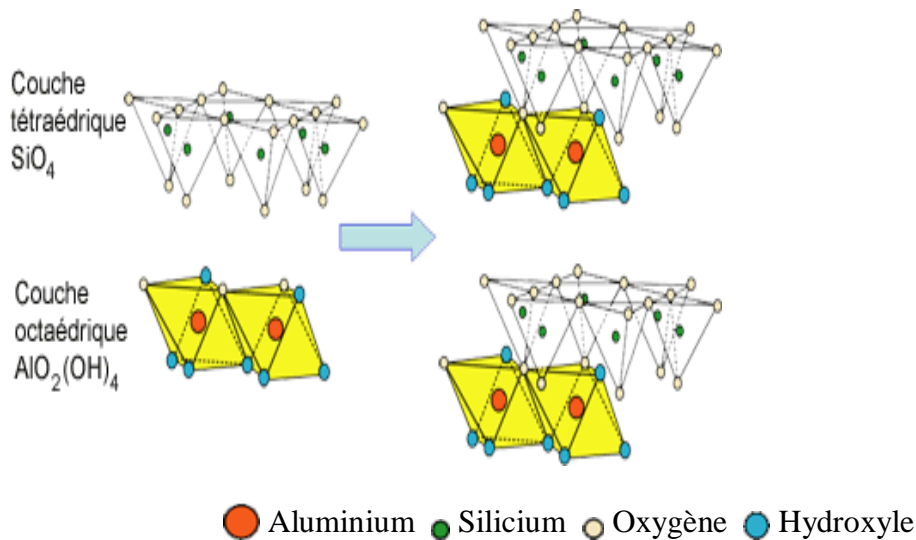


Figure I-1. Structure cristallographique des argiles phyllosilicates de type 1 :1.

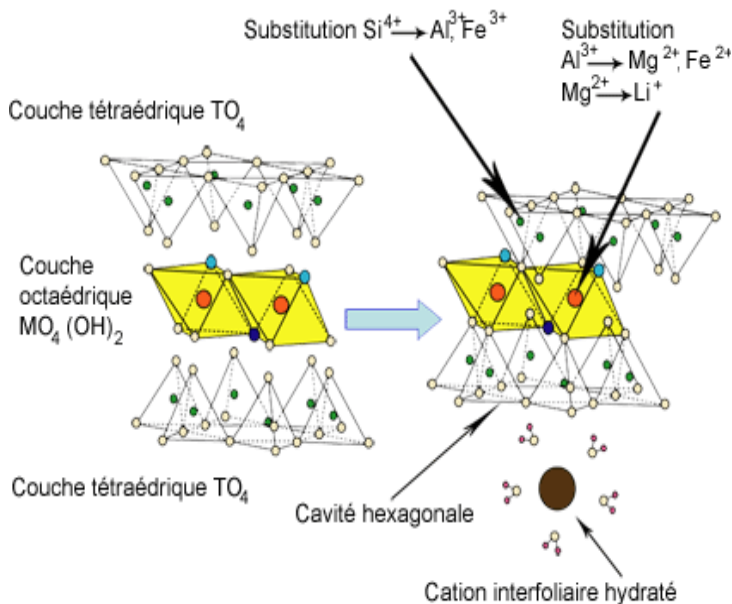


Figure I-2. Structure cristallographique des argiles phyllosilicates de type 2 :1.

Les feuillets ont des dimensions latérales (largeur et longueur) de l'ordre d'une centaine de nanomètre et une épaisseur de l'ordre du nanomètre. Il en résulte que le facteur de forme (L/e) de ces feuillets est élevé, allant de 200 à 1000.

Les smectites sont des phyllosilicates de type 2:1 (notés TOT). La seule particularité de la smectite qui la distingue des autres minéraux est sa capacité à gonfler en présence d'eau. Sa capacité à se disperser et à gonfler dans l'eau lui permet de contrôler la rhéologie des systèmes aqueux dans laquelle elle est utilisée.

La montmorillonite et l'hectorite résultent de substitutions isomorphes obtenues à partir de la smectite. La disponibilité de l'hectorite est limitée contrairement aux gisements de la montmorillonite qui sont très répandus.

Des substitutions isomorphes, consistant par le remplacement d'un ion métallique central de la couche octaédrique (Al^{3+} ou Si^{4+}) par un cation de valence moins élevée (Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Mn^{2+}), entraînent un déficit de charges dans le feuillet. Ce dernier devenant globalement négatif, des cations compensateurs se placent alors dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge négative du feuillet, de sorte que l'ensemble feuillet et espace interfoliaire soit électriquement neutre. Selon la nature de ces cations compensateurs (Li^+ , Na^+ ou Ca^{2+}) on parle de smectite sodique ou calcique.

La nature et la taille de ces cations compensateurs détermine la distance caractéristique interfoliaire : d_{001} de l'argile et qui se détermine par diffraction des rayons X

Les cations compensateurs peuvent être facilement échangés contre d'autres cations. La mesure de cette capacité est appelée : capacité d'échange cationique (CEC) et est exprimée en milliequivalent pour cent grammes d'argile (meq/100g).

Les produits commercialisés sont des phyllosilicates naturels obtenus à partir de minerai qu'il a fallu extraire, broyer et traiter. Les argiles ainsi obtenus contiennent encore des impuretés qui leur confèrent une couleur jaunâtre. Elles peuvent par la suite être traitées avec des ions ammonium ou phosphonium pour acquérir la capacité de se disperser, à l'échelle nanométrique, dans les matrices polymères. Un tel traitement de surface diminue les interactions particule-particule tout en provoquant une augmentation de la distance interfoliaire qui passe de 3.5 à 20 Å.

Les argiles montmorillonite en plus du fait qu'elle possède un facteur de forme très important présentent l'avantage de pouvoir être obtenues sous forme minéralogique à prix abordable [4].

3. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite

Selon l'échelle d'observation, les montmorillonites présentent différents niveaux d'organisation. La figure I.-3 résume les différentes structures possibles.

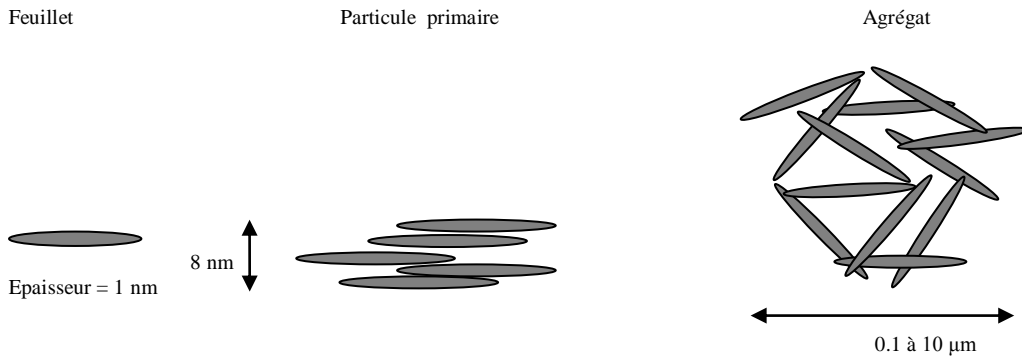


Figure I-3. Structure multi-échelle de l'argile montmorillonite.

3.1. Le feuillet

Le feuillet peut être assimilé à un disque ou une plaquette ayant des dimensions latérales de l'ordre du dixième de micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. Des études ont montré que les feuillets sont relativement souples et déformables.

3.2. La particule primaire ou tactoïde

La particule primaire est formée de 5 à 10 feuillets empilés les uns sur les autres et maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives de type Van Der Waals. L'épaisseur de la particule primaire varie, généralement, de 8 à 10 micromètre.

3.3. L'agrégat

L'agrégat est un groupement de particules primaires orientées dans toutes les directions. La taille de l'agrégat varie de 0,1 à 10 microns.

4. L'échange cationique

L'échange cationique est un remplacement des cations compensateurs, situés dans l'espace interfoliaire, par des ions surfactants comme les ammoniums organiques (ion ammonium) dans le but de rendre l'argile montmorillonite plus compatible avec une matrice polymère.

L'échange cationique augmente l'espace interfoliaire jusqu'à une vingtaine de nanomètres et réduit ainsi les interactions entre feuillets.

5. Stabilité thermique des phyllosilicates

Des études ont montré que la stabilité thermique des argiles organiquement modifiée possède une grande influence dans la synthèse de nanocomposites à matrice polymère et renfort argileux [5]. En effet, lors de la fabrication des nanocomposites une température élevée est souvent nécessaire. Si la température de fabrication du nanocomposite est supérieure à celle de stabilité thermique de l'ion modifiant, il s'en suivra une décomposition de ce dernier, et il en résultera une dégradation de la qualité de l'interface entre le renfort et la matrice.

II. FABRICATION DES NANOCOMPOSITES A RENFORT ARGILEUX

Il a été montré qu'une modification de l'argile par un agent surfactant de type ammonium ou phosphonium favorise grandement l'intercalation des chaînes de polymères dans les espaces interfoliaires [6]. Cette modification abaisse la tension interfaciale à l'interface polymère/argile suite au fait que les feuillets sont rendus plus organophiles. Ceci explique pourquoi de nombreux chercheurs débutent leur élaboration de nanocomposite en modifiant leurs argiles. Actuellement de nombreux fournisseurs (Southern Clay, Süd chemie) procèdent eux même à cette modification de manière plus contrôlée.

1. Modification des argiles

Il existe plusieurs méthodes pour modifier une argile naturellement organophobe afin de la rendre organophile. Dans ce qui suit, nous allons exposer les différentes méthodes actuellement utilisées.

1.1. L'échange cationique

L'échange cationique est la méthode de modification la plus utilisée. Son principe est d'échanger les cations compensateurs interfoliaires (Na^+ , Ca^{2+}) par des cations porteurs de chaînes alkyle tel que les ions alkylamoniums. Cet échange se fait en milieu aqueux pour que le gonflement de l'argile favorise l'intercalation des ions alkylamoniums dans les galeries interfoliaire. La taille de l'espace interfoliaire obtenu alors dépend directement de la longueur de l'ion intercalé entre les feuillets argileux. Habituellement on a une distance d_{001} de l'ordre de 12.6 Å pour un ion alkylamine en C_4 qui augmente jusqu'à 19.2 Å pour un chaîne en C_{18} [7]. Lors de la modification, une faible partie de des ions modifiants est adsorbé à la surface externe des feuillets, toutefois, la majorité se localise dans les galeries interfoliaires.

La structure finale de l'espace interfoliaire est contrôlée par la compacité des chaînes alkyles intercalées ainsi que de leurs organisations. En effet, lors de l'échange cationique les têtes cationiques des ions alkylamoniums vont s'adsorber sélectivement sur les feuillets chargés négativement et les chaînes organiques vont alors s'organiser librement par rapport à la surface. Des études [8] ont montré que ces chaînes peuvent adopter différents arrangement, à savoir: parallèles ou inclinées par rapport à la surface du feuillet comme le montre la figure I.2. Ainsi, une étude par diffraction des rayons X [9] a montré que l'espace interfoliaire d'une montmorillonite modifiée par la benzidine ($d_{001} = 15.4$ Å) est plus petit que la longueur de la molécule de benzidine (18 Å). Cette étude confirme donc que les molécules de benzidine sont orientées en diagonale par rapport aux directions des plans des feuillets argileux (disposition paraffinique).

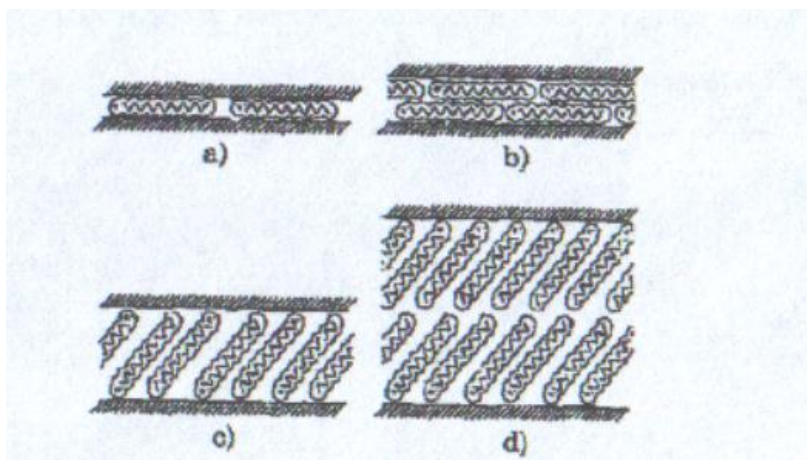
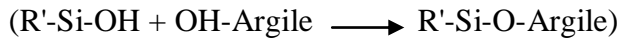


Figure I.4. Différents arrangements que peuvent adopter les chaînes alkylamonium dans l'espace interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) paraffinique, d) pseudotrimoléculaire (d'après [8]).

1.2. Méthode de greffage de groupement organosilanes

L'objectif de ce greffage est de créer des liaisons covalentes entre un groupement organosilane (Si-R) et le renfort (argile). Ainsi, après hydrolyse les silanes devenus silanol (R'-Si-OH) peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile (OH-Argile) pour former des liaisons siloxane [10].



1.3. Méthode basée sur l'intercalation de polymères polaires

Cette méthode utilise les interactions attractives entre les feuillets et le polymère matriciel sans recourir à des ions modifiants. L'intercalation d'un polymère polaire dans l'espace interfoliaire pourrait faciliter l'intercalation d'un autre polymère (matrice) avec lequel il serait miscible [10].

1.4. Méthode basée sur l'utilisation de copolymères à blocs

Cette méthode est basée sur le fait de compatibiliser le renfort et la matrice par des copolymères à blocs comme l'ont réalisé Fisher et al [11]. Le copolymère choisit possède un bloc compatible avec la matrice et un autre avec l'argile, de sorte que la dispersion des feuillets dans la matrice est notablement améliorée.

2. Méthodes d'élaboration de nanocomposites à renfort lamellaires

Dans la littérature on trouve plusieurs méthodes de synthèse de nanocomposite, à savoir : la polymérisation in-situ, dans laquelle, après mélangeage du monomère et du renfort, la polymérisation se déroule dans l'espace interfoliaire;

le mélangeage à l'état fondu ("melt blending") qui consiste à mélanger directement la matrice polymère à l'état fondu et le renfort;

le mélangeage en solution ("solution blending") qui consiste à mélanger la matrice polymère dissoute dans un solvant approprié et le renfort et à extraire le solvant par évaporation une fois l'intercalation ou l'exfoliation ayant eu lieu.

2.1. Polymérisation in-situ

Cette méthode consiste, dans une première étape, à mélanger les molécules de monomères et les feuillets d'argile. Quand la polymérisation des monomères se produit les macromolécules du polymère, en cours de croissance, écartent les feuillets provoquant ainsi la dispersion de ces derniers dans la matrice.

L'utilisation de la polymérisation in situ dans le cas d'une matrice de polyamide 6 [12] et les propriétés prometteuses liées à ce type de matériau furent le point de départ des recherches relatives aux nanocomposites à matrice polymère et renfort d'argile. La force motrice de la polymérisation in situ est fonction de la polarité des molécules de monomère.

L'importante énergie de surface des argiles permet de fixer les molécules polaires de monomères, assurant ainsi le gonflement de l'argile. Au début de la polymérisation, la polarité globale des molécules intercalées diminue et déplace l'équilibre thermodynamique, les molécules polaires sont attirés dans l'espace interfoliaire et ceci permet de disperser l'argile et d'obtenir l'exfoliation. Le travail effectué sur le polyamide 6 a débuté par l'étude du gonflement de la montmorillonite par le monomère : ϵ -caprolactame, après échange ionique de la Na-montmorillonite par une ω -acide amine. Les résultats de diffraction des rayons X montrent que la position du pic est extrêmement sensible à la longueur de la chaîne alkyle du cation alkylamonium. Un nombre de carbones de la chaîne alkyle supérieur à 12 assure une bonne polymérisation de l' ϵ -caprolactame. La caractérisation de la morphologie, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission, montre que l'exfoliation a lieu jusqu'à un taux de charge égal à 15 % en masse. Des études par RMN [13] prouvent que les macromolécules de polyamide 6 sont liées fortement à la montmorillonite par l'intermédiaire de l'acide aminé ayant amorcé la polymérisation. Ces études [14] ont montré la possibilité d'utiliser la polymérisation in situ dans le cas du PA6, sans avoir recours à une argile modifiée, le monomère s'intercalant alors directement dans la Na-montmorillonite dans l'eau en présence d'acide, a été mise en évidence. Cette méthode a été appliquée avec succès au polyamide 12 [15] et au poly(caprolactone) [16, 17] dont le monomère possède une structure cyclique quasi identique à celle du ϵ -caprolactame. La polymérisation in situ a été utilisée avec succès dans le cas de polymères amorphes [18-20]. L'application aux polyoléfines est aussi possible.

Dans le cas d'une matrice en polypropylène Ma et al [21] s'inspirent d'une méthode proposée par D'yachkovski [22] dans laquelle des composites à base de polyoléfines sont obtenues par polymérisation du monomère à la surface de la charge (kaolin), préalablement activé par des catalyseurs de type Ziegler-natta. Dans ce cas la montmorillonite, utilisée à la place du kaolin, est modifiée et activée par un catalyseur Ziegler-natta, et joue elle-même le rôle de catalyseur de la polymérisation.

Dans le cas du polyéthylène, la méthode ne permet d'obtenir que des nanocomposites partiellement exfoliés [23]. Cette méthode peut aussi s'appliquer aux résines thermodurcissables [24-26].

2.2. Le mélangeage en solution ("solution blending")

Cette méthode consiste à préparer d'une part le polymère matriciel dans son solvant adéquat et d'autre part une dispersion d'argile dans le même solvant. Ensuite, le tout est mélangé et par évaporation du solvant on obtient le nanocomposite. Cette méthode est très utilisée pour la fabrication de films et elle présente l'avantage d'utiliser le pouvoir de gonflement de l'argile, en présence d'un solvant, pour assurer une bonne dispersion des feuillets.

La force motrice de l'intercalation du polymère matriciel est le gain entropique apporté par la désorption des molécules de solvant qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle liée au confinement des chaînes de polymère [27].

Cette méthode présente l'avantage de permettre la fabrication de nanocomposites intercalés à partir de matrice polymère à faible polarité. Toutefois, elle reste peu applicable dans le domaine industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire.

Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas de polymères hydrosolubles comme le poly(alcool vinylique) [28,29], le poly(oxyde d'éthylène) [30-32], la poly(vinylpyrrolidone) [33] et l'acide polyacrylique [34]. L'intérêt dans ces derniers cas est que la dispersion de la Na-montmorillonite est directement réalisable sans une modification préalable de l'argile. En effet, la Na-montmorillonite se disperse totalement dans l'eau distillée. Par contre, la faible interaction qui existe entre les macromolécules et les feuillets argileux aboutit dans de nombreux cas à la réaggrégation des feuillets. C'est le cas pour le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) [35] et la poly(vinylpyrrolidone) [33]; par contre dans le cas du poly(alcool vinylique) [35] la distribution colloïdale reste préservée. L'utilisation de solvants organiques est possible ; Wu et Lerner [37] ont élaboré des nanocomposites à matrice PEO intercalés en dispersant de la Na-montmorillonite et de la Na-hectorite dans de l'acétonitrile. Un accroissement de l'espace interfoliaire de 0.38 nm a été alors observé.

2.3. Le mélangeage à l'état fondu ("melt blending")

La méthode de mélangeage à l'état fondu a été rapportée pour la première fois par Vaia et al en 1993 [38]. Dans cette méthode le recours à un cisaillement dans l'état fondu du polymère est nécessaire pour assurer une bonne dispersion du renfort argileux. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Cependant des extrudeuses mono ou bi-vis, des broyeurs à billes ou des calandreuses peuvent être nécessaires en raison de la viscosité élevée des mélanges. Cette méthode ressemble à la méthode de mélangeage en solution déjà vue à la différence que le milieu dispersant possède une viscosité élevée. Pour favoriser les interactions polymère/renfort il s'avère nécessaire d'ajouter un agent comptabilisant qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé.

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre traditionnelles des polymères. Cette méthode a la préférence du milieu industriel du fait de sa simplicité et sa rentabilité. La thermodynamique régissant l'intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets d'argile à l'état fondu a été mise au point par Vaia et Giannelis [39]. L'intercalation d'un polymère est liée à une combinaison de facteurs entropiques et enthalpiques. En effet, lors du confinement des chaînes polymériques entre les feuillets argileux, l'entropie des chaînes macromoléculaires diminue. Cette diminution est alors compensée par un accroissement en énergie conformationnelle des molécules de surfactant résultant de l'éloignement des feuillets d'argile. L'entropie totale étant peu influencée par une légère augmentation de la distance interfoliaire, l'intercalation sera plutôt contrôlée par les variations de l'enthalpie globale. L'enthalpie de mélange est formée de deux termes :

- les interactions apolaires de nature défavorable et ayant pour origine les interactions entre le polymère et la partie aliphatique du surfactant ;
- les interactions polaires qui proviennent d'interactions de type acide/base de Lewis existant entre le polymère et le feuillet d'argile.

Les surfactants généralement utilisés dans cette méthode sont des cations alkylammonium.

Du fait que la surface des feuillets est polaire (présence de fonctions OH), des interactions polymère/surface peuvent être créées lors de l'intercalation. Par conséquent une baisse d'énergie apparaît. Puisque la diminution d'entropie est relativement faible dans le cas de systèmes intercalés, ces interactions peuvent être suffisantes pour jouer le rôle de force motrice de l'intercalation.

Tout ces faits indiquent que lors du choix des paramètres de l'élaboration, il est nécessaire, d'une part, de favoriser les interactions polymère/surface des feuillets et d'autre part il faut également minimiser les interactions défavorables entre le surfactant et le polymère matriciel et ceci par contrôle de la densité et du type de cations organique ayant servi à modifier l'argile.

L'optimisation des interactions polymère/surface peut être assurée en greffant une fonction interagissant favorablement avec la surface du feuillet. Pour optimiser les interactions polymère/surfactant on utilise certains additifs organiques. Balazs et al [40,41] ont recensé les conditions permettant une meilleure intercalation du polymère matriciel entre les feuillets argileux. Ils ont mis en exergue que l'augmentation de la longueur du surfactant relativement à la macromolécule de la matrice accroît la distance entre feuillets par formation d'une interphase conférant au polymère un degré de liberté plus important. Dans ces conditions des structures intercalées et exfoliées peuvent être formées malgré la présence d'interactions défavorables entre le polymère et la surface organo-modifiée de l'argile. De manière inverse, une augmentation de la longueur de la chaîne de polymère rend l'interphase immiscible. Une densité de surfactant trop élevée peut également empêcher l'intercalation.

L'influence de la température de mélange et de la masse moléculaire de la matrice a été étudiée, dans le cas du polystyrène, par Vaia et al [42] à partir d'une étude de la cinétique d'intercalation par suivi de l'évolution du pic de diffraction des rayons X de l'argile. Il a été constaté qu'une élévation de température et une diminution de la masse moléculaire augmentent la cinétique de l'intercalation. Des observations par microscopie électronique en transmission ont confirmé ces résultats.

Il a été noté à partir d'observations que l'intercalation du polymère matriciel à l'intérieur des agglomérats n'est pas un facteur limitant. Par contre l'intercalation est favorisée par une taille de particules primaires plus petites. La diffusion à l'intérieur de la particule primaire étant le facteur limitant, l'utilisation d'un mélange dynamique (en extrudeuse par exemple) permet en principe d'accélérer la cinétique de l'intercalation en éclatant les particules primaires.

L'intercalation par mélange à l'état fondu est actuellement appliquée à de nombreuses matrices polymères, tel que le polypropylène par exemple. Cependant, il n'a pas été jusqu'à présent, possible d'obtenir une intercalation directe du polypropylène dans une argile modifiée.

L'apolarité de la matrice polypropylène défavorise les interactions avec l'argile modifiée, d'où l'impossibilité d'obtenir une intercalation. Les solutions généralement adoptées sont soit l'utilisation d'un polypropylène greffé par l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH) [43], soit l'emploi d'un copolymère PP/PP-MA [44-46]. L'intercalation à l'état fondu a donné de bons résultats avec d'autres types de matrice telle que le polyamide 6 [47-49], le polyamide 11 [50], le poly(styrène-butadiène-styrène) (SBS) [51] ou aussi les élastomères [52-54]. La littérature relative aux brevets est abondante de tels exemples, couplant formulation, paramètres de mise en œuvre et influence des profils de vis en extrusion.

2.4. Fonctionnalisation du polymère matriciel

2.4.1. Méthode de la fonctionnalisation par copolymérisation du polymère matriciel

Une solution serait de fabriquer un copolymère par blocs tel qu'on ait une séquence du polymère miscible avec l'argile organo-modifiée par l'alkyl ammonium tels que le polystyrène ou le polyméthacrylate de méthyle. Dans cette approche de **fonctionnalisation par copolymérisation**, on utilise seulement 1 à 5 % (mol) de comonomère miscible avec l'argile organo-modifiée. Par exemple, si on veut fabriquer un nanocomposite de polypropylène et d'une argile, on fabriquerait d'abord un copolymère par blocs polypropylène-polystyrène (ou polypropylène-polyméthacrylate de méthyle) et ceci en utilisant un mélange réactionnel formé de 99 à 95 % en mole de polypropylène et de 1 à 5 % en mole de polystyrène (ou de polyméthacrylate de méthyle). Une fois la réaction de polymérisation terminée, on mélangerait le copolymère formé avec l'argile dans une extrudeuse selon la technique de la melt-extrusion. L'argile étant miscible avec la séquence en polystyrène (ou en polyméthacrylate de méthyle), on obtiendrait facilement un nanocomposite intercalé ou exfolié. Cette technique possède néanmoins un inconvénient qui réside dans le fait qu'il est très difficile d'implémenter la copolymérisation par blocs dans le procédé de fabrication de polymère de commodité tels que le polyéthylène ou le polypropylène.

2.4.2. Méthode de la fonctionnalisation à l'état fondu du polymère matriciel

Une autre approche qui semble très efficace est celle de la fonctionnalisation à l'état fondu du polymère matriciel, dans laquelle des groupements chimiques fonctionnels polaires ou polarisables sont ajoutés ou greffés ("melt grafting") au hasard le long de la chaîne polymérique du polymère matriciel.

Les proportions de groupements polaires greffés varient de 0.5 à 2 % (mol) et de telles quantités sont suffisantes pour promouvoir la miscibilité polymère-argile. Les groupements polaires (ou polarisable) sont greffés aux chaînes polymériques en recourant aux hautes températures et aux forts cisaillements (vitesses de rotation élevées) en utilisant un mixer. Par exemple dans le cas du polypropylène, seulement une quantité valant 0.5 % (en mole) de groupements fonctionnels tels que le methyl-styrène, l'anhydride maleique ou le 3- hydroxyl-butylène-styrène est suffisante pour promouvoir la miscibilité avec l'argile organo-modifiée par l'alkylammonium [55].

Cette technique a été aussi utilisée par Li et Ha [56] pour la fabrication d'un nanocomposite à base de poly (Ethylène-co-Vinyle Acetate) et d'une montmorillonite organo-modifiée. Ces auteurs ont utilisé un mélangeur du type Haake rheocord pour fonctionnaliser le polymère matriciel. Donc dans le cas où on désire fabriquer un nanocomposite à base d'un polymère poly-oléfinique (tel que le polypropylène) et une argile, lors du ramollissement du polymère matriciel dans le mixer ou l'extrudeuse (sous l'effet d'une température élevée et d'un fort taux de cisaillement) on lui ajoute, dans une proportion allant de 0.5 à 2 % (mol), une substance chimique contenant un groupement fonctionnel polaire tel que l'anhydride maleique, l'anhydride acétique ou aussi l'anhydride carbonique. Le polymère résultant serait alors miscible avec l'argile organo-modifiée. Il convient de noter que l'approche de fonctionnalisation à l'état fondu du polymère matriciel présente des avantages qui sont sa simplicité (elle ne modifie pas le procédé de fabrication du polymère matriciel) et surtout le fait que l'ajout de très faibles quantités (0.5 à 2% mol) de groupements fonctionnels au polymère matriciel ne modifie en rien ses caractéristiques telles que : sa cristallinité, son point de ramollissement, etc.

2.5. Méthode des structures exfoliées par piégeage des feuillets d'argile à part (“Exfoliated structures by trapping filler layers apart”)

Dans cette approche le système polymère/argile peut être piégé ou figé dans une structure exfoliée par le recours à un moulage par un solvant ("solvent casting or solution intercalation ") ou au recours aux actions combinées d'une température et un taux de cisaillement élevés (" high shear rate/ high temperature"). Ces structures exfoliées sont obtenues après évaporation du solvant et précipitation du système polymère/argile [56].

De telles structures piégées ("trapped structures") sont faciles à obtenir, mais elles peuvent se révéler tantôt stables, tantôt instables. En effet, si la dispersion de l'argile organo-modifiée dans la matrice n'est pas favorisée thermodynamiquement (matrice non polaire et renfort polaire), les nanofeuillets tendent à se regrouper ("layers collapsing") à nouveau sous forme de tactoïdes sous l'action des hautes températures de mise en œuvre pour donner finalement un micro composite à phases séparées. Par contre, si la dispersion de l'argile organo-modifiée dans la matrice est favorisée thermodynamiquement (matrice polaire et renfort polaire) la structure exfoliée perdure et reste stable [57].

Il convient de noter que cette approche peut donner des dispersion stable seulement pour des polymères ayant de très fortes interactions interfaciales avec l'argile, par exemple par le truchement de liaisons hydrogène, comme c'est le cas avec le poly vinyle alcool [58], les polyuréthanes[59,60] ou le nylon 6 . Cette méthode donne donc de mauvais résultats pour les systèmes polyoléfines/argile.

2.6. Méthode utilisant un agent gonflant ("swelling agent ")

Dans cette technique, une montmorillonite organo-modifiée par un alkylammonium est intercalée par un agent gonflant organique tel que l'éthylène glycol, l'heptane ou le naphta (tous possédant des points d'ébullition inférieurs à la température d'extrusion du polymère matriciel) [61]. Subséquemment, l'argile gonflée est mélangée ("compounded") avec le polypropylène dans une extrudeuse à double vis à 250 °C. A une telle température, l'agent gonflant s'évapore conduisant à la formation d'un nanocomposite [61].

2.7. Méthode dite du Master Batches (méthode du mélange principale ou mélange maître)

Cette méthode donne actuellement de bons résultats sur le plan de la pratique industrielle [62]. Dans cette technique, des oligomères de polypropylène modifiés soit par l'anhydride maleique ou par des groupements hydroxyles est mélangé (à l'état fondu) avec de grandes quantités ("high loading") de montmorillonite organo-modifiée par l'octadecyl-ammonium, créant ainsi un Master batch (mélange maître). Ensuite, ce mélange (Master batch) est mélangé à l'état fondu ("blended"), dans une extrudeuse ou un mixer, avec de très grandes quantités de polypropylène non fonctionnalisé ("neat polypropylene"), de sorte que ce Master Batch soit littéralement dilué par le polypropylène non

fonctionnalisé. Les propriétés du matériau hybride obtenu dépendent fortement des conditions dans lesquelles s'est faite l'extrusion ("processing conditions") telles que : la température d'extrusion, la vitesse de rotation de l'extrudeuse ainsi que le profil de cette dernière. Cette technique peut facilement conduire à des nanocomposites exfoliés en faisant un choix judicieux des conditions d'extrusion [63].

Il convient de noter qu'un polypropylène faiblement prétraité et modifié par l'anhydride maléique ne favorise pas la formation d'un nanocomposite [63]. De même qu'un polypropylène fortement prétraité et modifié par l'anhydride maléique fera en sorte que le master batch devienne si dur ou si rigide que l'argile organo-modifiée ne sera pas d'avantage intercalée par le polypropylène non fonctionnalisé [63].

Enfin, malgré la commercialisation de nanocomposites de polypropylène fabriqués par la technique du Master Batch, il reste encore à s'assurer de la stabilité structurale de tels nanocomposite, c'est-à-dire, à s'assurer si des traitements ultérieurs ("subsequent processing") de tels systèmes n'entraînent pas une instabilité de la structure nanocomposite, à savoir : une séparation du polypropylène (non fonctionnalisé) des domaines PP-MA/mmt-organomodifiée.

2.8. Méthode de la fonctionnalisation fluoro-organique des feuillets argileux

Cette méthode repose sur le fait que pour rendre les interactions polymère-argile plus favorables, du point de vue thermodynamique, que les interactions surfactant-polymère, il y aura intérêt à modifier organiquement l'argile par un surfactant semi-fluoré [64]. Il faut noter qu'une argile complètement organo-modifiée par un surfactant organique semi fluoré (obtenu à partir d'un surfactant organique "classique", auquel on lui aurait substitué, partiellement, ses atomes d'hydrogène par des atomes de fluor) serait très difficile à obtenir, car les surfactants fluorés possédant de très faibles tensions interfaciales, il leur sera impossible de se substituer (par échange cationique) aux contre-ions alcalins situés dans les galeries ou l'espace inter-foliaire de l'argile, et ceci dans les conditions usuellement utilisées pour les modifications organiques des argiles phyllosilicatées.

Le principe de cette méthode se résume dans le fait que, pour modifier organiquement l'argile, on utilise un mélange de deux surfactants organiques, tels que : l'un est un surfactant organique hydrogéné (du type classique tel que l'octadécylammonium) ; l'autre est un surfactant semi fluoré.

On commence d'abord par échanger tous les contre-ions (cations) alcalins natifs de l'argile (montmorillonite) par le surfactant hydrogéné, en l'occurrence, l'octadecylammonium. Subséquemment, on utilise un surfactant semi-fluoré, en l'occurrence, l'alkyl-trichloro-silane ($\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_5\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si-Cl}_3$). Ce deuxième surfactant sera lié à la surface des feuillets argileux par la réaction des groupes trichloro-silane avec les groupes hydroxyles situés dans les plans de clivage des feuillets de l'argile [64]. L'argile (montmorillonite) organiquement modifiée qui en résulte contiendra l'octadecylammonium à sa pleine ou totale capacité d'échange cationique (CEC), et approximativement 60 % (par rapport à la CEC) de surfactant semi-fluoré, et ceci comme révélée une analyse par TGA [64].

Cette méthode a donné de bons résultats, car les auteurs, à l'origine de cette méthode [64], ont trouvé que la montmorillonite modifiée par le (1,1,2,2 H-perfluoro octyl)-silane (f-mmt) est nettement mieux intercalée que la montmorillonite modifiée par l'octadecylammonium (C18-mmt). Ces auteurs ont trouvé aussi que, et c'est le plus important, le nanocomposite polypropylène/f-mmt obtenu par extrusion à l'état fondu possède une structure plus fortement intercalée que celle du nanocomposite polypropylène/f-mmt obtenu par melt extrusion ("melt blending"). Les auteurs à l'origine de cette méthode [64] ont également remarqué que l'extrusion à l'état fondu permet d'obtenir un taux d'exfoliation (40 %) plus élevé que celui obtenu par mélangeage à l'état fondu (25 %).

Les auteurs [64] rapportent que l'excellente qualité de la dispersion des feuillets de l'argile dans la matrice est à peu près la même, ceci, quelque soit la technique utilisée pour fabriquer le nanocomposite (extrusion, "static melt intercalation", "solvent-assisted dispersion", "compression molding").

Il importe de noter qu'au delà des améliorations des propriétés des nanocomposites obtenus par cette méthode, la nano-disperion des feuillets argileux dans la matrice se maintient même sous des conditions de température et de cisaillement élevées. Ceci dénote la très grande stabilité de la nano-structure obtenue [64].

Cette stabilité remarquable a été confirmée en soumettant des échantillons nanocomposites à des conditions sévères de température et de cisaillement et en utilisant des méthodes de mise en œuvre telles que : l'extrusion, mélangeage dans un mélangeur (« mixer ») industriel du type Brabender et des moulages cycliques par compression ("cyclic compression molding") [64].

Cette méthode malgré l'augmentation considérable du module de Young et de la résistance à la rupture présente l'inconvénient d'abaisser l'allongement à la rupture des nanocomposites obtenus. C'est pourquoi les recherches actuelles ont pour but de concevoir une méthode pour améliorer simultanément les propriétés mécaniques, et ceci en augmentant la quantité de surfactant fluoré rattaché aux feuillets d'argile. En contrôlant ainsi la quantité de surfactant fluoré rattaché à l'argile, les chercheurs se fixent pour objectif de contrôler la nano-structure du matériau afin d'obtenir des gammes de nano-structures allant de l'intercalation totale à l'exfoliation presque totale. En effet, l'exfoliation augmente le module de Young au détriment de la résistance aux chocs, alors que la structure intercalée favorise la résistance aux chocs au détriment de la rigidité (module de Young). Donc une nano-structure mixte intercalée/exfoliée est actuellement recherchée, par contrôle de la quantité de surfactant fluoré rattaché aux feuillets d'argile, et cela pour parvenir à obtenir un matériau ayant une rigidité (module de Young) et une résilience (résistance aux chocs) élevées.

Enfin, on signalera que cette approche (employant la f-mmt) est applicable, en général, aux polymères non-polaires tels que : les polycarbonates, les polyoléfines et les polydiènes [64].

2.9. Méthode utilisant un oligomère matriciel aminé comme agent modifiant

Cette méthode a permis d'obtenir de bons résultats en ce qui concerne le polystyrène pour lequel des chercheurs [65] ont réussi à obtenir un nanocomposite de polystyrène exfolié à partir d'une matrice en polystyrène et d'une argile (fluoromica) organo-modifiée par une amine se terminant par un oligomère de polystyrène (« amine terminated polystyrène ») et ayant un degré de polymérisation valant 56. Un tel agent modifiant étant au préalable synthétisé par une réaction de polymérisation anionique [65].

2.10. Méthode utilisant l'action combinée d'une argile organo-modifiée et un agent plastifiant

Cette méthode utilise, outre une argile organo-modifiée, des agents plastifiants, et elle a donné de bons résultats pour le polychlorure de vinyle [66]. Les plastifiants utilisés jouent le rôle d'agents d'intercalation ou de co-intercalation qui favorisent l'intercalation de l'argile organo-modifiée utilisée (o-mmt). Les plastifiants utilisés sont : le dioctylphtalate (DOP); le dioctyladipate (DOA) et le polyester Lankroflex (PLA).

Chaque plastifiant est utilisé seul avec l'argile (montmorillonite) organo-modifiée par le chlorure d'ammonium du methyl tallow,bis-2-hydroxyethyl.

Les nanocomposites obtenus présentent, par rapport au polymère matriciel, un accroissement du module de Young et de la résistance au feu [66]. D'après ces résultats, il semble donc qu'une argile organo-modifiée et un agent plastifiant présentent une synergie pour la formation d'un PVC nanocomposite.

3. Etude des structures obtenues des nanocomposites

Les différentes structures ou morphologies pouvant être obtenues lors de l'élaboration d'un nanocomposite polymère/argile sont :

- la structure agrégée;
- la structure intercalée;
- la structure intercalée désordonnée;
- la structure exfoliée ou délaminée.

Cependant on peut distinguer deux cas limites, à savoir : l'intercalation et l'exfoliation.

Dans le cas d'une intercalation il y a insertion des macromolécules matricielles entre les feuillets argileux (voir figure I.5). L'ordre et la structure d'ensemble des feuillets sont maintenus. Dans le cas d'une exfoliation il y a dispersion à l'échelle individuelle de chaque feuillet et l'ordre n'est plus conservé (voir figure I.6).

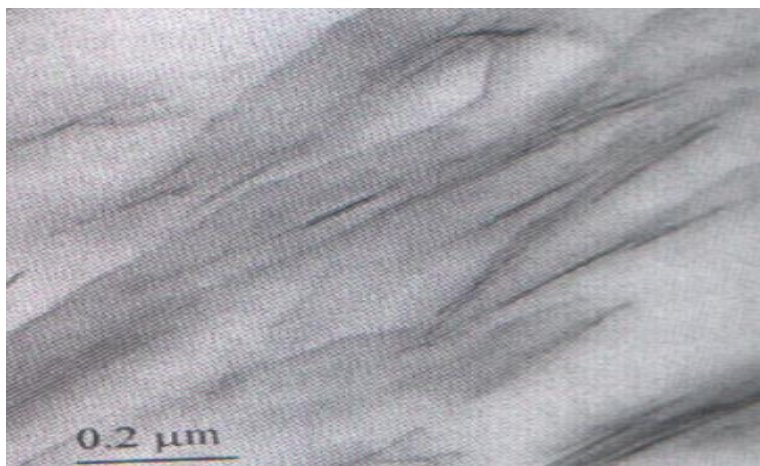


Figure I.5. Structure intercalée du composite Polypropylène/argile organomodifiée (d'après [67]).

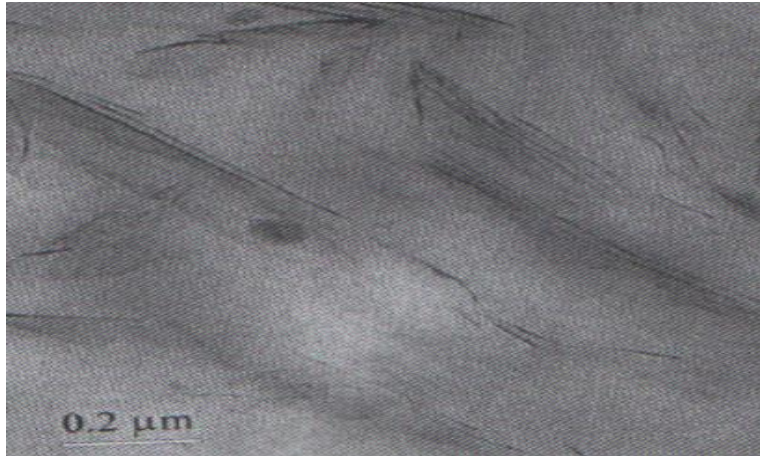


Figure I.6. Structure exfoliée du composite Polypropylène/argile organomodifiée (d'après [67]).

La structure des nanocomposites peut être établie grâce essentiellement à la diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD) et à la microscopie électronique à transmission (TEM). La diffraction des rayons X permet d'évaluer l'espacement entre les feuillets argileux et donc de mettre en évidence une intercalation ou une exfoliation. La microscopie électronique à transmission permet d'obtenir un aperçu qualitatif de la morphologie obtenue. Ces deux méthodes sont cependant complémentaires comme le montrent de nombreuses études [67].

Dans un nanocomposite exfolié, la séparation et la dispersion des feuillets dans la matrice se manifeste par la disparition du pic de diffraction des rayons X, caractéristique de l'espacement régulier des feuillets dans la montmorillonite initiale. Les feuillets sont alors situés, les uns des autres, à une distance trop grande pour pouvoir diffracter le faisceau de rayons X.

Pour un nanocomposite à structure intercalée, on obtient un décalage du pic de diffraction vers les bas angles, ce qui met en évidence l'accroissement de l'espace interfoliaire sans individualisation des feuillets qui restent organisés et empilés.

4. Influence de l'argile sur les propriétés finales du matériau composite préparé

Les argiles présentent le double avantage de pouvoir être modifiée chimiquement, afin d'être compatible avec les polymères organiques, et d'améliorer, à faible fraction massique, certaines propriétés caractéristiques du matériau composite élaboré.

4.1. Influence sur les propriétés mécaniques

Dans le renforcement des polymères par les argiles on obtient souvent une amélioration du module au détriment des propriétés élastomères. Wang et al [68] rapportent qu'il est

possible d'avoir en même temps amélioration du module et de l'élasticité en renforçant du polyuréthane avec de l'argile. Ainsi, avec un pourcentage en poids en argile de 10 %, la résistance à la traction, le module et l'allongement à la rupture augmentent de plus de 100 %. Ces propriétés augmentent toutes avec un taux croissant en argile. Selon ces auteurs l'amélioration de la résistance à la traction et du module est directement attribuée au renfort obtenu par les nanocouches de silicates, tandis que l'amélioration de l'élasticité peut être attribuée d'une part à l'effet plastifiant des ions oniums des galeries et d'autre part aux effets conformationnels sur le polymère à l'interface matrice/argile.

Chang et al obtiennent une amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites Polyuréthane/argile pour un taux croissant de renfort et relèvent l'existence d'un taux de renfort maximal au-delà duquel certaines propriétés ne sont pas améliorées. Pour un système polyuréthane renforcé avec de la montmorillonite organo-modifiée, ces auteurs obtiennent une amélioration de l'allongement à la rupture pour un taux de renfort croissant jusqu'à 3 % en masse. Lorsque le système est d'avantage chargé, la valeur de l'allongement à la rupture diminue. D'après ces auteurs, cette diminution est due à l'agglomération des particules d'argile au dessus d'un taux critique. Un taux de renfort maximal critique est également mis en évidence par Ma et al [69] qui pour leurs systèmes obtiennent une résistance à la traction et un allongement à la rupture respectivement multiplié par 2 et 5 par rapport à la matrice non renforcée et ceci pour un taux d'argile égal à 8 % en masse.

Au delà de cette valeur, ils évoquent l'agglomération des plaquettes d'argile car ils ont noté la réapparition du pic de diffraction d_{001} spécifique à la montmorillonite quand l'allongement à la rupture n'est plus amélioré par un taux de renfort croissant.

4.2. Influence sur les propriétés thermiques

Pour des applications des nanocomposites dans le domaine du textile, et particulièrement, en matière de tenue au feu, plusieurs auteurs ont étudié les propriétés thermiques de polymères renforcés par de la montmorillonite.

Solarski et al [70] ont relevé, par analyse thermogravimétrique, que le polyuréthane renforcé par de la smectite avait une température de dégradation plus élevée relativement au polyuréthane pur. Selon ces auteurs, les deux matériaux (polyuréthane renforcé et polyuréthane pur) se dégradent selon, un même mécanisme, en deux temps.

Il y a d'abord une dépolymérisation qui débute vers 200-250 °C, puis une décomposition des groupements urée vers 500 °C ; mais le matériau renforcé en argile est plus stable

(moins de perte de masse) particulièrement au début de la décomposition (entre 200 et 320 °C).

Les résultats de Cho et al [71] confirment cette tendance. Ces auteurs expliquent l'augmentation de la stabilité thermique par le fait que les plaquettes argileuses agissent comme des isolants thermiques, et plus particulièrement comme des barrières à la diffusion des produits volatils générés pendant la décomposition. Ils ont également mis en évidence que cet effet d'isolation thermique s'accroît avec le taux de renfort. Ainsi un matériau chargé à 5 % en masse de montmorillonite organiquement modifiée présente une température $T_{10\%}$, (correspondante à une perte en masse égale à 10 % de la masse initiale) plus élevée de 28 °C que celle du polyuréthane pur.

L'introduction d'argile dans des matrices polymères trouve aussi des applications dans la tenue au feu de certains matériaux. Zilg et al [72] ont mis en évidence la diminution de la vitesse de propagation de la chaleur dans une matrice époxyde renforcée en montmorillonite organiquement modifiée.

4.3. Influence sur la résistance aux solvants

Le facteur de forme élevé et la forme caractéristique en feuillet confèrent à l'argile la capacité d'amélioration des propriétés barrière aux gaz et de résistance aux solvants. Le chemin parcouru par une molécule organique de gaz ou de solvant, qui correspond à la tortuosité ou chemin de diffusion est augmentée considérablement pour un matériau nanocomposite par rapport à un composite classique ou conventionnel.

Osman et al [73] ont montré que la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau dans un matériau nanocomposite à matrice polyépoxyde diminue, lorsque la teneur en argile augmente, car les molécules d'eau doivent contourner les plaquettes d'argile. Les auteurs soulignent l'importance de l'état de dispersion des feuillets d'argile qui doivent être exfoliés pour obtenir le maximum de résistance à la propagation de la vapeur d'eau. Les propriétés barrière améliorées grâce aux argiles lamellaires sont exploitées dans les emballages de médicaments ou de nourritures.

5. Inconvénients du renfort par l'argile

Le principal inconvénient du renfort par l'argile est l'augmentation, parfois importante, de la viscosité lors de l'incorporation des nanofeuillets, ce qui peut entraîner, d'une part, un accroissement de la quantité d'énergie consommée pour élaborer ou transformer le matériau composite, et donc la nécessité de modifier le procédé de synthèse, et d'autre

part, cet accroissement de viscosité peut amener à bloquer la synthèse due à une prise en masse du matériau.

Plusieurs méthodes sont nécessaires pour évaluer l'intérêt d'un renfort dans un nanocomposite. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission (TEM) et de la diffraction des rayons X (XRD) ainsi que les mesures rhéologiques pour caractériser un matériau nanocomposite doit être complétée par l'analyse des propriétés mécaniques car cette dernière révèle la qualité du matériau. Il est donc nécessaire de combiner toutes ces techniques pour obtenir une idée réelle sur les performances du matériau élaboré.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (CHAPITRE I)

- [1] C Dekimpe, M C Gastuche, G W Brindey, Am mineral, 46,p1370-1381 (1961).
- [2] C E Weaver, L D Pollard. Elsevier scientific Pub Co., Amsterdam (1973).
- [3] K.A Carrado. Applied Clay Science, 17, p 1-23 (2000)
- [4] Z Wang, T J Pinnavaia. Chem Mater, 1998, Vol 10 p 3769-3771
- [5] W Xie, Z Gao, W P Pan, D Hunter, A Singh, R Vaia. Chem Mater, 2001, Vol 13, p 2979-2990.
- [6] Y Hu, L Song, J Xu, L Yang, Z Chen, W Fan. Colloid Polym Sci, 2001, Vol 279, p 819-822.
- [7] C Zilg, R Thomann, R Mulhaupt, J Finter. Advanced Material, 1999, Vol 11, p 49-52
- [8] G Lagally. Solid State Ionics, 1986, Vol 22, p 43-51.
- [9] Y L Tien, K H Wei Polym, 2001, Vol 42, p 3213-3221.
- [10] L Lepluart. Thèse de Doctorat, Lyon, INSA lyon, (2002)
- [11] H R Fisher, L H Gielgens, TPM Koster. Acta Polym, 1999, Vol 50, p 122-126.
- [12] A Okada, M Kawasumi, A Usuki, Y Kojima, , T Kurauchi, N, O Kamigaito. Mater Res Soc Proc, 171, p45-50(1990)
- [13] R Davis, W L Jarret, L J Mathias. Polym Mater Sci Eng, 82, p 1179-1183 (1993).
- [14] O Okada, , Y Kojima, A Usuki, , M Kawasumi, , O Okada, T Kurauchi, O Kamigaito. J Polym Sci Part A : PolymChem, 31,p 983-986 (1993).
- [15] P Reichert, j Kressler, R Thomann, R Mulhaupt, G Stoppelmann. Acta Polym, 49, p 116-123 (1998).
- [16] P B Messersmith, E P Giannelis. J Polym Sci : Part A Polym Chem, 33 p 1047-1057 (1995)
- [17] P B Messersmith, E P Giannelis. Chem Mater 5, p 1064-1066 (1993)
- [18] A Akelah, A Moet. J Mater Sci, 31 p3589-3596 (1996)

- [19] J G Doh, I Cho. *Polym Bull*, 41 p 511-517 (1998)
- [20] M W Weimer, H Chen, E P Giannelis, D Y Sogah. *J Am Chem Soc*, 121, p 1615-1616 (1999).
- [21] J Ma, Z Qi, Y Hu. *J App Polym* (1999)
- [22] F S D'yachkovskii. *Trends Polym Sci*, 1,274,(1993).
- [23] M Alexander et al, WO Patent Wo9947598A1 (1999).
- [24] P B Messersmith, E P Giannelis. *Chem Mater* 6, p 1719-1725 (1994).
- [25] T Lan, P D Kaviratna, T J Pinnavaia. *J Phys Chem Solids*, 57, p 1005 (1996).
- [26] C Zlig, R Mulhaupt, J Finter. *Macromol Chem Phys*, 200, p 661 (1999).
- [27] BKG Theng. Elsevier Amsterdam p 133 (1979)
- [28] DJ Greenland. *J Colloid Sci* 18 p 647-664 (1963)
- [29] N Ogata, S Kawakage, T Ogihara. *J App Polym Sci*, 66 p573-581 (1997).
- [30] X Zhao, K Urano, S Ogasawara. *Colloid Polym Sci*, 267, p 899-906 (1989).
- [31] E Ruiz-hitzky et al. *Adv Mater*,7 (1995).
- [32] J Billingham, C Breen, J Yarwood. *Vibr Spectrosc* 14 p 19-34 (1997).
- [33] R Levy, C W Francis. *J Colloid interface Sci* 50, p 442-450 (1975)
- [34] J Billingham, C Breen, J Yarwood. *Vibr Spectrosc* 14 p 19-34 (1997).
- [35] N Ogata, S Kawakage, T Ogihara. *J App Polym Sci*, 66, p 573-581 (1997).
- [36] J Wu, MM Lerner. *Chem Mater*, 5, p835-838 (1993)
- [37] R A Vaia, R K Teukolsky, E P Giannelis. *Chem Mater*, 6, p 1017-1022 (1994).
- [38] R A Vaia, E P Giannelis. *Macromolecules*, 30, p 7990-7999 (1997).
- [39] A C Balazs, C Singh, E Zhulina *Macromolecules*, 31, p 8370-8381(1998).
- [40] A C Balazs, C Singh, E Zhulina, Y Lyatskava. *Acc Chem Res*, 8, p 651-657 (1999).
- [41] R A Vaia, K D Jandt, E J Kramer, E P Giannelis. *Macromolecules*, 28, p 8080-8085 (1995).
- [42] M Kawasumi, N Hasegawa, M Kato, A Okada, A Usuki, *Macromolecules*, 30, p 6333-6338 (1997).
- [43] N Hasegawa, M Kawasumi, M Kato, A Usuki, A Okada, *J App Polym Sci*, 67, p 87-92 (1998).
- [44] P Svoboda, C Zeng, H Wang, L J Lee, D L Tomasko. *J App Polym Sci*, 85,p 1562-1570 (2003).
- [45] H R Denis et al *Polymer*, 42, p9513-9522 (2001).
- [46] P Uribe-Arocha et al. *Polymer*, 44, p2441-2446 (2003).

- [47] N Hasegawa, H Okamoto, M Kato, A Usuki, N Sato *Polymer* 44, p2933-2937 (2003).
- [48] T Liu et al. *Polymer*, 44, p 3529--3535 (2003).
- [49] M laus, O Francesangeli, F Sandrolini. *J Mater Res*, 12, p 3134-3139 (1997)
- [50] S D Burnside, E P Giannelis. *Chem Mater*, 7, p 1597-1600 (1995)
- [51] A Okada, K Fukumori, A Usuki, Y Kojima, T Karauchi, *Polym Prep*, 32, p 540-541(1991)
- [52] A Okada, A Usuki. *Mater Sci Eng*, C3, p 109-115 (1995).
- [53] Y Kojima, A Usuki, M Kawasumi, O Okada, T Karauchi, O Kamigaito. *J Polym Sci Part A : Polym Chem* 31 p 983-986 (1993).
- [54] Alexander B Morgan, J D Harris. *Polymer* 44, p 2313-2320 (2003).
- [55] E Manias et al *Chem Mater*, **13**:3516 (**2001**).
- [56] X. Li, C.S Ha : Nanostructure of EVA/organoclay Nanocomposite : Effects of kinds of organoclays and grafting of maleic anhydride onto EVA. *Journal of applied polymer science*, vol **67**,1901-1909 (**2003**).
- [57] N Hasegawa *et al*, *Jour Appl Polym Sci*, **67** : 87-92 (**1998**).
- [58] P Reichert *et al*, *Macromol Mater Eng*, **275**:8-17 (**2000**).
- [59] R Xu , E Manias, A J Snyder, J Runt *Macromolecules*, **34**:337-339 (**2001**).
- [60] R Xu , E Manias, A J Snyder, J Runt *J Biomed Mater Res*, **64A**:114 (**2003**).
- [61] D Wolf *et al*, *Proceedings of the Eurofiller'99*, Lyon –Villeurbanne, pages :6-9 (**1999**).
- [62] A Oya *et al*, *J Mater Sci* , **35**:1045-1050, (**2000**).
- [63] M Kato *et al* *Jour Appl Poly Sc*,**66**:1781-1785 (**1997**).
- [64] M Kawasumi *et al*,*Macromolecules*, **30**: 6333-6338, (**1997**).
- [65] Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi,A.Okada, Y.Fukushima,T.T Kurauchi, O.Kamigaito. *J.Mat Res*, **8**: 1179 (**1993**).
- [66] J Simonik *et al*, *Polymer/Clay Nanocomposites modified clay in polyvinylchloride (PVC) matrix*. Brno (**2002**).
- [67] S.S Ray, M Okamoto *Prog Polym sci*, 2003, Vol 28, p 1539-1641
- [68] Z Wang, T J Pinnavaia. *Chem Mater*, 1998, Vol 10 p 3769-3771
- [69] J Ma, Z Qi, Y Hu. *J App Polym Sci*, 82, p 3611-3617 (2001).
- [70] S SolarSKI, S Benali, M Rochery, E Devaux, M Alexandre, F Monteverde, P. Dubois. *J App Polym Sci*, Vol 95, p 238-244 (2005).
- [71] W J Choi, S H Kim, Y J Kim, S C Kim. *Polymer*, 2004, Vol 45, p 6045-6057.

[72] C Zilg, R Thomann, R Mulhaupt, J Finter. *Macromol Mater Eng*, 2000, Vol 280 p 41-46.

[73] M A Osman, V Mittal , M Morbidelli, U W Sutter. *Macromolecules*, 2004, Vol 37, p 7250-7257.