

## Introduction générale

Considérées comme l'un des moteurs de la prochaine révolution industrielle, les nanotechnologies présentent un potentiel de développements et d'applications considérables, notamment dans les domaines des biotechnologies, des matériaux, et des technologies de l'information et de la communication. Les nanotechnologies traitent aussi bien de la manipulation des atomes et molécules (dont la dimension typique est le nanomètre ( $10^{-9}$  m), de la miniaturisation des structures et de l'exploitation des nouvelles propriétés, phénomènes et procédés spécifiques à l'échelle nanométrique. Elles ouvrent des voies tout à fait nouvelles et leur développement nécessite souvent des compétences pluridisciplinaires. Déjà utilisées dans plusieurs secteurs industriels – construction, électronique, transport, pharmacie et cosmétique – ces technologies représenteront un marché mondial de l'ordre de 1000 milliards d'euros en 2010. La plupart des pays ne s'y trompent pas en soutenant massivement et durablement leur développement.

Dans le domaine de recherche sur les matériaux, l'élaboration de nanocomposites polymères se révèle comme une activité de recherche multidisciplinaire dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères. Par rapport aux composites conventionnels, ces nanocomposites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécaniques, thermiques, électrique, optiques et à effet de barrière. En outre, ils peuvent réduire de manière importante le niveau de flamabilité. Des contenus en charge de 2 à 5 % en masse peuvent se traduire par des propriétés mécaniques semblables à celles de composites conventionnels ayant des taux de renfort de 30 à 40%. Différents types de charge peuvent être utilisées, à titre d'exemple : le carbonate de calcium, le noir du carbone, le graphite, les particules métallique et les charges minérales. Parmi ces nanocomposites, ceux à base d'argile ont connus un développement assez intéressant.

Généralement, la majorité des modes de fabrication des matériaux nanocomposites font appel à un procédé thermique, soit par introduction de la charge dans le polymère fondu, soit par polymérisation thermique *in situ* du monomère chargé. Ce procédé présente l'inconvénient majeur d'être peu écologique en raison de

l'utilisation occasionnelle de solvants et d'une consommation d'énergie très importante. Ceci a permis le développement des technologies vertes, destinées à remplacer les procédés traditionnels.

Parmi les polymères généralement utilisés, les polyuréthanes occupent une place de choix dans le domaine des nanomatériaux, en raison à la fois de la nature très diversifiée des polyuréthanes et de leurs applications nombreuses dans les revêtements, les adhésifs, les vernis et les peintures.

Dans ce contexte, cette thèse porte sur la réalisation de matériaux nanocomposites argile/polyuréthane acrylate par photopolymérisation réticulante. L'amorçage photochimique présente plusieurs avantages par rapport aux polymérisations amorcées par voie thermique :

- l'utilisation d'une résine ne contenant pas de solvant et n'émettant pas de composé organique volatil ;
- un contrôle spatial et temporel de la polymérisation ;
- une polymérisation ultrarapide (moins d'une seconde), en présence d'air et à température ambiante ;
- la production de matériaux polymères fortement réticulés et donc très résistants à la chaleur et aux agents chimiques.

Les travaux réalisés au cours de ces trois années se sont orientés autour des axes suivants :

- la modification d'argiles afin de les rendre compatibles avec les résines photopolymérisables ;
- la fonctionnalisation d'argiles par greffage d'organosilanes comportant des fonctions acrylates photopolymérisables ;
- l'étude des processus de photopolymérisation des résines uréthane acrylate comportant des argiles organophiles ;
- la caractérisation des revêtements nanocomposites réalisés.

Le premier chapitre représentera une étude bibliographique suivant 3 axes principaux. Le premier axe portera sur une étude descriptive des charges minérales et plus particulièrement les argiles lamellaires en montrant leurs classifications et

leurs structures, leurs comportements dans un milieu aqueux ou organique, les facteurs influençant leurs structurations et leurs propriétés physiques et chimiques.

Un deuxième axe s'intéresse aux composites en général en montrant brièvement les différentes compositions possibles, leurs classifications et leurs propriétés.

Le dernier axe concerne les nanocomposites basés sur des polymères chargés et synthétisés soit par voie thermique, soit par voie photochimique. En effet, une étude a été faite afin de décrire les différentes méthodes de modification organophile des argiles. Nous avons également abordé des exemples d'applications industrielles des nanocomposites argile/polymères en terme de la propriété structurale, de propriété de barrière, de réduction de l'inflammabilité etc....

Le deuxième chapitre présentera le protocole expérimental ainsi que toutes les techniques expérimentales et les sources d'irradiation qui ont été utilisées afin de réaliser et/ou de caractériser les nanocomposites photopolymérisables.

Le troisième, quatrième et cinquième chapitres constitueront le corps de la thèse et synthétisent les résultats expérimentaux obtenus au cours de ces 3 ans.

Dans le troisième chapitre, les procédés de traitements visant à rendre les argiles organophiles en utilisant des sels d'alkylammonium seront détaillés. Cette étape est très importante puisqu'elle permet ensuite une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice polymère. L'influence de la structure du sel d'ammonium sur le taux de greffage ainsi que sur l'organisation, après échange cationique, des cations alkylammoniums à l'interface argile/polyuréthane sera également abordée.

Le quatrième chapitre portera sur la photopolymérisation en film de nanocomposites polyuréthane acrylate / argile et leurs caractérisations. Il débutera par une partie bibliographique concernant la photopolymérisation par voie radicalaire ou cationique, ses constituants et ses mécanismes de polymérisation. Les applications industrielles des uréthanes acrylates et leurs composites seront également présentées.

L'influence de la charge organophile sur la cinétique de polymérisation du mélange photopolymérisable ainsi que les propriétés de surface du matériau final (des revêtements de 100 µm) seront évaluées en termes de dureté, brillance et d'énergie de surface. Les propriétés optiques et mécaniques vont être aussi étudiées. Des

caractérisations structurales et morphologiques de ces nanocomposites seront étudiées afin de mettre en œuvre le niveau de dispersion de ces argiles dans la matrice organique.

Le cinquième chapitre de ce travail présentera la fonctionnalisation de l'argile par greffage d'organosilanes comportant des fonctions acryliques photopolymérisables. Ce greffage permettra de mieux compatibiliser l'argile avec le polymère. L'efficacité du greffage sera caractérisée par différentes techniques. Les propriétés de ces nanocomposites seront évaluées.

Enfin, une dernière partie est consacrée à la conclusion et aux perspectives.