



HAL
open science

Élastomères siloxanes à liens dynamiques

Fanny Angot

► **To cite this version:**

Fanny Angot. Élastomères siloxanes à liens dynamiques. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066699 . tel-01918184

HAL Id: tel-01918184

<https://theses.hal.science/tel-01918184>

Submitted on 10 Nov 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Pierre et Marie Curie

École doctorale 397

Laboratoire Matière Molle et Chimie – UMR 7167

Élastomères siloxanes à liens dynamiques

Par Fanny ANGOT

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des matériaux

Dirigée par Corinne SOULIÉ-ZIAKOVIC

Présentée et soutenue publiquement le 8 novembre 2016

Devant un jury composé de :

Mme Sophie GUILLAUME	Directeur de Recherche	Rapporteur
M. Pierre LUTZ	Directeur de Recherche	Rapporteur
M. Franck D'AGOSTO	Directeur de Recherche	Examineur
Mme Hélène MONTÈS	Professeur	Examineur
M. Renaud NICOLAÏ	Maître de Conférences	Examineur
Mme Corinne SOULIÉ-ZIAKOVIC	Maître de Conférences	Directrice de thèse

Table des abréviations

AMS	Aminopropylméthylsiloxane
ATG	Analyse thermogravimétrique
BPO	Peroxyde de benzoyle
bis-D₅	<i>bis</i> -(nonaméthylcyclopentasiloxanyl)-éthane
CAN	<i>Covalent adaptable network</i>
CHCl₃	Chloroforme
Cs₂CO₃	Carbonate de césium
DCC	<i>Dynamic covalent chemistry</i>
D₅	Décaméthylcyclopentasiloxane
D_n	Poly(diméthylsiloxane) cyclique contenant n unités -Me ₂ SiO-
E	Module d'Young
E_a	Énergie d'activation
G'	Module de conservation ou module élastique
G''	Module de perte ou module de dissipation
GC - MS	<i>Gas chromatography-mass spectroscopy</i>
IR	Infrarouge
KOH	Hydroxyde de potassium
M_c	Masse critique d'apparition des enchevêtrements
M_e	Masse entre enchevêtrements
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PEG	Polyéthylène Glycol
RMN	Résonance magnétique nucléaire (spectroscopie)
T	Téréphtaldéhyde
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV	Ultra-violet

Table des matières

Table des abréviations	3
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : VERS DES ELASTOMERES SILICONES RECYCLABLES : UNE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	19
Introduction	19
1. Les polysiloxanes (ou silicones)	21
1.1. Propriétés du polydiméthylsiloxane (PDMS)	21
1.1.1. Propriétés de l'unité monomère diméthylsiloxane, $-(CH_3)_2SiO-$	21
1.1.2. Propriétés de la chaîne	22
1.2. Ajustement des propriétés	23
1.2.1. Par la chimie	23
1.2.1.1. Introduction de groupes non réactifs	23
1.2.1.2. Introduction de groupes réactifs	23
1.2.2. Par l'architecture	24
1.2.2.1. Fonctionnalisation	24
1.2.2.2. Réticulation.....	24
2. Les élastomères silicones	25
2.1. Les différentes voies de fabrication	25
2.1.1. Les élastomères vulcanisables à chaud, EVC.....	25
2.1.2. Les élastomères vulcanisables à froid, EVF	26
2.1.2.1. Les élastomères vulcanisables à froid monocomposants, EVFI.....	26
2.1.2.2. Les élastomères vulcanisables à froid bicomposants, EVFII	27
2.2. Les principaux inconvénients des élastomères silicones	29
2.2.1. La mise en forme	29
2.2.2. Fin de vie des élastomères silicones	30
2.2.3. Recyclage des silicones.....	31
2.2.3.1. Le recyclage par régénération	31
2.2.3.2. Le recyclage par dépolymérisation	32
3. Vers le recyclage des élastomères silicones.....	32
3.1. Polysiloxanes auto-cicatrisants: une solution pour ne pas jeter les silicones.....	33
3.1.1. Auto-réparation par microcapsules polymérisables	33
3.1.2. La clé de l'auto-cicatrisation : la chimie supramoléculaire.....	34
3.1.2.1. Particules métalliques comme réticulant dynamique.....	34
3.1.2.2. Unités supramoléculaires formant des liaisons hydrogène	35

3.2. Chimie covalente dynamique: une voie vers le recyclage des élastomères	36
3.2.1. Liens covalents réversibles, mécanisme d'échange dissociatif	37
3.2.1.1. La réaction de Diels-Alder	37
3.2.1.2. Estérification et hydrolyse d'esters boroniques	39
3.2.2. Liens covalents échangeables, mécanisme d'échange associatif	41
3.2.2.1. Les <i>vitrimères</i> de première génération	41
3.2.2.2. Les nouvelles générations de <i>vitrimères</i>	43
3.2.2.3. Polysiloxanes <i>vivants</i>	46
4. Vers la synthèse de silicones <i>vitrimères</i>	47
PARTIE I : LES ELASTOMERES SILOXANES VIVANTS	50
CHAPITRE 2 : LES ELASTOMERES SILOXANES VIVANTS SONT-ILS VITRIMERES ? ..55	
Introduction	55
1. Les élastomères siloxanes <i>vivants</i>	55
1.1. Polymérisation anionique par ouverture de cycle siloxane	56
1.1.1. Vitesse de polymérisation anionique	58
1.1.2. Mécanisme de la polymérisation anionique	60
1.1.3. Mécanisme de la réaction d'échange (trans-siloxanation)	63
1.2. Présentation du système choisi	65
1.2.1. Choix du monomère	65
1.2.2. Choix de l'amorceur basique.....	66
1.2.3. Synthèse du réticulant.....	68
2. Synthèse et étude des propriétés des élastomères siloxanes <i>vivants</i>	70
2.1. Synthèse et détermination des conditions expérimentales	70
2.1.1. Influence de la quantité d'amorceur KOH	70
2.1.2. Influence de la quantité de réticulant	71
2.1.3. Influence de la durée de réaction	71
2.2. Propriétés <i>vitrimères</i> des réseaux siloxane <i>vivants</i>	72
2.2.1. Insolubilité à froid et à chaud	73
2.2.2. Soudure.....	74
2.2.3. Relaxation de contraintes	75
3. Dopage des élastomères siloxanes <i>vivants</i> par des sels alcalins	76
3.1. Vitesse de <i>trans-siloxanation</i>	76
3.2. Influence de la nature du sel ajouté	78
3.3. Étude des propriétés de l'élastomère siloxane <i>vivant</i> dopé avec Cs_2CO_3	81
3.3.1. Influence de la quantité de sel de césium	81

3.3.2.	Influence de la température.....	82
3.3.3.	Relaxation de contraintes	83
Conclusion : les élastomères siloxanes vivants sont-ils vitrimères ?.....		85
CHAPITRE 3 : ADHESION ET SOUDURE D'ELASTOMERES SILOXANES VIVANTS		91
Introduction		91
1.	Étude des propriétés rhéologiques.....	92
1.1.	Rhéologie	92
1.2.	Renforcement de l'adhésion entre l'élastomère siloxane <i>vivant</i> et l'entrefer du rhéomètre	92
1.3.	Relaxation de contraintes de l'élastomère siloxane <i>vivant</i> dopé au césium, Cs_2CO_3	96
2.	Collage et soudure d'élastomères siloxanes	98
2.1.	Mesure de l'adhérence entre deux joints et expériences de pelage	98
2.2.	Détermination des énergies de rupture G_c des élastomères siloxanes	100
2.3.	Assemblages d'élastomères et mesure de l'énergie de fracture G_a	101
2.3.1.	Assemblages d'élastomères.....	101
2.3.2.	Expériences de pelage en T	102
2.4.	Assemblages homogènes	102
2.4.1.	Assemblages d'élastomères siloxanes non vivants	103
2.4.2.	Assemblages d'élastomères siloxanes vivants	104
2.4.2.1.	Assemblages d'élastomères <i>vivants</i> non dopés <i>KOH</i>	104
2.4.2.2.	Assemblages d'élastomères <i>vivants</i> dopés Cs_2CO_3	105
2.4.3.	Conclusion sur les assemblages homogènes.....	107
2.5.	Assemblages <i>mixtes</i> d'élastomères siloxanes <i>vivants</i> et <i>non vivants</i>	108
2.5.1.	Assemblages mixtes <i>KOH</i>	108
2.5.2.	Assemblages mixtes Cs_2CO_3	109
2.5.3.	Conclusion sur les assemblages mixtes.....	110
2.6.	Evolution des propriétés mécaniques au cours de la soudure	111
Conclusion		113
PARTIE EXPERIMENTALE DES ELASTOMERES SILOXANES VIVANTS		117

PARTIE II : LES ELASTOMERES SILOXANES A LIENS DYNAMIQUES IMINES..... 124

**CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE D'ELASTOMERES SILOXANES A LIENS DYNAMIQUES
IMINES 129**

Introduction 129

1. La Chimie dynamique des imines..... 129

1.1. Formation des imines 130

1.2. *Transimination* 131

1.3. *Métathèse* des imines 132

1.4. La liaison C=N : une liaison dynamique 133

1.4.1. Les dynamères 133

1.4.1.1. Les *dynamères* imines 133

1.4.1.2. Les *dynamères* acylhydrazones 134

1.4.2. Formation de réseaux par liaisons imines 136

1.4.2.1. Synthèse d'hydrogels aux propriétés modulables 137

1.4.2.2. Synthèse de matériaux auto-cicatrisants ou auto-réparants et/ou recyclables. 138

1.5. Avantages de la chimie des imines 141

2. Synthèse d'élastomères siloxanes à liens échangeables imines..... 142

2.1. Choix des réactifs..... 142

2.1.1. Le copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane 142

2.1.2. Le réticulant..... 143

2.2. Les différents systèmes envisagés pour la formation des réseaux imines 143

2.3. Synthèse et caractérisation du copolymère *polyimine* et du réticulant *diimine* 145

2.3.1. Fonctionnalisation du copolymère polyamine en polyimine..... 145

2.3.2. Synthèse du réticulant diimine, la téréphtalylidène-dioctylamine 147

2.4. Synthèse des réseaux siloxanes contenant des liens imines 148

3. Caractérisation des différents réseaux siloxanes imines 149

3.1. Du liquide au solide..... 149

3.1.1. Réseau amine-aldéhyde **163 T 5** obtenu par condensation 149

3.1.2. Réseau imine-aldéhyde **163Benz T 5** obtenu par transimination..... 151

3.1.3. Comparaison des réseaux **163 T 5** et **163Benz T 5**..... 152

3.1. Propriétés mécaniques des réseaux siloxanes imines 153

3.2. Tests de gonflement 155

3.2.1. Solubilisation des réseaux amine-aldéhyde..... 156

3.2.2. Gonflement des réseaux imine-aldéhyde..... 159

3.2.3. Résistance à l'hydrolyse du réseau **163Benz T 5**..... 163

3.3. Relaxation de contraintes des réseaux siloxanes imines 165

3.4. Recyclage des réseaux siloxanes imines et évolution des propriétés 168

3.4.1.	Recyclage du réseau amine-aldéhyde 163 T 5	168
3.4.2.	Recyclage des réseaux imine-aldéhyde 163Benz T x	170
3.4.2.1.	Recyclage du réseau 163Benz T 3	170
3.4.2.2.	Recyclage du réseau 163Benz T 5	172
Conclusion		176
CHAPITRE 5 : AMELIORATION DES PROPRIETES MECANIQUES DES ELASTOMERES		
SILOXANES VITRIMERES A LIENS IMINES.....183		
Introduction183		
1. Branchement de chaînes.....183		
1.1.	Choix de la réaction : ouverture d'un époxyde par une amine primaire	184
1.2.	Pré-réticulation sous le point de gel – suivi viscosimétrique du branchement	185
1.3.	Synthèse des réseaux.....	186
1.3.1.	Fonctionnalisation imine	186
1.3.2.	Formation des réseaux.....	187
1.4.	Tests de gonflement	187
1.5.	Relaxation de contraintes	188
1.6.	Propriétés mécaniques.....	191
2. Renforcement par des charges.....192		
2.1.	Zéosil® Z1165MP	193
2.2.	Interactions charges/matrice polymère.....	194
2.2.1.	Polymère lié	194
2.2.2.	Polymère occlus.....	195
2.3.	Phénomènes de dissipation d'énergie au sein d'élastomères chargés.....	195
2.3.1.1.	Effet Payne	195
2.3.1.2.	Effet Mullins	197
2.4.	Synthèse des composites siloxanes <i>vitrimères</i> /silice.....	198
3. Propriétés des composites <i>vitrimères</i> /silice199		
3.1.	Tests de gonflement	199
3.2.	Relaxation de contraintes	201
3.3.	Propriétés mécaniques.....	202
3.4.	Étude qualitative de l'effet Mullins	204
4. Recyclage des composites <i>vitrimères</i> – Impact sur les propriétés 206		
4.1.	Recyclage par découpage	207
4.2.	Recyclage par dissolution en solvants chlorés.....	209
4.2.1.	Le recyclage de la silice Zéosil®.....	210

4.2.2. Le recyclage de la matrice	212
Conclusion	214
PARTIE EXPERIMENTALE DES ELASTOMERES SILOXANES A LIENS DYNAMIQUES IMINES	219
CONCLUSION GENERALE	237
REFERENCES	243
RESUME	259

Introduction générale

Introduction générale

Le marché des silicones est en pleine expansion, leurs propriétés versatiles permettant de les utiliser dans de nombreuses et diverses applications telles que les joints, les adhésifs, les formulations cosmétiques... Parmi ces matériaux, les élastomères présentent des propriétés mécaniques uniques et une exceptionnelle résistance au vieillissement. Néanmoins, ce sont des thermodurcissables, réticulés dans leur forme définitive et sur leur support définitif, qui ne peuvent être ni remis en forme, ni réparés et difficilement recyclés. Une alternative est de synthétiser des matériaux auto-cicatrisants ou auto-réparants afin de prolonger leur durée de vie. Cependant, cette voie repose sur l'introduction dans le réseau de liaisons faibles, type liaisons hydrogène, qui amoindrissent ses propriétés mécaniques.

Pour obtenir un matériau malléable, réparable et recyclable, notre choix s'est porté sur la chimie des *vitrimères*. Les propriétés de ces matériaux, découverts et développés par Leibler et coll.,^{1,2,3} reposent sur l'introduction dans le réseau de liens covalents échangeables dont la cinétique d'échange peut être contrôlée par la température, en présence ou non d'un catalyseur. À basse température, cette cinétique d'échange étant lente, les vitrimères se comportent comme des thermodurcissables classiques. À plus haute température, les échanges rapides permettent aux matériaux de fluer et de relaxer les contraintes sans modification de leur fonctionnalité moyenne ni de leur nombre de liaisons. Ils peuvent alors être remis en forme et recyclés.

L'objectif de cette thèse est de réaliser des élastomères siloxanes *vitrimères*, pouvant être remis en forme, transférés sur différents supports et recyclés. Nous allons explorer deux voies. Dans la première, la réaction d'échange associative est une réaction intrinsèque aux siloxanes *vivants*, la *trans-siloxanation*, catalysée par les ions silanolates SiO⁻ présents dans le réseau et thermo-activée. Dans la seconde, le caractère vitrimère est apporté par les liens dynamiques imines, qui peuvent s'échanger avec soit des amines (*transimination*), soit d'autres imines (*métathèse*). Nous avons également mis à profit la réaction d'échange avec un aldéhyde, réaction découverte très récemment au laboratoire par R. Nicolaÿ et L. Leibler.^{4,5}

Le **chapitre 1** est une étude bibliographique permettant de donner un aperçu des principales caractéristiques des polysiloxanes et des propriétés remarquables et versatiles qui en découlent. Les méthodes connues d'obtention et de recyclage des élastomères silicones sont présentées en regard de leurs inconvénients et ouvrent sur les concepts d'auto-cicatrisation et d'auto-réparation. Enfin, les différentes réactions covalentes dynamiques formant les matériaux *vitrimères* sont exposées avant de montrer comment cette chimie pourrait, intrinsèquement ou par ajout de fonctions échangeables dans le réseau, permettre de recycler efficacement les élastomères siloxanes.

La **partie I**, regroupant les **chapitres 2** et **3**, consiste à explorer la chimie et les propriétés *vitrimères* des élastomères siloxanes *vivants*, obtenus par polymérisation anionique par ouverture de cycle. Les mécanismes de cette polymérisation et de la *trans-siloxanation* seront décrits dans le **chapitre 2**, et les conditions les favorisant identifiées. L'étude des propriétés mécaniques et vitrimères de ces réseaux

permettra de répondre à la problématique suivante : les élastomères siloxanes *vivants* sont-ils vitrimères ? Dans le **chapitre 3**, nous montrerons comment la *trans-siloxanation* peut être mise à profit pour améliorer l'adhésion des élastomères siloxanes *vivants* sur un support autre que celui de leur fabrication et, plus loin, pour souder deux morceaux d'élastomères siloxanes entre eux.

La **partie II** présente la stratégie de synthèse et les propriétés mécaniques et vitrimères d'élastomères siloxanes *non vivants*, réticulés par des liens dynamiques imines. Dans le **chapitre 4**, nous décrirons les différentes réactions d'échange pouvant être réalisées avec les imines, les conditions d'échange et les matériaux existants. Nous présenterons ensuite les réseaux imines que nous avons obtenus soit par condensation directe amine/aldéhyde, soit par réaction d'échange (*transimination* et *imine/aldéhyde*), soit par *métathèse*, et finirons par la caractérisation de leurs propriétés mécaniques et vitrimères, en relation avec la chimie de leurs échanges. Pour améliorer les propriétés mécaniques de ces premiers élastomères siloxanes *polyimines*, nous étudierons dans le **chapitre 5** deux approches, la première consistant à allonger les chaînes siloxanes du réseau pour former des enchevêtrements, et la seconde à former des composites par introduction de silice précipitée.

CHAPITRE 1

Vers des élastomères silicones recyclables : une étude bibliographique

CHAPITRE 1 : VERS DES ELASTOMERES SILICONES RECYCLABLES : UNE ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....19

Introduction19

1. Les polysiloxanes (ou silicones)21

1.1. Propriétés du polydiméthylsiloxane (PDMS) 21

1.1.1. Propriétés de l'unité monomère diméthylsiloxane, $-(CH_3)_2SiO-$ 21

1.1.2. Propriétés de la chaîne22

1.2. Ajustement des propriétés23

1.2.1. Par la chimie23

1.2.1.1. Introduction de groupes non réactifs23

1.2.1.2. Introduction de groupes réactifs23

1.2.2. Par l'architecture24

1.2.2.1. Fonctionnalisation24

1.2.2.2. Réticulation.....24

2. Les élastomères silicones 25

2.1. Les différentes voies de fabrication25

2.1.1. Les élastomères vulcanisables à chaud, EVC.....25

2.1.2. Les élastomères vulcanisables à froid, EVF26

2.1.2.1. Les élastomères vulcanisables à froid monocomposants, EVFI.....26

2.1.2.2. Les élastomères vulcanisables à froid bicomposants, EVFII27

2.2. Les principaux inconvénients des élastomères silicones29

2.2.1. La mise en forme29

2.2.2. Fin de vie des élastomères silicones30

2.2.3. Recyclage des silicones..... 31

2.2.3.1. Le recyclage par régénération 31

2.2.3.2. Le recyclage par dépolymérisation32

3. Vers le recyclage des élastomères silicones..... 32

3.1. Polysiloxanes auto-cicatrisants: une solution pour ne pas jeter les silicones.....33

3.1.1. Auto-réparation par microcapsules polymérisables33

3.1.2. La clé de l'auto-cicatrisation : la chimie supramoléculaire.....34

3.1.2.1. Particules métalliques comme réticulant dynamique.....34

3.1.2.2. Unités supramoléculaires formant des liaisons hydrogène35

3.2. Chimie covalente dynamique: une voie vers le recyclage des élastomères36

3.2.1. Liens covalents réversibles, mécanisme d'échange dissociatif37

3.2.1.1. La réaction de Diels-Alder37

3.2.1.2. Estérification et hydrolyse d'esters boroniques39

3.2.2. Liens covalents échangeables, mécanisme d'échange associatif 41

3.2.2.1. Les *vitrimères* de première génération 41

3.2.2.2. Les nouvelles générations de <i>vitrimères</i>	43
3.2.2.3. Polysiloxanes <i>vivants</i>	46
4. Vers la synthèse de silicones <i>vitrimères</i>	47

Chapitre 1 : Vers des élastomères silicones recyclables : une étude bibliographique

Introduction

Environ 4 millions de tonnes de silicones sont produits chaque année dans le monde,⁶ et leur marché est en continuelle expansion (6 à 7 % par an).⁷ Cette demande croissante s'explique par leur utilisation dans des applications très diverses (joints, adhésifs, formulations cosmétiques, etc...) du fait de leurs propriétés versatiles.

Le marché des silicones est dominé par les huiles et surtout les élastomères (81.5% en 2014) qui présentent des propriétés mécaniques uniques et une exceptionnelle résistance au vieillissement. On les retrouve ainsi dans presque tous les secteurs industriels, comme le montre le Tableau 1.

Tableau 1: Répartition de la consommation des élastomères silicones par secteur d'activité en Europe d'après le comité européen des Silicones.^{8,7}

Secteur d'activité	Répartition de la consommation des élastomères silicones (en %)
Automobile	20
Appareillage électrique	15
Santé / Médical	14
Électroménager	9
Biens de consommation de la vie courante	9
Textile	7
Revêtements	7
Matériels de moulage	7
Machines	5
Autres	7

Cependant, les élastomères silicones présentent aussi un certain nombre d'inconvénients. En effet, ce sont des matériaux thermodurcissables ce qui implique qu'ils doivent être mis en forme avant d'être réticulés et qu'ils ne peuvent ensuite être ni remis en forme ni recyclés. En fin de vie, ils sont principalement dirigés vers l'enfouissement ou l'incinération. De plus, alors que les polymères siloxanes non réticulés ont un pouvoir élevé de mouillabilité et d'adhésion sur certains supports, les élastomères, même adhésifs, ne peuvent être transférés sur des supports autres que celui sur lequel ils ont été réticulés. Ils sont donc commercialisés sous forme de systèmes bi-composants généralement catalysés par des sels métalliques à base d'étain ou de platine. Les deux composants sont mélangés juste avant l'étalement ou la mise en forme et ils réticulent ensuite pour former des élastomères. De plus, de par la composition même de ces formulations, d'autres difficultés apparaissent : la formation de sous-produits pouvant corroder les supports et la dégradation des catalyseurs métalliques à plus ou moins long terme.

Outre les problèmes inhérents à leur fabrication, l'utilisation massive des élastomères silicones rend urgent de savoir les recycler efficacement. Les méthodes actuelles consistent principalement à les dépolymériser par voie chimique, les oligomères obtenus étant ensuite réintroduits dans la synthèse de nouveaux matériaux. Ces dépolymérisations chimiques utilisent majoritairement des solvants, des catalyseurs et des agents de dépolymérisation, ce qui accroît considérablement le coût de recyclage. Une autre voie, par régénération, consiste à transformer les élastomères en poudre, utilisée ultérieurement comme charge structurante dans une matrice compatible. Cependant, cette dernière constitue davantage une revalorisation des déchets silicones qu'un recyclage à proprement parler. Une alternative possible est de prolonger leur durée de vie d'utilisation, c'est-à-dire en faire des matériaux auto-cicatrisants ou auto-réparants. Bien que prometteuse, cette voie repose sur l'introduction, dans le réseau siloxane, de liaisons physiques ou faibles comme des liaisons hydrogène. Ces élastomères sont alors moins résistants aux solvants et leurs propriétés mécaniques sont moindres comparées à celles des élastomères réticulés chimiquement.

La réponse aux problèmes de fabrication, procédés et (re)mise en forme, et de recyclage des élastomères silicones peut être envisagée grâce à la chimie *vitrimère*. Cette nouvelle classe de matériaux, développée par Leibler et coll.,^{1,2,3} consiste en réseaux polymères dont la topologie peut être changée sans modification du nombre total de liens et de leur fonctionnalité moyenne. Ces réseaux sont constitués de fonctions échangeables dont la cinétique est contrôlée par un catalyseur. À basse température, la cinétique d'échange étant très lente, les *vitrimères* se comportent comme des thermodurcissables classiques. À haute température, les échanges rapides permettent aux matériaux de fluer et de relaxer les contraintes, et par conséquent leur remise en forme et leur recyclage. En 2012, Mc Carthy et al.⁹ ont synthétisé par polymérisation anionique de polysiloxanes cycliques des élastomères *vivants*, réparables et recyclables. Le caractère *vivant* de ces élastomères est dû à la présence de bouts de chaînes silanolates (SiO⁻) qui catalysent les réactions d'échanges entre liaisons siloxanes Si-O-Si, dites réactions de *trans-siloxanation*. Les réseaux siloxanes *vivants* présentent donc les caractéristiques des matériaux *vitrimères*.

L'objectif de cette thèse est de proposer de nouvelles voies de synthèse d'élastomères silicones reposant sur la chimie *vitrimère*. Après avoir exposé les principales caractéristiques des polymères siloxanes, qui les rendent, à de nombreux égards remarquables et versatiles, nous présenterons les voies actuelles de fabrication des élastomères silicones ainsi que les problèmes inhérents à chacune. Un aperçu des méthodes de recyclage et de réparation sera ensuite présenté. Enfin, nous aborderons les systèmes *vitrimères* et montrerons comment cette chimie pourrait permettre, intrinsèquement ou par ajout de fonctions échangeables dans le réseau, de (re)mettre en forme, de réparer et de recycler efficacement les élastomères silicones.

1. Les polysiloxanes (ou silicones)

Les polysiloxanes, ou silicones, sont des polymères dont le squelette est constitué d'un enchaînement covalent d'atomes de silicium (*sil*) et d'oxygène (*ox*), le silicium portant deux groupements organiques. Le polysiloxane le plus courant est le poly(diméthylsiloxane), PDMS (Figure 1).

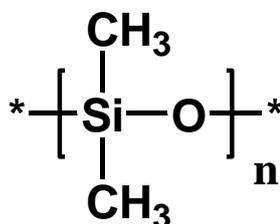


Figure 1 : Structure générale du poly(diméthylsiloxane) (PDMS)

Les silicones font partie de notre quotidien. Nous les trouvons sous forme d'huiles, de mastics, de joints ou de colles et ils sont utilisés dans les formulations cosmétiques, les matériaux médicaux, les gaines isolantes de câbles électriques, les graisses haute performance ou comme agents anti-moussants et imperméabilisants pour tissus, etc...

1.1. Propriétés du polydiméthylsiloxane (PDMS)

Les propriétés physico-chimiques des polysiloxanes découlent directement des propriétés de l'unité monomère diméthylsiloxane.^{10,11,12,13,14,15}

1.1.1. Propriétés de l'unité monomère diméthylsiloxane, $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$

L'atome de silicium se situant dans la troisième période de la classification périodique, il possède des orbitales 3d pouvant interagir avec les doublets non liants de l'oxygène (orbitales 2p). Les orbitales 3d étant plus diffuses, le recouvrement n'est pas efficace. Par conséquent, la liaison Si-O ne présente qu'un caractère partiel de double liaison, néanmoins suffisant pour lui conférer une forte énergie (439 kcal/mol) à l'origine de la bonne stabilité thermique des polysiloxanes (entre -80°C et 250°C) et de leur bonne résistance au vieillissement à la lumière et à l'ozone. Ce caractère partiel de double liaison induit également un grand angle de valence Si-O-Si (143°) (Figure 2) et explique également pourquoi les silanols (Si-OH) sont plus acides (au sens de Bronsted) que les alcools.

La liaison Si-O est par ailleurs également très polarisée, l'atome de silicium étant faiblement électro-négatif (1.7 vs 3.5 pour l'oxygène sur l'échelle de Pauli). Elle est donc très réactive, tant vis-à-vis des nucléophiles par son atome de silicium, que des électrophiles par son atome d'oxygène.

1.1.2. Propriétés de la chaîne

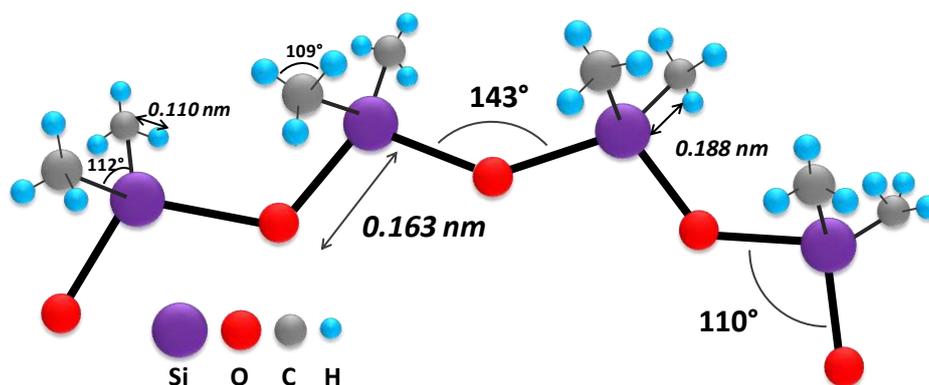


Figure 2 : Caractéristiques structurales d'une chaîne de poly(diméthylsiloxane) (PDMS)

La chaîne polysiloxane, constituée d'un enchaînement d'unités monomères $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$, est amorphe à température ambiante (température de transition vitreuse $T_g \sim -123^\circ\text{C}$ pour les PDMS).

Les groupements méthyles apolaires étant en libre rotation autour de la liaison O-Si-O (barrière de rotation autour de l'axe Si-O ~ 2.5 kJ/mol dans l'unité Me_2SiO), empêchent la chaîne de s'associer avec des molécules voisines : il n'y a donc pas de cohésion intermoléculaire, la chaîne est très flexible et mobile. En conséquence, leur tension superficielle est faible (20.4 mN comparée à l'eau ~ 75 mN/m à 20°C). Les huiles de silicones restent fluides, même pour des masses molaires élevées, et s'étalent facilement sur les surfaces. La tension de surface critique du PDMS étant de 22.7 mN/m, c'est-à-dire plus élevée que sa propre tension de surface, il peut s'étaler facilement sur son propre film.

Les liaisons polaires Si-O peuvent néanmoins interagir entre elles par interactions intramoléculaires dipôle-dipôle. La chaîne polysiloxane adopte alors une structure hélicoïdale avec 6-7 motifs siloxanes par tour, les groupements alkyles tournés vers l'extérieur. Cette combinaison de liaisons Si-O polaires et de groupements latéraux organiques peu ou non polaires donne à la chaîne siloxane une certaine ambivalence, à la fois hydrophile et hydrophobe, elle est dite *amphipathique*. Sur une surface polaire comme du verre, la chaîne siloxane se réorganise de sorte que ses liaisons Si-O interagissent avec cette dernière par interaction dipôle-dipôle, orientant ainsi ses groupes organiques latéraux à l'opposé de la surface (Figure 3). La chaîne est donc fixée à plat (à l'image d'une fermeture éclair) et rend la surface recouverte fortement apolaire. Les PDMS peuvent donc ainsi servir d'hydrofuges, d'anti-adhérents pour les adhésifs polaires, de lubrifiants et d'agents de démoulage.

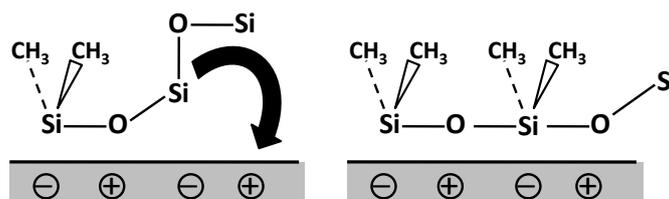


Figure 3 : Interactions de type dipôle-dipôle entre la chaîne de PDMS et une surface polaire

1.2. Ajustement des propriétés

Les propriétés des poly(diméthylsiloxanes) se déduisent donc directement de l'examen de la structure moléculaire de la chaîne. Elles peuvent être modifiées en jouant sur la chimie et l'architecture.

1.2.1. Par la chimie

Il est ainsi possible d'introduire des groupements réactifs ou non sur le squelette siloxane (Figure 4). Cette modification peut se faire sur les positions latérales de la chaîne (groupements X_1 et X_2) ou bien à ses extrémités (groupements Y_1 et Y_2). Si toutes les unités monomères sont identiques (soit $n=0$ ou $m=0$), ce sont des homopolymères polysiloxanes. Dans le cas contraire (m et $n \neq 0$), ce sont des copolymères.

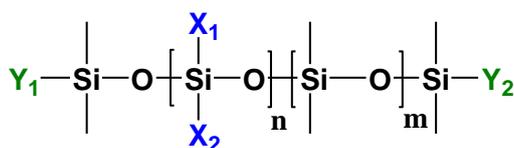


Figure 4 : Structure générale de polysiloxanes

1.2.1.1. Introduction de groupes non réactifs

Les polysiloxanes non réactifs, linéaires et/ou très faiblement ramifiés, constituent la famille des huiles de silicones. En fonction de l'application visée, leurs propriétés thermiques, rhéologiques, diélectriques et de surface ainsi que leur affinité chimique peuvent être adaptées par modification de leur masse molaire et/ou la nature de leurs substituants. Par exemple, le remplacement partiel ($m \neq 0$) ou total ($m=0$) des groupements méthyles du PDMS par des groupes aromatiques permet d'augmenter la solubilité de la chaîne siloxane dans les milieux organiques et sa stabilité thermique. À l'inverse, le remplacement par des groupements hydrocarbonés saturés (C_nH_{2n+1} , $n > 1$) a pour conséquence de diminuer la stabilité thermique du polysiloxane.

1.2.1.2. Introduction de groupes réactifs

Les groupes réactifs peuvent se situer sur une ou deux extrémités Y (polysiloxanes monofonctionnels ou téléchéliques) et/ou latéralement (groupements X_1 et/ou X_2) le long de la chaîne.

Les polysiloxanes téléchéliques les plus fréquents sont di-hydroxylés ($Y_1=Y_2=OH$), cette fonction chimique permet notamment d'allonger les chaînes par réaction de condensation.

Les polysiloxanes comportant des groupes fonctionnels pendants ont des propriétés spécifiques, combinant celles du squelette et celles des fonctions latérales. Dans la majorité des cas, le motif siloxane porte au moins un groupement méthyle ($X_1=CH_3 \neq X_2$). Le groupement fonctionnel peut être directement lié à l'atome de silicium ou bien séparé de ce dernier par un ou plusieurs atomes de carbone, ils sont alors qualifiés de groupements organo-alkyles.

Les groupements réactifs les plus couramment utilisés sont les hydrures (Si-H), les vinyles (Si-CH=CH₂), les hydroxyles (silanol, Si-OH) et les alkoxy (Si-OR).

1.2.2. Par l'architecture

Les polysiloxanes porteurs des groupements réactifs sont employés pour réaliser des fonctionnalisations subséquentes et/ou des réticulations.

1.2.2.1. Fonctionnalisation

Les polysiloxanes fonctionnalisés à une ou deux extrémités sont généralement utilisés pour la synthèse de copolymères bi, tri ou multi-blocs (Figure 5). Ils permettent de conserver certaines propriétés remarquables des polysiloxanes tout en apportant de nouvelles caractéristiques physico-chimiques et thermomécaniques. Le copolymère à blocs PDMS –PEG (polyéthylène glycol) est un tensio-actif très utilisé dans l'industrie.

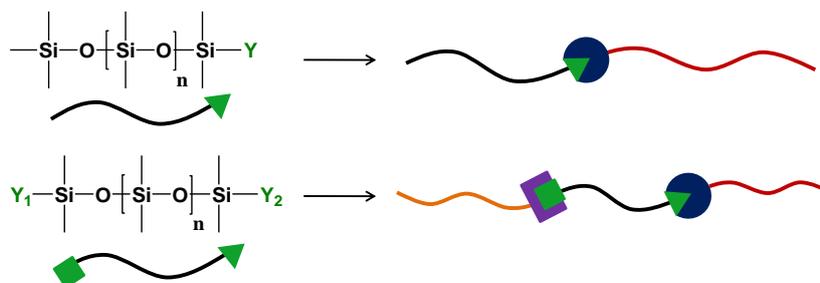


Figure 5 : Synthèse de copolymères multi-blocs à partir de polysiloxanes monofonctionnel et téléchélique

Les polysiloxanes comportant des groupes pendants réactifs permettent d'obtenir des copolymères en peigne dont la nature chimique, lipophiles, hydrophobes, ioniques ou non, permet de régler les propriétés finales (Figure 6). Ces copolymères en peigne sont principalement utilisés dans le domaine des cosmétiques, des peintures, des plastiques et des textiles, comme agent moussant ou anti-moussant, agent dispersant, anticorrosion ou hydrofugeant.

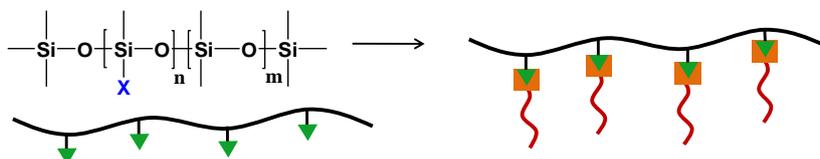


Figure 6 : Synthèse d'un copolymère en peigne à partir d'un polysiloxane comportant des groupes réactifs pendants

1.2.2.2. Réticulation

Les polysiloxanes porteurs de groupes réactifs sont également très utilisés pour synthétiser des élastomères et des résines. Les élastomères seront décrits de manière plus approfondie dans le paragraphe suivant. Les résines sont des polycondensats présentant une structure tridimensionnelle à un degré plus ou moins avancé (Figure 7). En effet, la réaction d'avancement, déjà partiellement

engagée par le fabricant se poursuit chez l'utilisateur par action de la chaleur. Les résines se distinguent des élastomères par leur très haut degré de réticulation. Elles sont souvent employées comme additifs, notamment comme renforts dans les élastomères silicones. Les élastomères sont maintenant décrits de manière plus approfondie.

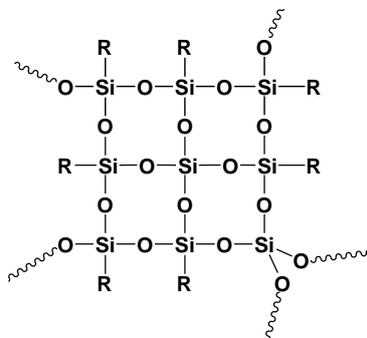


Figure 7 : Résine silicone avec R= CH₃, H, OH

2. Les élastomères silicones

2.1. Les différentes voies de fabrication

Les élastomères silicones se distinguent selon leur mode de fabrication. Il existe deux grandes familles : les élastomères vulcanisables à chaud (EVC) et ceux vulcanisables à froid (EVF).

2.1.1. Les élastomères vulcanisables à chaud, EVC

Les élastomères silicones EVC sont composés de chaînes polysiloxanes linéaires comportant environ 1% de groupes vinyliques latéraux. Les formulations contiennent des peroxydes organiques qui, par élévation de la température, forment des radicaux RO• permettant ensuite une réticulation interchaîne (*vulcanisation = formation de ponts entre chaînes linéaires*) selon le mécanisme détaillé Figure 8. Commercialement, ce type de produit se présente sous la forme d'un seul composant. Dans certains cas, les peroxydes sont ajoutés au mélange au dernier moment afin de prévenir toute évolution du mélange. Pour diminuer leur viscosité, les EVC peuvent également être commercialisés sous forme de dispersions dans un solvant comme le xylène. Ils contiennent souvent des charges renforçantes (silice) et sont utilisés pour fabriquer, par exemple, des durites pour la circulation de fluides chauds (air ou eau pour l'automobile).

Le radical R• attaque la double liaison pour former un nouveau radical qui permet la vulcanisation. Une post-vulcanisation est indispensable pour renforcer le matériau et s'assurer que l'amorceur radicalaire a entièrement réagi. Cette étape s'effectue à une température supérieure à celle de la vulcanisation et correspond à la formation de ponts éthylènes par création de radicaux sur des groupes méthyles.

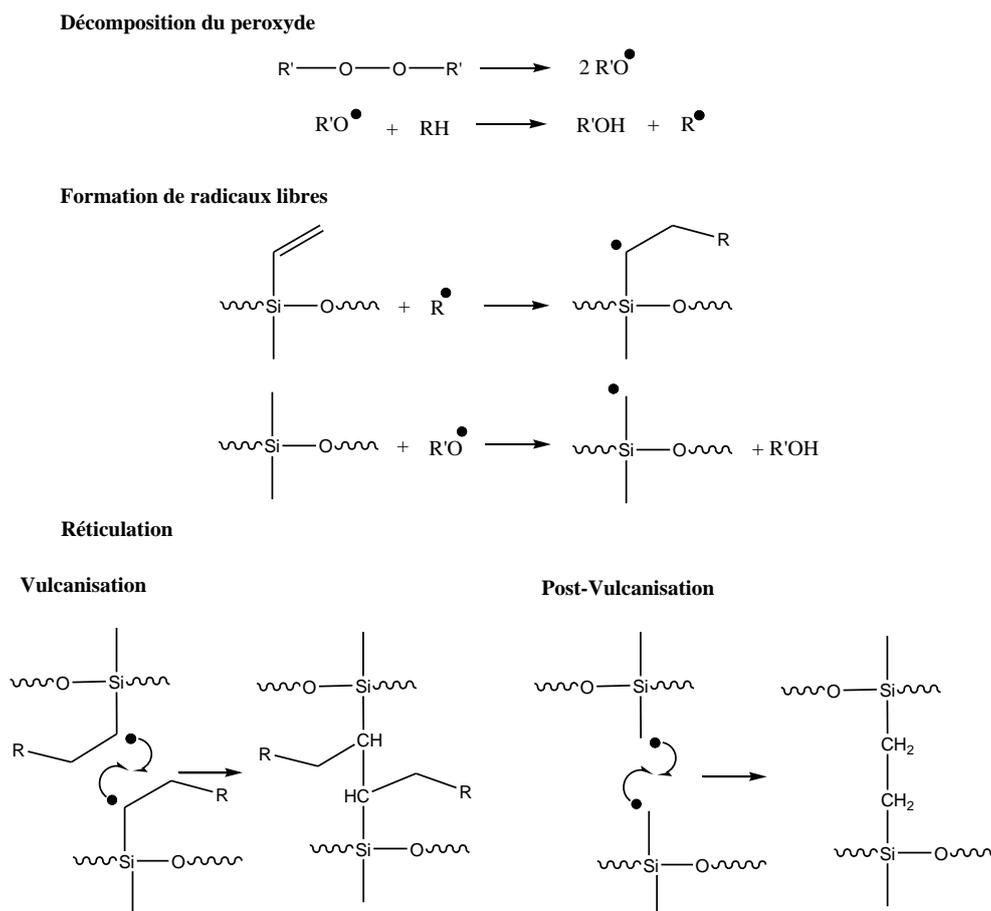


Figure 8 : Mécanisme de réticulation des EVC

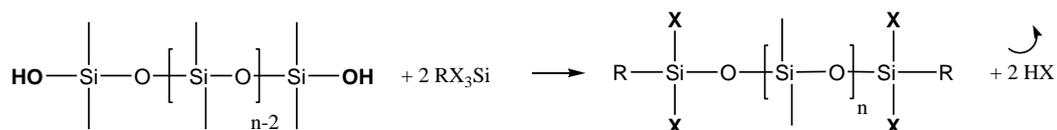
2.1.2. Les élastomères vulcanisables à froid, EVF

Les EVF sont formulés à partir d'huiles réactives de masse molaire variable. La réaction de réticulation s'effectue à température ambiante. Les EVF peuvent être monocomposants, EVFI, ou bicomposants, EVFII.

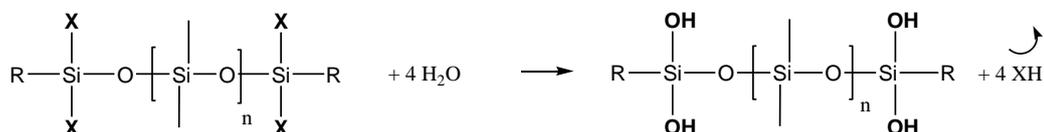
2.1.2.1. Les élastomères vulcanisables à froid monocomposants, EVFI

Les élastomères vulcanisables EVFI sont constitués de polysiloxanes dihydroxylés mélangés à des agents de réticulation de type RX_3Si ou X_4Si , où X est un groupe hydrolysable ($X = \{OR, NR, OCOR, \text{etc.}\}$). Ils contiennent généralement une charge renforçante comme la silice. La première étape (Figure 9) se produit au moment de la préparation et consiste en la formation de polysiloxanes fonctionnels par réaction entre les polysiloxanes dihydroxylés et les agents de réticulation. La réticulation (2^{ème} étape, Figure 9) est ensuite activée par l'humidité ambiante et se poursuit par la condensation des chaînes hydrolysées entre elles (3^{ème} étape, Figure 9).

1^{ère} étape : Formation de polysiloxanes fonctionnels par réaction entre les polysiloxanes dihydroxylés et l'agent de réticulation



2^{ème} étape : Formation des huiles réactives sous l'action de l'humidité atmosphérique



3^{ème} étape : Condensation des huiles entre elles

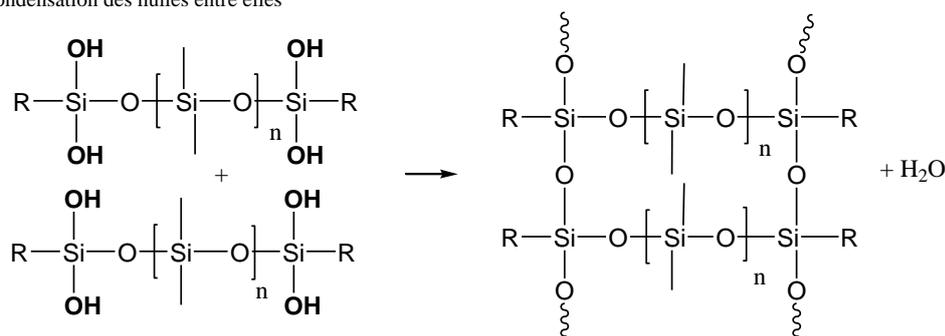


Figure 9 : Les différentes étapes de la réticulation des EVFI

La nature des produits volatils formés (HX) déterminera le type de mastics (acétiques ou neutres). Les formulations monocomposantes les plus courantes présentent les groupes hydrolysables acétoxysilanes (X=OOC-CH₃). Ce sont des systèmes prêts à l'emploi dont la réticulation démarre dès que le produit se retrouve en contact avec l'humidité de l'air, en dégageant de l'acide acétique. C'est l'odeur caractéristique des joints sanitaires.

La réticulation se propage de l'extérieur vers l'intérieur, et ralentit avec l'avancement de la réaction. En effet, la diffusion de l'humidité ambiante est de plus en plus lente, le réseau siloxane formé à l'extérieur étant par nature (et fonction) hydrophobe.

2.1.2.2. Les élastomères vulcanisables à froid bicomposants, EVFII

Ces systèmes se présentent en deux parties, A et B, dont l'une contient le catalyseur. La réticulation s'initie lorsque les deux produits sont mis en contact. Plusieurs modes de réticulation existent :

1- Hydrosilylation

Cette réaction repose sur la capacité du groupe hydrogénosilane à réagir avec une double liaison carbone-carbone en présence de complexes de platine (Figure 10).

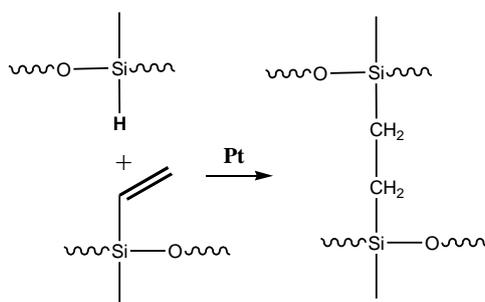


Figure 10 : Réticulation des EVFII par réaction d'hydrosilylation

La réticulation a lieu généralement à température ambiante mais peut être fortement accélérée par élévation de température. L'avantage de ce mode de réticulation est qu'il ne conduit à la formation d'aucun sous-produit. C'est la voie la plus couramment utilisée.

2- Couplage déshydrogénant

Cette réaction consiste à faire réagir un hydrogénosilane avec un silanol en présence d'un sel d'étain utilisé comme catalyseur (Figure 11).

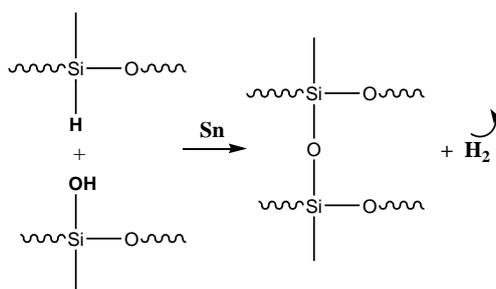


Figure 11 : Réticulation des EVFII par couplage déshydrogénant

L'avantage de ce mode de réticulation est de conduire à la formation de dihydrogène gazeux, qui, si la réaction est rapide, peut être utilisé comme agent porophore pour former des mousses. Ces dernières sont principalement employées comme barrière haute protection dans les bâtiments.

3- Condensation

Cette réaction se produit entre une fonction silanol et une fonction alkoxy, en présence de sels d'étain et dégage un alcool (Figure 12).

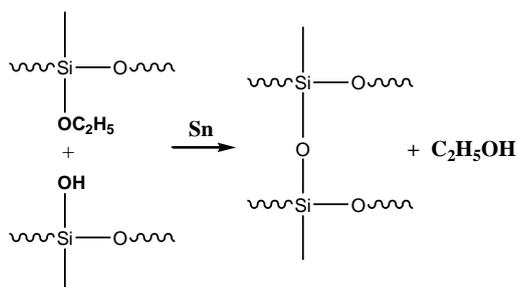


Figure 12 : Réticulation des EVFII par condensation

2.2. Les principaux inconvénients des élastomères silicones

Compte tenu de leurs propriétés mécaniques remarquables et de leur exceptionnel vieillissement, les élastomères silicones n'ont cessé de se développer dans le secteur industriel, le bâtiment et les produits grand public. Cependant, ils présentent deux inconvénients majeurs : leur mise en forme, puisqu'ils doivent être réticulés dans leur forme définitive, et leur recyclage, puisqu'ils sont réticulés chimiquement et que les liaisons siloxanes sont très fortes.

2.2.1. La mise en forme

Les modes de réticulation chimique présentés précédemment sont covalents et irréversibles. Les élastomères doivent donc être fabriqués dans leur forme définitive : ce sont des thermodurcissables, et c'est pourquoi ils sont commercialisés sous forme de systèmes bi-composants à mélanger au dernier moment. Mais une fois réticulés, les élastomères silicones ne peuvent pas être remis en forme.

De plus, leur transfert sur un support autre que celui sur lequel ils ont été formés est impossible. Bien que la chaîne siloxane non réticulée soit suffisamment flexible pour s'étaler et adhérer à une surface, les chaînes du réseau perdent cette capacité. L'élastomère doit donc être formé non seulement dans sa forme définitive mais aussi, lorsque nécessaire, sur son support définitif.

Enfin, comme nous l'avons vu, la plupart des réactions, EVFI et II, nécessitent des catalyseurs métalliques et dégagent des sous-produits qui peuvent être corrosifs pour les supports. Les catalyseurs, essentiellement d'étain et de platine, sont chers, toxiques, et peuvent se dégrader. Il n'est pas rare d'observer le noircissement des huiles siloxanes de base (Figure 13) ou des élastomères formés, consécutivement à la précipitation des catalyseurs de platine ou d'étain sous leur forme métallique, non efficace pour la réticulation.



Figure 13 : Noircissement d'une huile de (méthylhydrosiloxane)-diméthylsiloxane dû à la précipitation du catalyseur de platine

Les inconvénients propres à chaque mode de réticulation sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Principaux inconvénients des modes de réticulation des élastomères de silicones

Type d'élastomères silicones	Nombre de composants	Inconvénients
EVC	1 (ou 2)	- Stabilité thermique et à long terme de la formulation - Présence de solvants dans certains cas - Nécessité d'une post-vulcanisation
EVFI	1	- Formation de sous-produits volatils - Réaction lente (~ 1 jour) (amorceur = humidité de l'air, réaction limitée par la diffusion) - Problème de conservation de la formulation après ouverture
EVFII	2	- Catalyseurs métalliques toxiques (platine ou étain) - Stabilité des formulations (précipitation des catalyseurs) - Formation de sous-produits corrosifs pour les substrats avec le catalyseur d'étain - Catalyseurs sensibles à la présence de poisons tels que des amines ou sulfures

2.2.2. Fin de vie des élastomères silicones

Dans les années 1960, au début de leur commercialisation, les polymères silicones étaient considérés comme très peu, voire pas du tout, biodégradables. Les études portant sur les voies possibles de dégradation se sont intensifiées avec l'explosion de leur consommation.

Dans la littérature, on retrouve deux grandes études concernant les déchets silicones : la première menée aux États-Unis par Allen¹⁶ en 1993 et la seconde réalisée en France par Ohannessian⁸ en 2008.

Pour les déchets silicones, il existe quatre modes d'entrée dans l'environnement (Tableau 3), les élastomères étant exclusivement dirigés vers l'enfouissement (stockage en Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux, ISDND) et l'incinération.⁶

Tableau 3 : Estimation des orientations en fin de vie des silicones fluides et solides⁸

Destination en fin de vie	Silicones Solides (résines et élastomères)	Silicones fluides
Enfouissement (ISDND)	57%	30%
Incinération	35%	26%
Assainissement des eaux usées	6%	38%
Volatilisation dans l'atmosphère	2%	6%

Enfouissement

L'enfouissement consiste en la dégradation chimique des polysiloxanes dans les sols, majoritairement par scission aléatoire (hydrolyse) des liaisons Si-O du squelette (processus abiotique).¹⁷ Des études¹⁸ ont montré que le produit principal de cette dégradation est le diméthylsilanediol (DMSD), composé très instable et très réactif, qui est ensuite biodégradé et transformé en CO₂ et silicates.⁶

Les polysiloxanes sont hydrolysés dans les sols en quelques jours. Ce temps de dégradation dépend de nombreux facteurs dont la qualité des sols¹⁹ (pH, minéralogie, teneur en matières organiques), le taux d'humidité²⁰ (les réactions de dégradations sont plus rapides dans des sols secs qu'humides), le taux de cations échangeables et le type d'argiles éventuellement présentes^{21,22} (les argiles semblent catalyser la dégradation). Néanmoins, il n'existe pas réellement de consensus sur la biodégradation des polysiloxanes.

Incineration

Lors de l'incinération, les polysiloxanes subissent une dégradation oxydante des liaisons Si-C et une dépolymérisation par rupture des liaisons Si-O. Cette dégradation thermique engendre donc une diminution de la longueur des chaînes qui sont libérées en phase gazeuse sous forme d'oligomères cycliques volatils, en même temps que du CH₄, du CO₂ et du CO.²³ Les résidus solides sont principalement constitués de silice.

2.2.3. *Recyclage des silicones*

Le volume de silicones recyclés, bien que difficilement quantifiable, reste très faible comparé à la quantité produite. En effet, dans beaucoup de produits formulés, les silicones sont employées en très petites quantités. Ainsi, compte tenu du coût énergétique nécessaire pour les extraire, leur recyclage n'est pas viable économiquement. De plus, dans certains secteurs d'activité, comme le milieu médical où les adhésifs silicones sont très utilisés, leur recyclage n'est pas approprié, ces derniers pouvant contenir des cellules ou des résidus pileux après utilisation.

Étant donné l'étendue et la diversité des applications des silicones, leur recyclage est souvent réfléchi au cas par cas. Il n'existe donc pas de filière dédiée, bien que deux voies soient possibles : par régénération et par dépolymérisation.

2.2.3.1. Le recyclage par régénération

La régénération repose sur la réduction en poudre de silicones solides (élastomères ou résines) par broyage mécanique ou par ultrasons.²⁴ La poudre peut ensuite être utilisée comme charge structurante dans une matrice compatible, comme le caoutchouc époxydé²⁵ mais le plus souvent dans une matrice silicone, ce qui permet, par exemple, d'abaisser le coût de production des moules silicones.²⁶

2.2.3.2. Le recyclage par dépolymérisation

Les silicones réticulés peuvent être dépolymérisés par voie thermique (pyrolyse entre 350°C et 700°C) ou chimique^{27,28,29} (utilisation d'agent de dépolymérisation : diméthyledihalogénosilanes,²⁹ amines,²⁸ diéthyléther de trifluorure de bore³⁰), sous forme de petits (cyclo)diméthylesiloxanes volatils, principalement du D₄. Ces oligomères peuvent ensuite être réutilisés dans la synthèse de nouveaux matériaux silicones. Cependant, à l'heure actuelle, les différentes voies étudiées impliquent une dépolymérisation soit à très haute température (>200°C), soit incomplète donc insuffisamment efficace.²⁸

Dans certains cas, ce procédé peut être précédé par le procédé de régénération : après broyage, les élastomères sont dépolymérisés par voie chimique.²⁹ Dans ce cas, la dépolymérisation est accélérée car la diffusion des réactifs au sein du réseau est moins limitée.

Plus récemment, Weidauer et al.²⁷ ont proposé une nouvelle méthode de dépolymérisation des silicones en présence d'un catalyseur de zinc ou de fer et d'anhydrides d'acides gras comme agent de dépolymérisation (Figure 14). Les produits de cette dépolymérisation sont des alkoxy-silanes de faible masse molaire, qui peuvent être réutilisés dans des processus de polymérisation. Les avantages de cette méthode sont multiples : elle ne requière ni solvant ni conditions inertes, et les sous-produits (acides gras) peuvent être séparés de la phase aqueuse et régénérés en anhydrides.

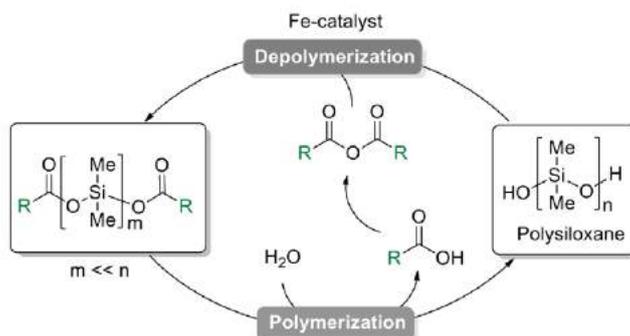


Figure 14: Recyclage des polysiloxanes catalysé par des anhydrides d'acides gras²⁷

Cependant, cette méthode nécessite 5 mol% de catalyseur et s'effectue à 200°C pendant 24h, ce qui rend le procédé long et coûteux.

3. Vers le recyclage des élastomères silicones

Une alternative au recyclage des élastomères est la prolongation de leur durée de vie d'utilisation. Dans cette optique, de nouveaux matériaux dits *auto-cicatrisants* ont émergé, basés sur la chimie supramoléculaire. Cependant, d'un point de vue mécanique, ces élastomères ne concurrencent pas les élastomères obtenus par réticulation chimique. La *chimie covalente dynamique (DCC)*, terme défini par Rowan et al.³¹ en 2002, a permis de concilier bonnes propriétés mécaniques, résistance aux solvants et recyclabilité. Les réseaux obtenus grâce à cette chimie sont appelés *Réseaux Adaptables Covalents* (ou CANs en anglais).³²

3.1. Polysiloxanes auto-cicatrisants: une solution pour ne pas jeter les silicones

Dans l'optique de prolonger leur durée de vie, l'*auto-cicatrisation* des élastomères est une thématique de recherche en pleine expansion.^{33,34,35} Un matériau *auto-cicatrisant* est capable de reformer des liens rompus, à température ambiante, sans stimulus extérieur et ce, plusieurs fois de suite. L'*auto-cicatrisation* repose sur des échanges dynamiques de liaisons faibles, par exemple des liaisons hydrogène.^{33,34} Elle est à distinguer de l'*auto-réparation* qui nécessite l'application d'un stimulus extérieur ou qui ne peut se produire qu'une seule fois.

Dans cette partie, nous allons présenter quelques systèmes *auto-réparants* et *auto-cicatrisants*.

3.1.1. Auto-réparation par microcapsules polymérisables

L'un des premiers élastomères silicones *auto-réparants* a été développé par Keller et al.³⁶ par incorporation de deux sortes de microcapsules au sein du réseau. Cet élastomère siloxane *auto-réparant* s'inspire du système époxy préalablement développé par White et al.³⁷ en 2001. L'une des microcapsules contient un polysiloxane de forte masse molaire terminé par des fonctions vinyliques et un catalyseur de platine (capsules *résine*), tandis que l'autre contient un polysiloxane portant des fonctions hydrogénosilanes latérales (capsules *amorçeur*) (Figure 15 a). Lorsque le matériau est endommagé, les microcapsules *résine* et *amorçeur* se rompent le long de la fissure, libérant les fluides qu'elles contiennent, qui se mélangent et comblent la fissure (Figure 15 b). Par réaction d'hydrosilylation, ils forment une couche d'élastomère de même nature que la matrice-hôte reliant les deux bords de la fissure. Ce matériau est renforcé par les microcapsules et après réparation, il récupère entre 70 et 100% de sa contrainte initiale à la rupture.

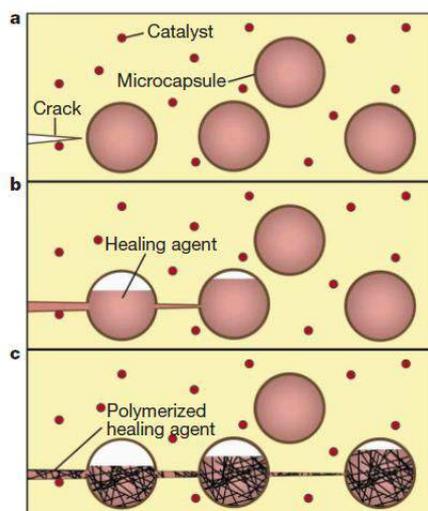


Figure 15 : (a) Matrice composite contenant des microcapsules d'agent réparant polymérisable et de catalyseur. (b) Rupture des microcapsules lors de la propagation d'une fissure et remplissage de la fissure par l'agent réparant par capillarité. (c) Polymérisation de l'agent réparant induite par le catalyseur permettant de fermer la fissure. D'après³⁷.

La réaction d'hydrosilylation est cependant très sensible à la présence d'amines ou d'autres composés inhibant l'action du catalyseur de platine. Elle n'est donc pas adaptée pour la réparation de la plupart des thermodurcissables qui contiennent ce type de fonctions. Pour réaliser une résine vinylester composite, Cho et al.^{38,39} ont donc utilisé la réaction de condensation des silanols et des alcoxy catalysée par des sels d'étain (Paragraphe 2.1.2). Le catalyseur d'étain est incorporé dans des microcapsules de polyuréthane tandis que les polydiméthylesiloxanes dihydroxylés ((HO)SiMe₂-(OSiMe₂)_n-SiMe₂(OH)) et les polyéthoxysiloxanes (Me₃Si-(OSi(OC₂H₅)₂)_n-SiMe₃), non compatibles avec la matrice, y sont piégés sous forme de gouttelettes. Comme précédemment, lorsqu'une fissure se propage, les différents composants se mélangent et réagissent pour la réparer. Cependant, l'élastomère silicone formé présente des propriétés mécaniques différentes de celles de la matrice et modifie ces dernières.

Ce processus d'*auto-réparation* permet donc de limiter la propagation d'une fissure mais ne peut être utilisé qu'une seule fois (processus *one-shot*). Nous allons maintenant exposer comment la chimie supramoléculaire permet d'obtenir des matériaux *auto-cicatrisants* capables de se réparer plusieurs fois.

3.1.2. La clé de l'*auto-cicatrisation* : la chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire repose sur des interactions non-covalentes et de faible énergie (Figure 16) : interactions de Van der Waals (0.4 à 4 kJ/mol), interactions hydrophobes, liaisons hydrogène (4 à 40 kJ/mol), interactions aromatiques (recouvrement π - π , π -cation, π -liaisons H), interactions électrostatiques (coulombiennes, dipolaires et par polarisation ; 60 à 200 kJ/mol) et liaisons de coordination métal/ligand (200 à 330 kJ/mol).

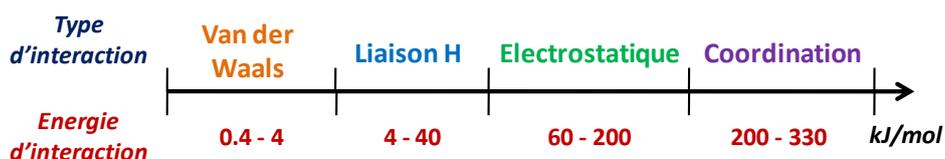


Figure 16 : Les principales interactions supramoléculaires classées selon leur énergie.

3.1.2.1. Particules métalliques comme réticulant dynamique

En 2012, Odriozola et coll.³⁵ ont développé un élastomère silicone réparable en introduisant des nanoparticules d'argent comme points de réticulation (Figure 17).

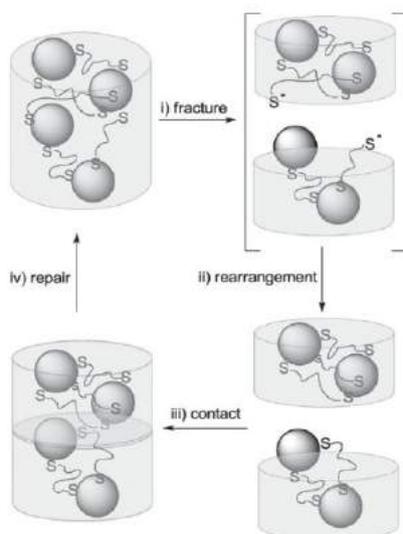


Figure 17 : Mécanisme de réparation d'un élastomère de silicone réticulé par des nanoparticules d'argent.³⁵

La réparation de ces élastomères repose sur les réactions de formation et de rupture de liaisons thiol-argent (complexation). Cependant, ces élastomères ne répondent pas à la définition de *l'auto-cicatrisation* car le processus nécessite l'application d'une forte pression extérieure.

3.1.2.2. Unités supramoléculaires formant des liaisons hydrogène

En 2008, Leibler et al.³⁴ ont développé de nouveaux élastomères dynamiques basés sur l'assemblage par liaisons hydrogène de petites molécules non cristallisables (Figure 18). Pour obtenir de bonnes propriétés élastomères, le matériau est plastifié avec du dodécane. Ces caoutchoucs sont facilement mis en forme en chauffant et peuvent *s'auto-cicatriser* plusieurs fois à température ambiante et sans stimulus extérieur.

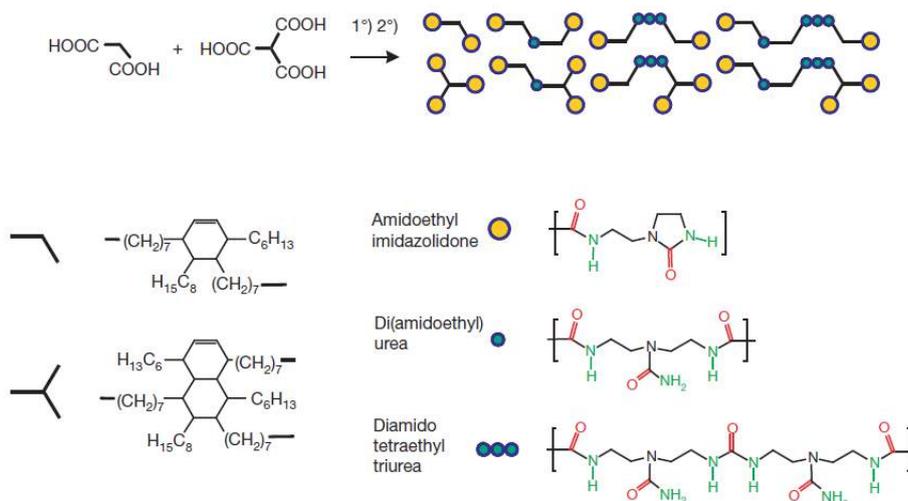


Figure 18 : Conception et chimie d'un caoutchouc auto-cicatrisant à base de petites molécules (adapté de la référence ³⁴)

Ce concept a été adapté aux polysiloxanes⁴⁰ qui, compte tenu de leur faible Tg (-123°C) ne nécessitent pas de plastifiants. Les matériaux obtenus présentent des propriétés caoutchoutiques et des propriétés d'*auto-cicatrisation* à température ambiante et à basse température.

De nombreuses études ont été menées pour fonctionnaliser des polysiloxanes avec des groupements induisant la réticulation par liaisons hydrogène. Ainsi, Colombani et al.⁴¹ ont fonctionnalisé un polysiloxane avec des motifs *bis*-urée. L'auto-assemblage par liaisons hydrogène de ces motifs étant partiellement cristallin, l'élastomère est réticulé physiquement. À température ambiante, ces matériaux présentent de bonnes propriétés mécaniques modulables avec la température. En effet, en jouant sur la nature chimique du groupe porteur du motif *bis*-urée, il est possible de modifier la température de fusion des auto-assemblages cristallins et donc la température de remise en forme des matériaux. Après fusion des points de réticulation, le matériau coule et est facilement recyclable. Cependant, au-delà de 150°C, le motif *bis*-urée se dégrade.

Roy et al.⁴² ont incorporé au sein de chaînes de poly(diméthylsiloxane) un motif *tris*-urée permettant la réticulation par 4 liaisons hydrogènes (Figure 19). Le matériau obtenu présente de bonnes propriétés d'*auto-cicatrisation*, mais son manque d'élasticité n'a pas permis de le caractériser mécaniquement.

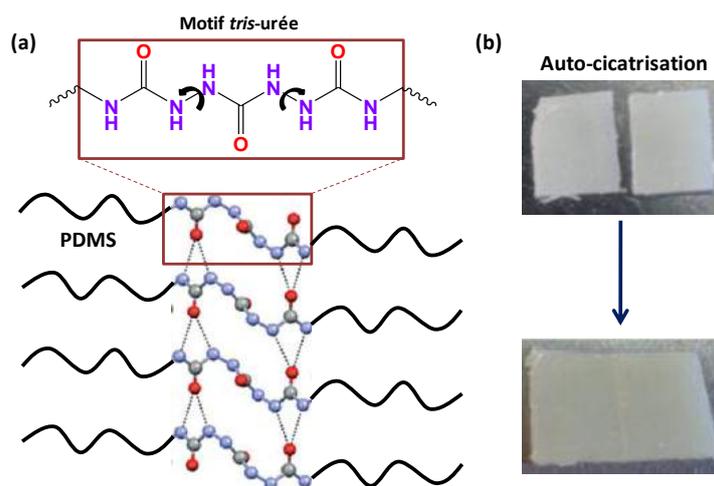


Figure 19 : (a) Réseau siloxane supramoléculaire développé par Roy et al.⁴² par l'incorporation de motifs *tris*-urée au sein de chaînes de poly(diméthylsiloxane). (b) Auto-cicatrisation du matériau.

3.2. Chimie covalente dynamique: une voie vers le recyclage des élastomères

Les interactions non covalentes présentent l'avantage d'être aisément réversibles compte tenu de leur faible énergie. Cependant, du fait de cette faiblesse, les propriétés mécaniques des élastomères réticulés supramoléculaires ne concurrencent pas celles des réseaux réticulés chimiquement. Les points de réticulation covalents sont plus favorables à l'obtention d'une contrainte à la rupture élevée et d'une meilleure élasticité. Néanmoins, comme nous l'avons déjà évoqué, la chimie covalente n'est pas compatible avec le recyclage.

La chimie covalente dynamique allie la robustesse des liaisons covalentes et la réversibilité des liaisons supramoléculaires.³¹ Les matériaux dont les points de réticulation sont covalents dynamiques, sont appelés *réseaux adaptables covalents* ou CANs.³² Parmi ces CANs, on distingue les réseaux à liens covalents réversibles (Figure 20 (a)) et les réseaux à liens covalents échangeables, les *vitrimères* (Figure 20 (b)). La réversibilité des premiers repose sur un mécanisme dissociatif, et conduit à un équilibre entre la formation et la rupture des liaisons du réseau. Une des réactions les plus courantes est celle de Diels-Alder. Les réactions d'échange au sein des *vitrimères* reposent sur un mécanisme associatif, ce qui permet de réorganiser le réseau sans modifier sa fonctionnalité moyenne ni son nombre de liaisons.¹ Depuis leur découverte en 2011 avec des réseaux utilisant la *transéstérification* comme réaction d'échange associative,^{2,3} des nouveaux *vitrimères* ont été formulés en faisant intervenir d'autres réactions d'échange.

En combinant à la fois la chimie supramoléculaire et la chimie covalente dynamique, il est possible d'obtenir des élastomères *auto-cicatrisants* présentant de bonnes propriétés mécaniques.⁴³

Nous allons maintenant présenter quelques exemples de CANs dont certains à base de polysiloxanes.

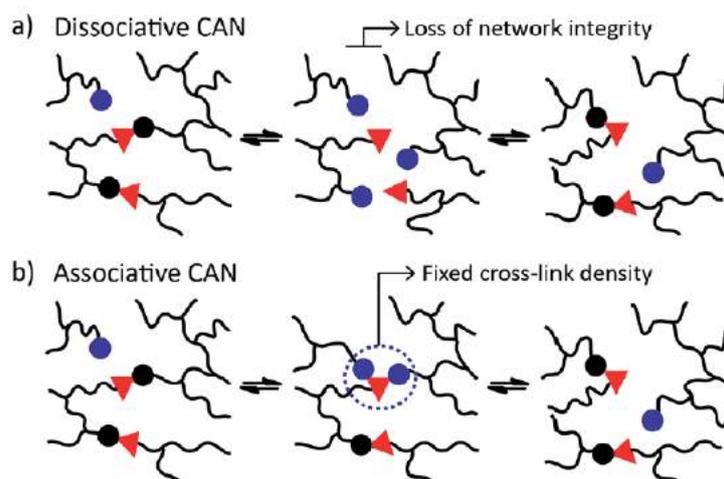


Figure 20 : Réseaux covalents adaptables (CANs) basés sur un mécanisme d'échange (a) dissociatif ou (b) associatif (schéma extrait de Denissen et al.⁴⁴)

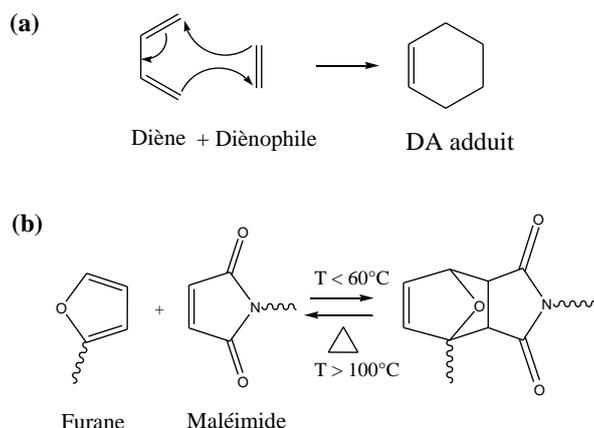
3.2.1. Liens covalents réversibles, mécanisme d'échange dissociatif

Parmi la chimie des liaisons covalentes réversibles se trouvent la réaction de Diels-Alder et la réaction de formation-hydrolyse des esters boroniques.

3.2.1.1. La réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder (DA) se produit entre un *diène* conjugué et un alcène activé, dit *diénophile* et conduit à la formation d'un produit cyclique, dit *adduit* (Figure 21 (a)). Selon la structure chimique des réactifs et sous certaines conditions de température, cette réaction est réversible. À titre d'exemple, la réaction du furane (*diène*) et du maléimide (*diénophile*) conduit à l'*adduit* en dessous de 60°C, redissociable au-dessus de 100°C (Figure 21 (b)). La réaction de dissociation est dite *réaction de rétro*

Diels-Alder. L'avantage de cette réaction d'échange est qu'elle ne nécessite pas de catalyseur et ne produit pas de sous-produit.



**Figure 21 : (a) Réaction de Diels-Alder entre un diène et un diénophile
(b) Exemple pour la paire furane/maléimide**

Cette réaction a été très étudiée pour le recyclage d'élastomères, notamment avec la paire furane/maléimide. De tels élastomères peuvent être obtenus par mélange d'un polymère fonctionnel (polydiène ou polydiénophile) avec une petite molécule difonctionnelle (*bis*-maléimide ou difurane) comme réticulant (Figure 22).

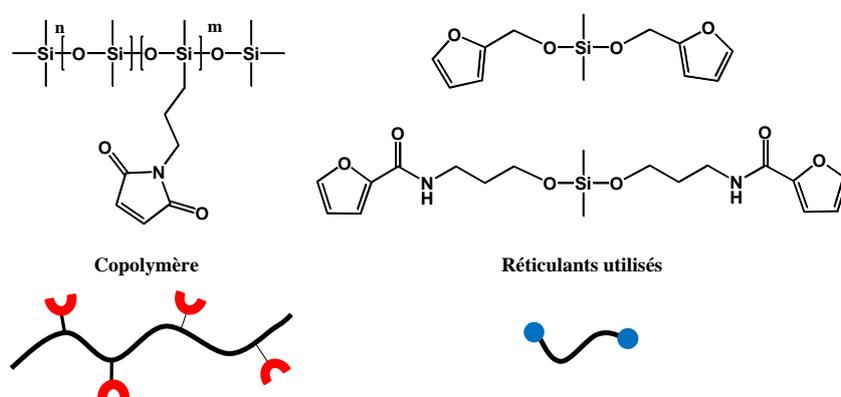


Figure 22 : Copolymère fonctionnel et réticulants utilisés pour la synthèse d'élastomères silicones réticulés réversiblement (références 45,46)

Les élastomères silicones ainsi obtenus^{45,46} sont totalement remodelables et recyclables en fonction de la température (Figure 23), des petits morceaux pouvant être remis en forme sous presse chauffante. Cependant, ce processus étant relativement lent, les morceaux doivent être chauffés préalablement dans la forme désirée pendant 1.5h sous presse chauffante (140°C – 20 MPa), et le nouvel échantillon consolidé à 80°C pendant 24h. Une alternative de recyclage consiste à chauffer le matériau au-delà de 100°C en présence d'une molécule monofonctionnelle compétitrice du réticulant (ici du furane), ce qui conduit au polyadduit non réticulé.

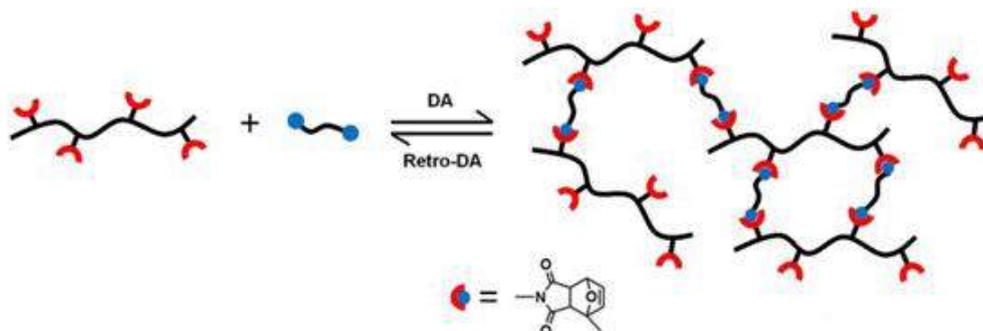


Figure 23 Schéma de principe illustrant la formation du réseau par DA et sa dissociation par rétro DA (adapté de la référence⁴⁶)

Aux températures élevées, les matériaux sont moins réticulés, ce qui permet une relaxation rapide des contraintes. Cette diminution de la connectivité se traduit également par une chute brutale de la viscosité. Dans la gamme de température où la réaction de rétro-Diels-Alder est favorisée, les matériaux obtenus sont solubles. Par abaissement de la température, les points de réticulation se reforment et les matériaux retrouvent leurs propriétés et leur connectivité initiales.⁴⁶

3.2.1.2. Estérification et hydrolyse d'esters boroniques

Des élastomères siloxanes ont récemment été synthétisés grâce à la chimie covalente réversible des esters boroniques (Figure 24).⁴⁷

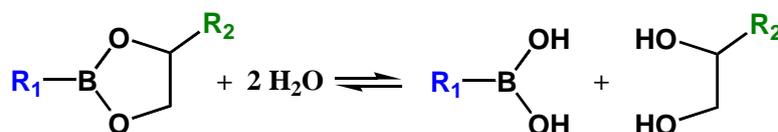


Figure 24 : Équilibre entre estérification et hydrolyse des esters boroniques

Les esters boroniques étant très réactifs à l'hydrolyse à température ambiante, ils sont très sensibles à l'humidité de l'air, et les matériaux utilisant ce type de réticulation sont généralement très mous. Pour leur apporter une certaine stabilité dimensionnelle et une tenue mécanique, Zuo et al.⁴⁷ ont adjoint un second type de réticulation irréversible. Ces doubles réseaux présentent des propriétés d'*auto-cicatrisation* : un échantillon coupé en deux se ressoude spontanément en moins de 30 minutes à température ambiante (Figure 25).⁴⁷ Cette cicatrisation est favorisée en présence d'eau qui hydrolyse les esters boroniques à la surface de la coupure en 1,3 diols et en acides boroniques qui peuvent reformer ultérieurement les esters. Le matériau *auto-cicatrisé* présente néanmoins des propriétés mécaniques dégradées : 60% de l'élongation initiale à la rupture et 77% de la contrainte initiale à la rupture. En effet, le processus d'*auto-cicatrisation* ne permet de reformer que les points de réticulation covalents réversibles (esters boroniques), les points de réticulation irréversibles étant rompus de façon définitive. Ces élastomères silicones sont donc *auto-cicatrisants* mais non recyclables.

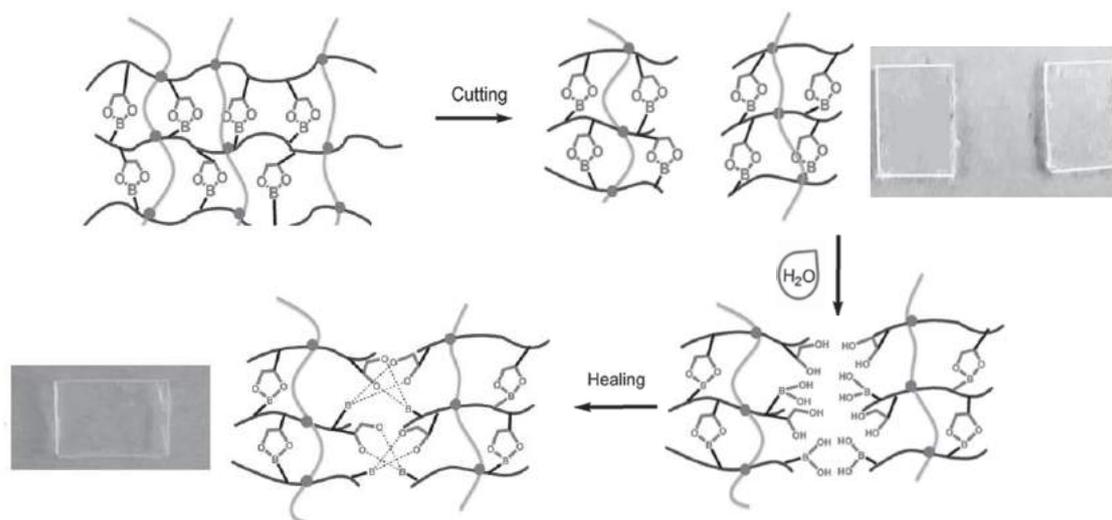


Figure 25 : Mécanisme d'auto-cicatrisation des élastomères silicones réticulés par des liens covalents réversibles (esters boroniques) et covalents irréversibles. D'après ⁴⁷

Une réticulation réversible d'élastomères silicones peut être obtenue grâce à la formation d'un complexe amine-boronate (Figure 26),⁴⁸ la liaison dynamique B-N s'échangeant à 60°C. L'élastomère peut également être dé-réticulé par ajout d'amines monofonctionnelles compétitrices. Lorsqu'elles sont évaporées, le réseau se reforme. Ces fonctions amine-boronate présentent l'avantage d'être résistantes à l'hydrolyse. Cependant, au-delà de 130°C, les échantillons sont dégradés irréversiblement.

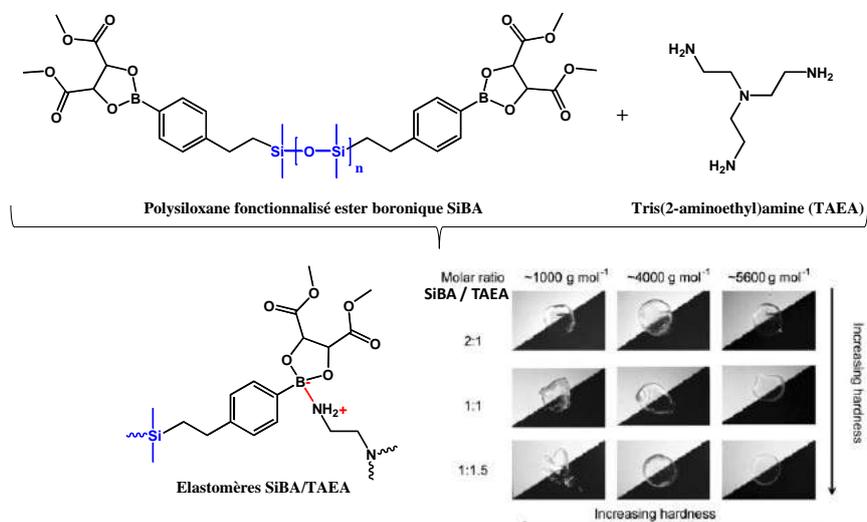


Figure 26 : Réticulation par réaction entre une tri-amine (TAEA) et un polysiloxane difonctionnalisé ester boronique (SiBA). La rigidité de l'élastomère est contrôlée par la masse molaire du composé SiBA et du rapport SiBA/TAEA (adapté d'après⁴⁸)

Plus récemment, Lai et al.⁴⁹ ont synthétisé un réseau siloxane rigide ($E = 182 \pm 15.8$ MPa) capable de se réparer en présence d'eau. Les chaînes polysiloxanes sont réticulées par formation d'une unité boroxine (Figure 27). Le mécanisme de réparation est semblable à celui de Zuo et al.⁴⁷ : l'eau appliquée sur les surfaces fraîchement coupées hydrolyse les unités boroxines et génère ainsi des acides boroniques reformant des liens boroxines après séchage. Néanmoins, du fait de leur rigidité, ces

matériaux présentent une faible élongation à la rupture (< 10%) et ne relaxent que partiellement les contraintes (contrainte résiduelle de 1.82 MPa après 20 min à 20°C).

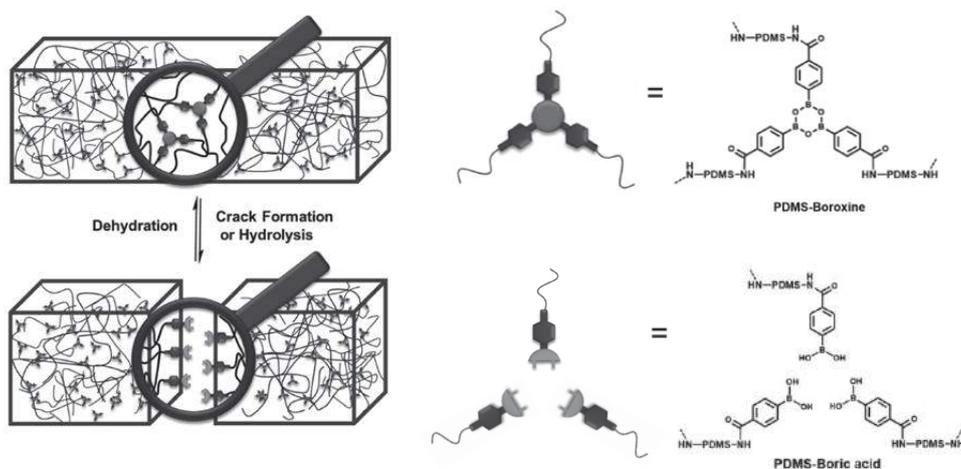


Figure 27 : Processus dissociatif de réparation induite par l'eau dans les réseaux siloxanes boroxines. Adapté d'après ⁴⁹

3.2.2. Liens covalents échangeables, mécanisme d'échange associatif

Les *vitrimeres* sont des CANs dont les liaisons covalentes s'échangent par mécanisme associatif. La première génération, découverte en 2011, utilise la *transestérification*. De nouvelles générations utilisant d'autres réactions d'échange associatives ont depuis été développées.

3.2.2.1. Les *vitrimeres* de première génération

Les *vitrimeres*, découverts par Leibler et al.,¹ sont une nouvelle classe de polymères, au côté des deux grandes familles déjà existantes, les *thermoplastiques* et les *thermodurcissables*.

Les *thermoplastiques* sont constitués de chaînes de très grandes masses molaires, non liées entre elles mais enchevêtrées. Ces enchevêtrements sont à l'origine des propriétés mécaniques de ces matériaux. Ils sont malléables et recyclables au-dessus de leur température de transition vitreuse T_g , les chaînes de polymère pouvant alors diffuser les unes par rapport aux autres selon un phénomène de reptation, le matériau se ramollit et s'écoule. Pour $T < T_g$, les *thermoplastiques* sont des solides vitreux assez fragiles. Leur inconvénient majeur est qu'ils sont solubles en bon solvant, ce qui les rend inadaptés pour de nombreuses applications.

Les *thermodurcissables* sont constitués de chaînes polymères liées entre elles de manière covalente (réticulation). Les propriétés mécaniques de ces réseaux chimiques sont supérieures à celles des *thermoplastiques* : pour $T < T_g$, les *thermodurcissables* sont rigides et présentent un module élastique de l'ordre du GPa ; pour $T > T_g$, le plateau caoutchoutique couvre une très large gamme de température jusqu'à la dégradation thermique du polymère. Les *thermodurcissables* dont la T_g est inférieure à la température ambiante sont dits *élastomères*, c'est donc le cas des silicones réticulés, dont la T_g est de l'ordre de -120°C. La formation du réseau tridimensionnel étant irréversible, les *thermodurcissables* présentent l'avantage d'être insolubles et d'avoir de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, cette

irréversibilité impose que les matériaux soient directement produits dans leur forme finale et ne soient pas recyclables.

Les *vitrimères* se situent à la frontière de ces deux classes de matériaux, alliant leurs avantages. Ainsi, ils sont insolubles dans des solvants non réactifs, présentent de très bonnes propriétés mécaniques à température ambiante tout en étant malléables et recyclables au-delà d'une certaine température. Cette alternative est rendue possible grâce à un réseau permanent dynamique dont la topologie peut se réarranger sans modification du nombre total de liens et de la fonctionnalité moyenne. Les réarrangements se font entre liens covalents échangeables selon un mécanisme associatif (Figure 28 (a)).

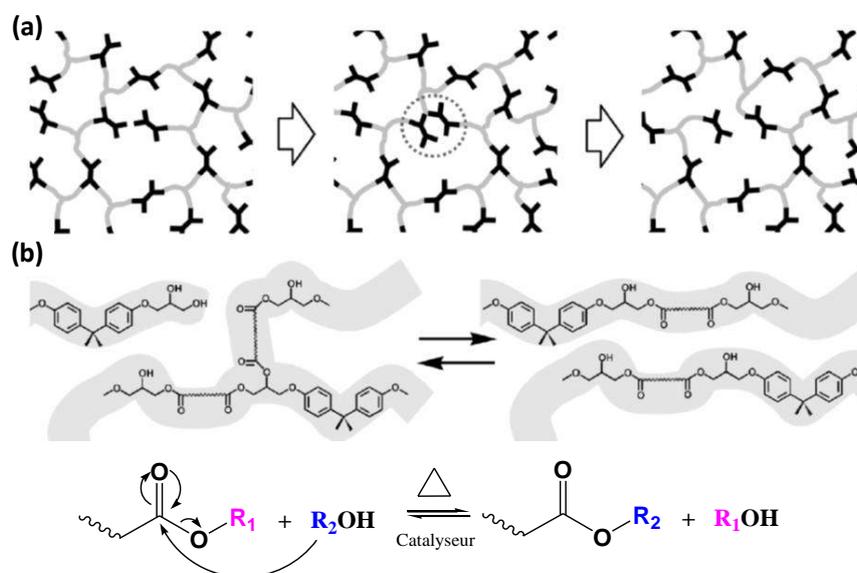


Figure 28 : Schéma de principe des *vitrimères* avec l'exemple des résines époxy/acides. (a) Réarrangements topologiques ; (b) Réaction d'échange par *transestérification* (d'après la référence⁴)

La première génération de *vitrimères* repose sur la *transestérification* entre un alcool et un ester conduisant à la formation d'un nouvel alcool et d'un nouvel ester (Figure 28 (b)). La cinétique d'échange est réglée grâce à un catalyseur, qui abaisse l'énergie d'activation et permet d'accélérer la réaction à partir d'une certaine température, notée T_v . Au-delà de T_v , les échanges rapides permettent au matériau de s'écouler et de relâcher totalement les contraintes, tandis qu'à plus basse température, le matériau retrouve ses propriétés solides. Le passage de l'état solide à l'état liquide est très progressif. Solides à température ambiante, les *vitrimères* se ramollissent progressivement dans un certain intervalle de température (centrée sur T_v) jusqu'à devenir fluides. À haute température, ils présentent un comportement viscoélastique. Alors que la viscosité des solides vitreux varie abruptement au voisinage de la transition vitreuse, cette variation progressive de la viscosité des *vitrimères* avec la température est à rapprocher de celle du verre. Cette propriété unique est à l'origine du nom *vitrimères* pour désigner cette nouvelle classe de matériaux. Ces matériaux présentent également l'avantage de se comporter comme des *thermodurcissables* classiques, insolubles à température ambiante comme à haute température. Ils sont enfin, et surtout, recyclables, car ils peuvent être remis en forme à haute température (environ 240°C) sous presse ou par injection, après avoir été réduits en poudre.

3.2.2.2. Les nouvelles générations de vitrimères

De nombreuses réactions d'échange, associatives, peuvent être utilisées pour former des matériaux vitrimères.⁴⁴ Elles sont présentées en Figure 29.

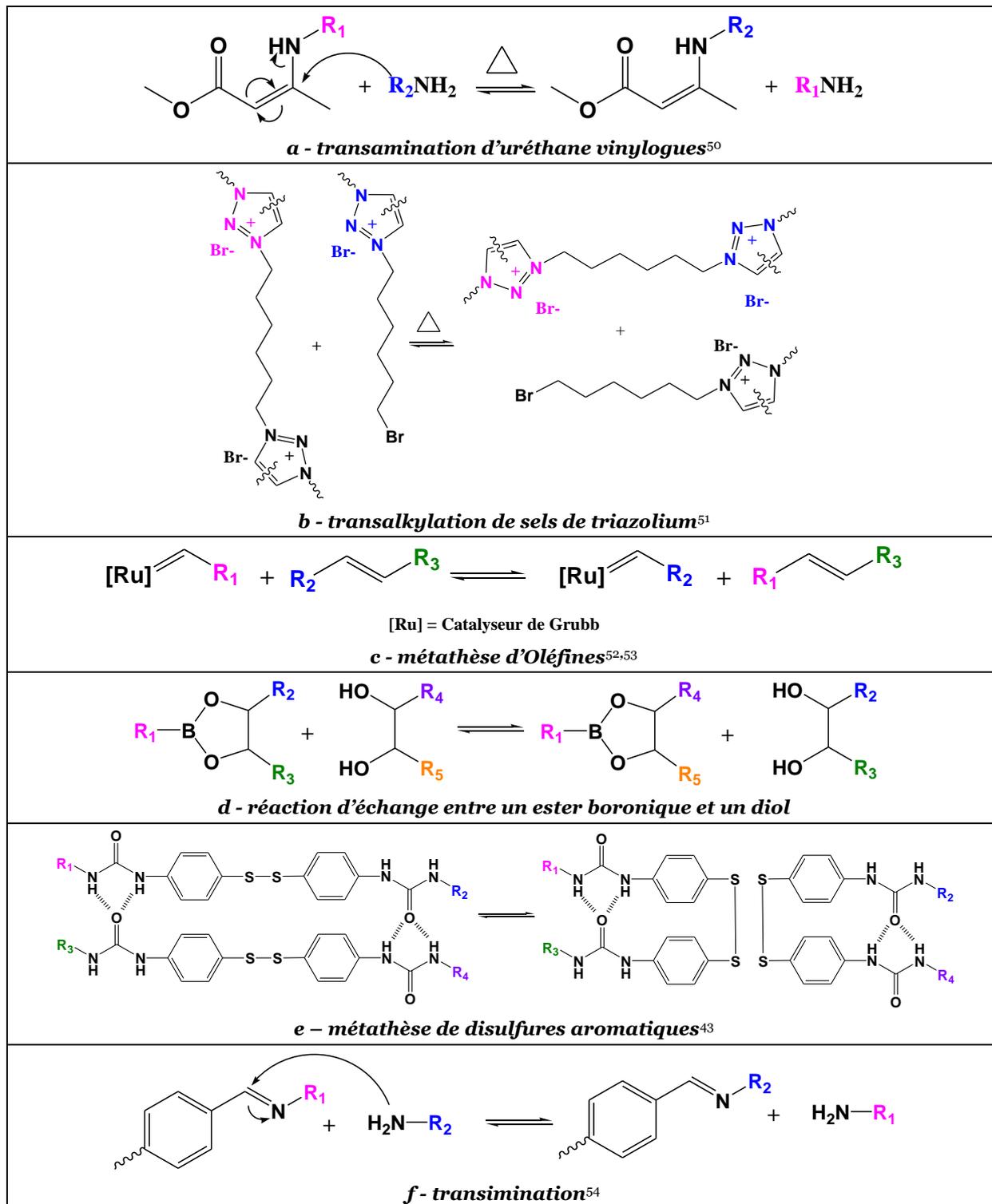


Figure 29 : Réactions d'échanges utilisées pour la synthèse de CANs à liens covalents échangeables

a - Transamination d'uréthanes vinylogues⁵⁰

Cette réaction d'échange repose sur une addition de Michael et ne nécessite pas de catalyseur (Figure 29 a). Les matériaux obtenus ont des propriétés mécaniques semblables à celles des *vitrimères* mous époxy/acides mais avec des temps de relaxation beaucoup plus courts (3min à 150°C vs 2.4h pour les *vitrimères* mous époxy/acides).⁵⁵ La rapidité de ces réactions d'échange peut être attribuée à la forte densité de fonctions uréthanes vinylogues présentes au sein du réseau ainsi qu'à la faible énergie d'activation de la réaction (~60 kJ/mol). Cependant, à long terme, ces matériaux sont peu stables vis-à-vis de l'oxydation.

b - Transalkylation de sels de triazoliums⁵¹

Cette réaction correspond à un échange thermoactivé de liaisons C-N (Figure 29 b) et sa cinétique peut être contrôlée par la nature et la taille du contre-ion du triazolium (Br⁻ >> I⁻ > MsO⁻). Les temps de relaxation observés sont relativement courts : 30 minutes à 130°C et quelques secondes à 200°C pour le système avec le bromure. La relaxation de contraintes de ces réseaux suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 140 kJ/mol. Le mécanisme de la réaction d'échange n'est cependant pas encore clairement défini. L'inconvénient majeur de ces matériaux est leur coût de production, ce qui rend leur fabrication difficilement industrialisable.

c - Métathèse d'oléfines

Lu et al.^{52,53} ont utilisé la métathèse d'oléfines en présence d'un catalyseur de Grubbs (Figure 29 c) au sein d'un réseau polybutadiène réticulé par des peroxydes. Le catalyseur présente l'avantage d'être stable à l'air et à l'humidité. Les propriétés de fluage sont contrôlées par la concentration en catalyseur et confèrent au matériau un caractère *auto-cicatrisant*. Cependant, ces propriétés *vitrimères* sont observées dès la température ambiante, donc non thermoactivables, ce qui est indésirable pour la plupart des applications utilisant des élastomères.

d - Réaction d'échange entre un ester boronique et un diol⁵⁶ (Figure 29 d)

La cinétique d'échange du réseau final peut être contrôlée en jouant sur la nature des substituants portés par le réticulant aromatique di-esterboronique (Figure 30).

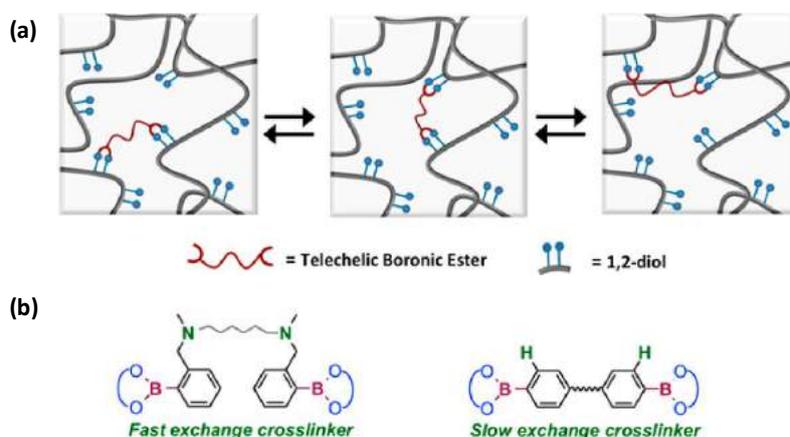


Figure 30 : (a) *Vitrimères* reposant sur la réaction d'échange entre esters boroniques et 1,2 diols. (b) La nature du réticulant influence la cinétique d'échange. D'après ⁵⁶

e - Métathèse de disulfures aromatiques

La réaction repose sur un échange associatif entre un pont disulfure et un thiol (Figure 29 e).⁵⁷ Cependant, d'autres mécanismes, dissociatifs, peuvent également être impliqués dans la métathèse des ponts disulfures. Notamment, un pont disulfure peut être réduit en deux thiols qui, par oxydation, peuvent reformer un pont.⁵⁸ De même, sous irradiation UV⁵⁹ ou par action de la chaleur,⁶⁰ un pont disulfure peut se couper de façon homolytique et former deux radicaux thiyles stables qui se recombinent pour reformer un pont disulfure.

La métathèse des disulfures peut être combinée à la chimie supramoléculaire. Ainsi, Rekondo et al.⁴³ ont développé un réseau élastomère dérivé du polyuréthane pouvant se ressouder à température ambiante. Bien que la réaction d'échange entre ponts disulfures soit rapide à cette température, l'élastomère ne flue pas grâce aux liaisons hydrogène. Sa capacité d'*auto-cicatrisation* est donc due non seulement à la métathèse des disulfures aromatiques mais aussi aux liaisons hydrogène, qui interviennent à parts égales dans le processus aux temps courts. Après deux heures, le matériau présente un taux de cicatrisation de 97% (Figure 31).

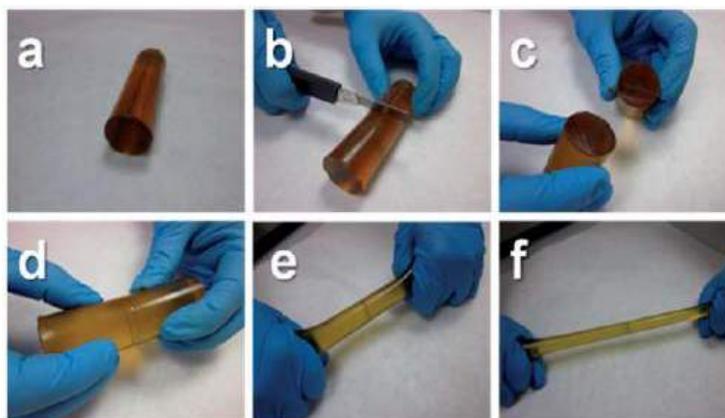


Figure 31 : (a) Un élastomère polyuréthane (b, c) est coupé en deux. (d) Mise en contact des deux pièces température ambiante. (e, f) Après deux heures, l'échantillon peut être étiré manuellement sans se casser. (d'après la référence ⁴³)

f - Transimination

Taynton et al.⁵⁴ ont récemment exploité la chimie covalente réversible des *imines* pour former des réseaux malléables et recyclables. Ces réseaux polyimines sont obtenus par condensation d'aldéhydes aromatiques avec des di- et tri-amines, disponibles commercialement. La relaxation des contraintes de ces matériaux suit une loi d'Arrhenius et est très rapide : 30 min pour relaxer 90% des contraintes à 80°C. Les auteurs interprètent ce comportement par la réaction de *métathèse* d'imines. Cependant, Di Stefano et coll.⁶¹ ont montré que la métathèse des imines est très lente, et que la présence d'amines primaires, même en très faible quantité, induit des réactions d'échange rapides (*transimination*, Figure 29 f). Il est donc fort probable que, dans les réseaux décrits par Taynton, ce soit la présence d'amines primaires résiduelles qui soit responsable des propriétés *vitrimeres* observées. Notons par ailleurs que la chimie des imines est très sensible à l'hydrolyse.

3.2.2.3. Polysiloxanes vivants

En 2012, Mc Carthy et al.⁹ ont attiré l'attention sur une réaction d'échange « oubliée » se produisant au sein de polysiloxanes *vivants* formés par polymérisation anionique. La réaction d'échange, dite *trans-siloxanation*, est due à la présence de bouts de chaînes silanolates *vivants*, formés par l'ouverture de monomères siloxanes cycliques par une base forte, et qui catalysent la réaction (Figure 32).

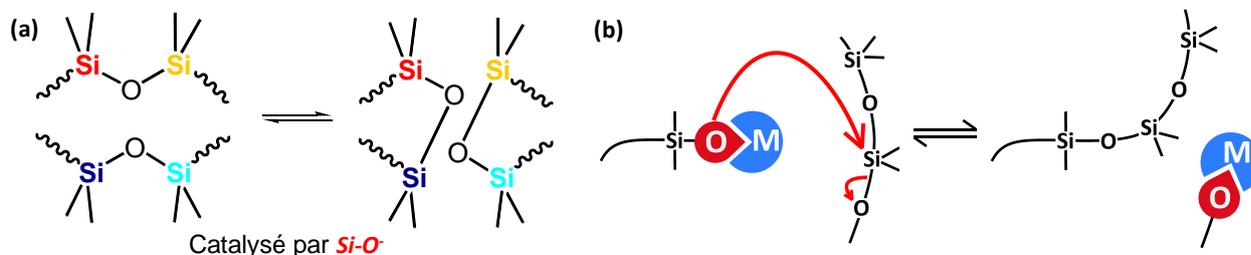


Figure 32 : (a) Réaction d'échange entre chaînes siloxanes (*trans-siloxanation*) catalysée par une extrémité silanolate Si-O et (b) le mécanisme associé.

Grâce à cette réaction, l'élastomère siloxane *vivant* peut être ressoudé et remodelé (Figure 33).



Figure 33 : (a) Un échantillon en forme de dog-bone (b) coupé en plusieurs morceaux et (c) remoulé en forme de chien (90°C pendant 24h) (d'après la référence⁹)

En 1954, Osthoff et al.⁶² dans leur article *Chemical Stress Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers*, prédisaient déjà cette réaction d'échange. En effet, contrairement aux élastomères *non vivants* réticulés par irradiation, les élastomères *vivants* obtenus par polymérisation anionique (catalyse basique) ou par polymérisation cationique (catalyse acide), relaxent les contraintes et ce d'autant plus vite en présence d'eau ou de dioxyde de carbone (Figure 34). Ce comportement avait alors été attribué à une réaction d'échange entre chaînes, catalysée par l'acide ou la base.

Cependant, compte tenu de son caractère *vivant*, le réseau final est en équilibre avec des cycles volatils (environ 15-18 wt%). L'approche proposée par Mc Carthy utilise comme base l'hydroxyde de tétraméthylammonium qui se décompose thermiquement. Ainsi, par décomposition de l'ammonium à 130°C, les fonctions silanolates sont neutralisées : le réseau, *dé-catalysé*, devient permanent et ne peut plus être remis en forme.

En prenant soin de maintenir les silanolates actifs, les propriétés *vitrimères* des élastomères siloxanes *vivants* sont à explorer. Ceci constitue le premier objectif de cette thèse.

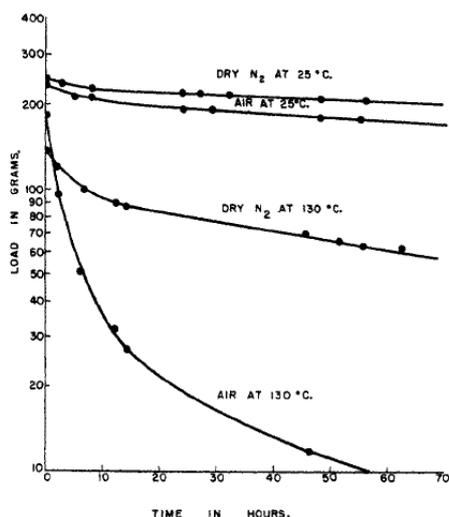


Figure 34 : Relaxation des contraintes sous air et sous azote d'un élastomère siloxane *vivant* contenant 0.01% de KOH à 25 et à 130°C. (d'après référence ⁶²)

4. Vers la synthèse de silicones *vitrimères*

L'objectif de ce travail de thèse est de développer des élastomères siloxanes *vitrimères*. Comme nous l'avons présenté, deux voies peuvent être envisagées : la première consiste à exploiter la réaction d'échange intrinsèque aux réseaux *vivants*, la *trans-siloxanation*, la seconde à incorporer des fonctions covalentes échangeables au sein de réseaux siloxanes *non vivants*.

La première partie de ce travail de thèse a donc consisté à étudier la *trans-siloxanation* et à identifier les conditions qui la favorisent. Cette étude, menée sur des élastomères siloxanes synthétisés par polymérisation anionique du monomère cyclique D₅ (formé de cinq unités -OSi(CH₃)₂-) en présence de KOH, est développée dans la partie I (chapitres 2 et 3).

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons élaboré et étudié des réseaux siloxanes *non vivants* contenant des fonctions covalentes dynamiques. Parmi les différentes réactions chimiques listées précédemment, nous avons retenu la *transimination*, réaction d'échange entre une imine et une amine. Ce choix a essentiellement été guidé par la disponibilité commerciale des polysiloxanes fonctionnalisés nécessaires à la fabrication des matériaux. En effet, différents grades de polysiloxanes polyamines (Figure 35, Tableau 4) sont disponibles commercialement et sont bon marché. L'obtention des réseaux à partir de ces copolymères pourra se faire par ajout d'un dialdéhyde aromatique. Cette étude est développée dans la partie II (chapitres 4 et 5).

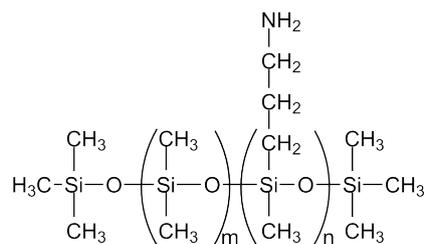


Figure 35 : Structure chimique d'un copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane

Tableau 4 : Copolymères (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane disponibles chez Gelest

Nom	% mol d'aminopropylméthylsiloxane	Masse molaire (M _w , g/mol)
AMS - 191	9 - 11	2000 - 3000
AMS - 162	6 - 7	4000 - 5000
AMS - 132	2 - 3	4500 - 6000
AMS - 1203	4 - 5	7000 - 9000
AMS - 152	20 - 25	20000
AMS - 163	6 - 7	50000

PARTIE I

Les élastomères siloxanes *vivants*

CHAPITRE 2

Les élastomères siloxanes *vivants* sont-ils *vitrimères* ?

CHAPITRE 2 : LES ELASTOMERES SILOXANES VIVANTS SONT-ILS VITRIMERES ? ..55

Introduction	55
1. Les élastomères siloxanes vivants	55
1.1. Polymérisation anionique par ouverture de cycle siloxane	56
1.1.1. Vitesse de polymérisation anionique	58
1.1.2. Mécanisme de la polymérisation anionique	60
1.1.3. Mécanisme de la réaction d'échange (trans-siloxanation)	63
1.2. Présentation du système choisi	65
1.2.1. Choix du monomère	65
1.2.2. Choix de l'amorceur basique.....	66
1.2.3. Synthèse du réticulant.....	68
2. Synthèse et étude des propriétés des élastomères siloxanes vivants	70
2.1. Synthèse et détermination des conditions expérimentales	70
2.1.1. Influence de la quantité d'amorceur KOH	70
2.1.2. Influence de la quantité de réticulant	71
2.1.3. Influence de la durée de réaction	71
2.2. Propriétés vitrimères des réseaux siloxane vivants.....	72
2.2.1. Insolubilité à froid et à chaud	73
2.2.2. Soudure.....	74
2.2.3. Relaxation de contraintes	75
3. Dopage des élastomères siloxanes vivants par des sels alcalins	76
3.1. Vitesse de <i>trans-siloxanation</i>	76
3.2. Influence de la nature du sel ajouté	78
3.3. Étude des propriétés de l'élastomère siloxane vivant dopé avec Cs_2CO_3	81
3.3.1. Influence de la quantité de sel de césium	81
3.3.2. Influence de la température.....	82
3.3.3. Relaxation de contraintes	83
Conclusion : les élastomères siloxanes vivants sont-ils vitrimères ?.....	85

Chapitre 2 : Les élastomères siloxanes *vivants* sont-ils *vitrimères* ?

Introduction

Les élastomères siloxanes *vivants* semblent répondre à la définition de réseaux *vitrimères*, car la *trans-siloxanation*, réaction d'échange entre deux liaisons siloxanes (-SiOSi-) est catalysée par des bouts de chaîne silanolates *vivants* et suit un mécanisme associatif. Dès 1954, Osthoff et al.⁶² ont mis en avant cette réaction de réarrangement pour expliquer la capacité des élastomères siloxanes *vivants*, obtenus par polymérisation anionique ou cationique, à relaxer les contraintes. En 2012, Zheng et Mc Carthy⁹ ont montré qu'un tel élastomère peut être ressoudé et même remoulé dans une forme différente. Néanmoins, par décomposition thermique de la base utilisée, cet élastomère siloxane *vivant* se *dé-catalyse*, le rendant ainsi permanent. Plus récemment, Schmolke et al.⁶³ ont synthétisé selon ce protocole des élastomères siloxanes *vivants auto-cicatrisants* qui relaxent en quelques secondes les contraintes à température ambiante. Ils ont également établi une corrélation entre la quantité de groupes anioniques introduite au sein du réseau et la cinétique d'échange. Cependant, aucun test de gonflement prouvant la permanence de leur réseau n'a été réalisé.

Dans ce chapitre, nous cherchons à répondre à la problématique suivante : les élastomères siloxanes *vivants* sont-ils *vitrimères* ? Après avoir présenté les mécanismes des réactions de polymérisation et d'échange ainsi que les conditions que les favorisent, nous définirons le système choisi (monomère, réticulant, amorceur) pour obtenir des élastomères siloxanes *vivants* par polymérisation anionique par ouverture de cycle. Les propriétés caractéristiques des *vitrimères*,^{1,44} insolubilité à froid et à chaud, capacité à se souder avec un autre morceau et aptitude à relaxer les contraintes, seront ensuite étudiées. Enfin, nous montrerons le rôle des cations, celui de l'amorceur ou de sels ajoutés, sur la cinétique des réactions d'échange (*trans-siloxanation*).

1. Les élastomères siloxanes *vivants*

La polymérisation par ouverture de cycles est une méthode alternative à la synthèse de polysiloxanes par polycondensation de monomères chlorosilylés ou silyléthers.⁶⁴ Elle est d'ailleurs souvent préférée pour la synthèse de polymères de haut poids moléculaire car elle permet un meilleur contrôle de leur distribution. Par ailleurs, les monomères cycliques sont plus stables aux conditions de stockage, et notamment à l'humidité qui amorce les réactions de polycondensation. La polymérisation par ouverture de cycle peut se faire soit par voie anionique (espèce active silanolate SiO⁻) soit par voie cationique (espèce active cation silicium Si⁺).

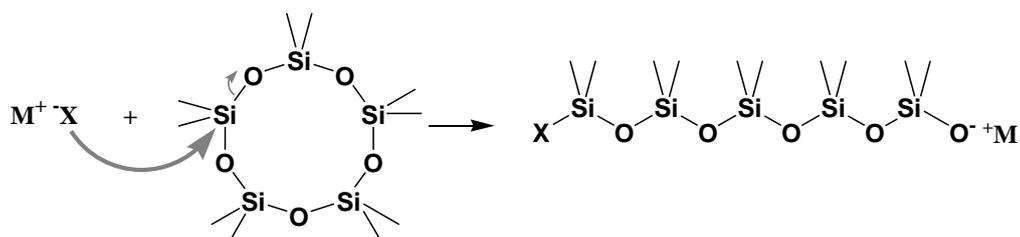
Dans notre étude, nous nous sommes limités à la polymérisation par ouverture de cycle par voie anionique. Après avoir étudié le mécanisme de cette réaction, nous définirons les critères recherchés pour l'obtention d'élastomères siloxanes *vivants*, critères qui nous permettront *in fine* de choisir le monomère, le réticulant et l'amorceur basique.

1.1. Polymérisation anionique par ouverture de cycle siloxane

La polymérisation anionique par ouverture de cycle est un processus important dans la technologie des polysiloxanes, utilisée pour la synthèse de caoutchoucs silicones, de copolymères à blocs réguliers ainsi que la construction de réseaux siloxanes réguliers. L'étude de cette réaction commence avec J. F. Hyde,⁶⁵ qui dans son brevet de 1949, décrit la transformation d'oligosiloxanes cycliques en polymères linéaires en présence de bases fortes.

Fondé sur les résultats de la première étude cinétique de W. T. Grubb et al.,⁶⁶ le mécanisme général de cette réaction se décompose en trois étapes (exemple avec un monomère composé de 5 unités diméthylsiloxane -OSiMe₂-, noté D₅):

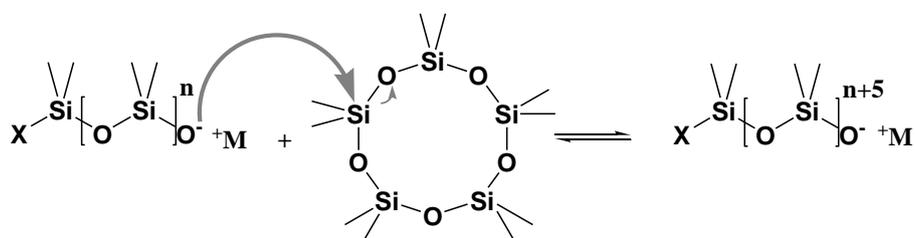
- 1^{ère} étape : l'amorçage se fait par action de la base sur le cycle siloxane pour former un bout de chaîne *silanolate* -SiO⁻



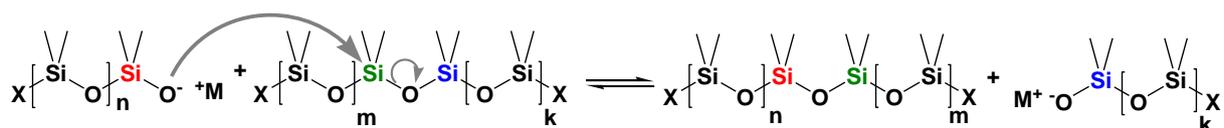
Les amorceurs couramment employés sont des bases fortes, hydroxydes de métaux alcalins et hydroxydes d'ammonium ou de phosphonium tétraalkylés.

- 2^{ème} étape : réaction en équilibre de polymérisation-dépolymérisation (*back-biting*).

Le bout de chaîne *silanolate vivant* attaque soit un atome de silicium d'un autre cycle, entraînant son ouverture et donc la polymérisation, soit un atome de silicium de sa propre chaîne, engendrant ainsi la formation d'un cycle par dépolymérisation.



- 3^{ème} étape : réaction en équilibre d'échange inter-chaîne dite aussi *transfert de chaîne* ou *trans-siloxanation*. Le bout de chaîne *silanolate* -SiO⁻ attaque un atome de silicium d'une chaîne voisine engendrant ainsi un échange entre les deux chaînes.



Comme il n'y a pas de réaction de terminaison, les étapes 2 et 3 conduisent à un équilibre entre chaînes et cycles (étape 2) d'environ 80/20, avec une distribution variable des masses (étape 3).^{66,67} La fraction cyclique est essentiellement composée de petits cycles (D_4 à D_6).⁶⁸ Cet équilibre est dynamique : les réactions 2 et 3, substitutions nucléophiles d'une liaison siloxane par une fonction silanolate, se produisent continuellement, ce qui explique la dénomination de polysiloxanes *vivants*.

On remarquera que, bien qu'on les distingue, ces deux réactions sont une seule et même réaction d'échange catalysée par l'anion silanolate $-SiO^-$, la *trans-siloxanation*⁶² (Figure 36), la première étant intramoléculaire (*dépolymérisation*, étape 2 sens indirect) et la seconde intermoléculaire (*transfert de chaîne*, étape 3).

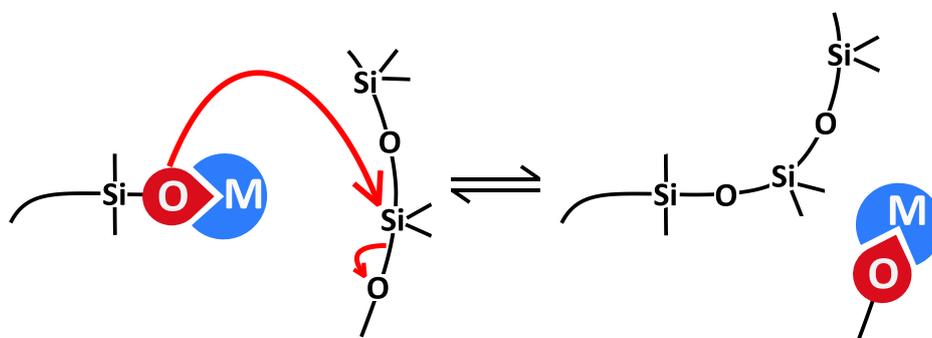


Figure 36 : Réaction d'échange entre chaînes polysiloxanes (*trans-siloxanation*) catalysée par l'anion silanolate

Dans des conditions de stockage standard, les réactions sont lentes et l'équilibre est stable. Cependant, si on élève la température, deux phénomènes se produisent : d'une part, la cinétique s'accélère, et d'autre part, pour des températures suffisantes, les petits cycles en équilibre s'évaporent, leur tension de vapeur étant faible ($P_{D_4}(\text{à } 25^\circ\text{C}) \sim 125 \text{ Pa}$, $P_{D_5}(\text{à } 25^\circ\text{C}) \sim 21 \text{ Pa}$).^{62,69} L'équilibre cycles/linéaires étant ainsi déplacé, la réaction de dépolymérisation devient prépondérante sur la réaction de transfert, dans le but de restaurer ce dernier. À haute température, un élastomère siloxane *vivant* finit par se dépolymériser complètement.

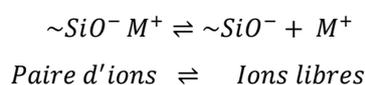
Dans la pratique, ces matériaux *vivants* sont indésirables pour les industriels, les fonctions silanolates doivent être neutralisées pour obtenir des polymères stables. La désactivation des groupes silanolates terminaux peut se faire par l'ajout de « *end-stoppers* », silanes monofonctionnels tels que Me_3SiCl , ou d'un alcoolate métallique $RO-M^+$. Cependant dans ce cas, la croissance des chaînes est rapidement terminée et des polymères de faible masse molaire sont obtenus.

Dans notre étude, nous cherchons à conserver le caractère *vivant* des réseaux polysiloxanes, et plus précisément, nous cherchons à accélérer les réactions d'échange intermoléculaires par élévation de la température. Cependant, la température d'activation ne peut être trop élevée au risque d'évaporer les petits cycles en équilibre et de favoriser ainsi la dépolymérisation (échange intramoléculaire).

1.1.1. Vitesse de polymérisation anionique

L'étape de propagation de la polymérisation anionique (étape 2, sens direct) est une substitution nucléophile d'une liaison siloxane d'un cycle siloxane par une fonction silanolate SiO^- (*bouts vivants*), formée à l'étape d'amorçage (étape 1) par l'action d'une base forte X^- . La vitesse de polymérisation est fortement affectée par la force des paires d'ions et des phénomènes d'agrégaions ioniques⁷⁰ à l'étape d'amorçage (M^+OH^-) et/ou à l'étape de propagation (SiO^-M^+).

La polymérisation anionique de siloxanes cycliques étant réalisée en masse ou en solvants non ou peu polaires (THF, dioxane, toluène), les ions y sont faiblement solvatés. Les paires d'ions restant intimes, la concentration en ions libres dans le système au cours de la polymérisation est souvent négligeable d'un point de vue cinétique.⁷¹ Cependant, la vitesse de polymérisation d'une réaction en masse de cycles D_4 augmente avec la taille du cation métallique ($\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$).^{65,66} Cette augmentation de la réactivité peut être corrélée à celle de la constante de dissociation des sels silanolates ($-\text{SiO}^-\text{M}^+$) dans le milieu peu polaire siloxane, comme il a été observé dans le cas des alcoolates.⁷²



Selon ces observations, les ions libres, SiO^- et M^+ , étant en équilibre avec les paires associées SiO^-M^+ , l'espèce active de la polymérisation serait l'ion libre silanolate SiO^- , d'autant plus nucléophile qu'il est dissocié. Selon la théorie HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*), la paire d'ions sera d'autant plus dissociée que les ions sont différents : l'ion silanolate étant dur, il sera d'autant plus libre que son contre-ion est mou (gros et polarisable) tel que le césium. C'est bien ce qui est observé expérimentalement.

En réalité, la cinétique de la polymérisation est contrôlée par la formation d'agrégats de paires d'ions^{73,74} : en présence de KOH, la cinétique présente un ordre $1/2$ en silanolates de potassium ($k \sim [\text{SiOK}]^{1/2}$), traduisant sa présence sous forme d'agrégats dimères (Figure 37).⁷⁴ Par gain entropique, et parce que les polymérisations sont conduites dans des milieux pas ou peu polaires (généralement en masse), les paires d'ions s'agrègent pour neutraliser leurs dipôles.

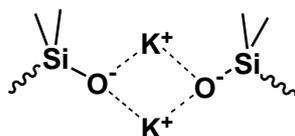


Figure 37 : Complexe dimère de silanolates de potassium⁷⁰

Ainsi, l'espèce active de la propagation est plutôt la paire d'ions non agrégée $-\text{SiO}^-\text{M}^+$ en équilibre avec les agrégats de paires d'ions. La formation de ces agrégats étant un processus plus rapide que celui de la polymérisation, la cinétique de polymérisation suit des ordres non entiers en silanolates qui reflètent la multiplicité moyenne des agrégats.^{73,74,75}

Cette tendance se confirme avec des cations plus petits et plus durs, comme le lithium et le sodium qui, parce qu'ils présentent des constantes d'association plus fortes, forment des paires d'ions très intimes avec le silanolate et des agrégats plus gros : les ordres réactionnels en silanolates métalliques sont

inférieurs à $1/2$.^{73,74,75,76} Par exemple, la polymérisation du D_3 dans le THF amorcée par le silanolate de lithium ($-\text{SiO}^-\text{Li}^+$) montre un ordre $1/3$ aux faibles concentrations en silanolate, et un ordre $1/4$ aux concentrations plus importantes.⁷⁵ Ainsi, à fortes concentrations, le tétramère de silanolate de lithium est prépondérant sur le trimère qui domine à plus faibles concentrations (Figure 38).

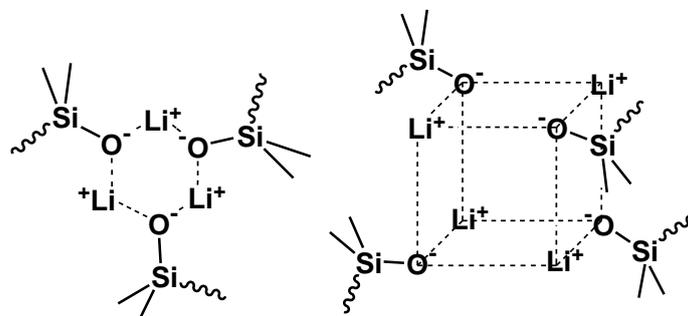


Figure 38: Complexes trimère et tétramère de silanolates de lithium.

À l'inverse, les cations de plus grande taille et plus mous, comme le rubidium et le césium, forment des agrégats plus petits et des paires d'ions moins associées, l'ordre réactionnel en silanolate est alors de $1/2$ ou 1. L'utilisation simultanée de différents contre-ions conduit à une agrégation *croisée* qui affecte notablement la cinétique de polymérisation. Ainsi, la vitesse de polymérisation en présence de silanolate de potassium diminue lorsqu'on introduit des silanolates de sodium et de lithium à cause de la formation d'agrégats mixtes très stables.⁷⁷

L'agrégation des paires d'ions silanolates affecte également la distribution des masses molaires du polymère à l'équilibre en favorisant la formation d'oligomères.⁷⁸ En effet, en milieu peu polaire, les paires d'ions tendent à se rapprocher pour se neutraliser, intra ou intermoléculairement, et conduisent à la formation d'anneaux (Figure 39). Lors du processus d'échange inter-chaînes (étape 3), les chaînes courtes sont alors formées préférentiellement ce qui affecte l'indice de polymolécularité.

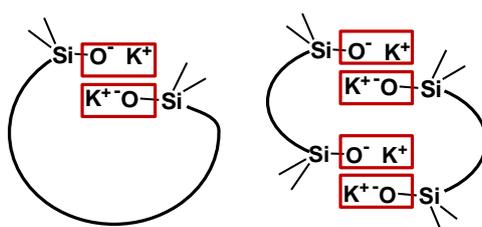


Figure 39 : Formation d'anneaux par clusterisation de paires d'ions intra ou intermoléculaires ⁷⁰

Pour résumer, la vitesse de polymérisation, en masse ou en solvants peu polaires, dépend essentiellement de la taille/dureté du contre-ion de la base utilisée pour l'amorçage. Elle sera d'autant plus rapide que celui-ci est gros/mou : $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ \sim \text{NEt}_4^+ \sim \text{PEt}_4^+$.^{66,71,79} En effet, les cations plus mous forment des paires d'ions plus lâches et moins d'agrégats, ces derniers étant inactifs pour la polymérisation.

La vitesse de polymérisation peut donc être accélérée en solvant polaire,⁸⁰ qui favorise la dissociation des agrégats et des paires d'ions ou avec des paires d'ions plus ou moins dissociées mais non agrégées (Figure 40), comme le silanolate de césium ou de tétraméthylammonium.

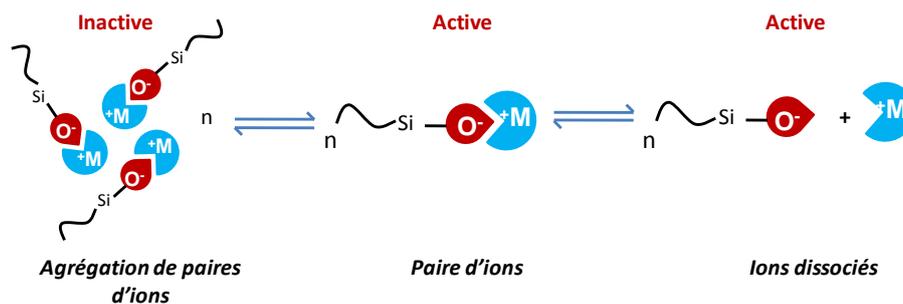


Figure 40 : Paires d'ions silanolates formées lors de la polymérisation anionique amorcée par MOH.

1.1.2. Mécanisme de la polymérisation anionique

Z. Laita et M. Jelinek⁷⁹ ont observé que la polymérisation de monomères cycliques de grande taille (6 unités siloxanes ou plus), amorcée par un hydroxyde alcalin, est plus rapide que celle du D₄, et ce bien qu'aucun de ces cycles ne soit contraint (Figure 41).

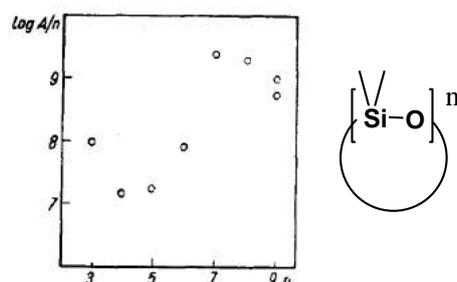


Figure 41 : Dépendance de la réactivité A avec la taille des monomères cyclosiloxanes, n = nombre d'unités siloxanes [(Me)₂SiO] par cycle. La réactivité est exprimée comme une constante indépendante de la température.⁷⁹

Par ailleurs, il a été observé que les cinétiques de polymérisation d'oligomères diméthyloligosiloxanes cycliques et linéaires présentent la même tendance : la réactivité augmente avec leur taille.⁷³ Ces observations conduisent à l'hypothèse d'une étape limitante commune d'autant plus rapide que les segments siloxanes, linéaires ou cycliques, sont longs. En effet, les segments siloxanes longs sont suffisamment flexibles pour adopter une conformation qui leur permet d'interagir de manière multidentate avec le contre-ion alcalin via leurs atomes d'oxygène, à la façon d'un éther-couronne (Figure 42).⁸¹

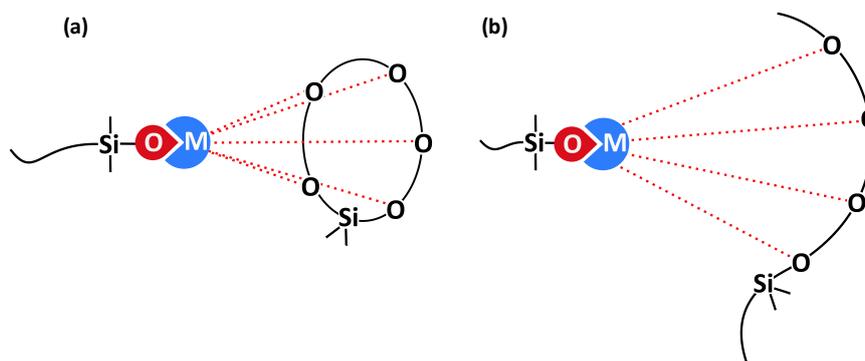


Figure 42 : Interaction multidentate (a) d'un cycle siloxane ou (b) d'une chaîne avec le contre-ion M⁺⁷⁰

La capacité du poly(diméthylsiloxane) à complexer un cation alcalin a été confirmée par RMN ^{23}Na . Cette interaction est d'autant plus favorable que les segments siloxanes, linéaires ou cycliques, sont longs (plus de 6 unités $\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}$).⁸²

Ainsi, lors de la réaction de propagation, l'ion métallique interagit avec les atomes d'oxygène d'un siloxane cyclique ou linéaire, cela conduit d'une part au rapprochement des sites réactionnels et d'autre part à la dissociation de la paire d'ions silanolate-cation. Les atomes de silicium du segment siloxane complexé sont alors plus électrophiles et l'anion silanolate plus nucléophile, ce qui favorise la réaction de substitution nucléophile. Les grands cycles, meilleurs complexants car plus flexibles, s'ouvrent donc plus vite.

Ce mécanisme de complexation par des longs segments siloxanes est confirmé par l'effet d'additifs nucléophiles, tels que les éthers couronnes, qui complexent plus fortement le cation associé au silanolate que la chaîne de polysiloxane. Comme nous allons le montrer, ils permettent d'accélérer la polymérisation, on les qualifie d'*activateurs* ou *promoteurs*, mais limitent les réactions d'échange.

Les additifs nucléophiles peuvent être utilisés comme solvant, s'ils sont de polarité moyenne (tétrahydrofurane, THF, $\epsilon = 7.58$) ou en faible quantité s'ils sont très polaires (diméthylsulfoxyde, DMSO, $\epsilon = 46.7$; diméthylformamide, DMF, $\epsilon = 36.7$; hexaméthylphosphoro-triamide, HMPT, $\epsilon = 30$).

Comme solvant, le système le plus courant est le THF- Li^+ ,^{75,76} car le lithium est un cation dur ayant une meilleure affinité avec le THF qu'avec le polysiloxane (base molle). Le cation lithium étant ainsi solvaté par des molécules de THF, les agrégats et les paires d'ions SiO-Li^+ sont totalement dissociées et la polymérisation se produit à une vitesse convenable même à température ambiante, alors qu'en masse, il faudrait chauffer au-delà de 200°C . De plus, la distribution de masses est fine, ce qui indique que la réaction de transfert de chaîne (réaction d'échange intermoléculaire, étape 3) ne se produit pas dans le THF. Le silanolate est alors suffisamment nucléophile pour entraîner une propagation rapide mais pas efficace pour permettre la réaction de transfert : la solvation de l'ion lithium semble donc être un facteur inhibant la réaction d'échange.

Les solvants très polaires sont efficaces même en très faible quantité. Ainsi, l'addition de 0.5 wt% de DMSO augmente la vitesse de polymérisation anionique en masse du D_4 d'un facteur 100 à 1000.⁸³ La combinaison de 0.01wt% de KOH avec 1 wt% de DMSO permet la polymérisation du D_4 à 25°C en 5h alors qu'il faut plus de 5 jours sans DMSO. À 80°C , l'équilibre de cette réaction est atteint en 30h, alors que sans DMSO aucune polymérisation n'est observée après 120h. Cette forte accélération de la polymérisation est due à la solvation du cation par des molécules de DMSO, dissociant ainsi la paire d'ions silanolate-potassium ($-\text{SiO-K}^+$) (Figure 43).

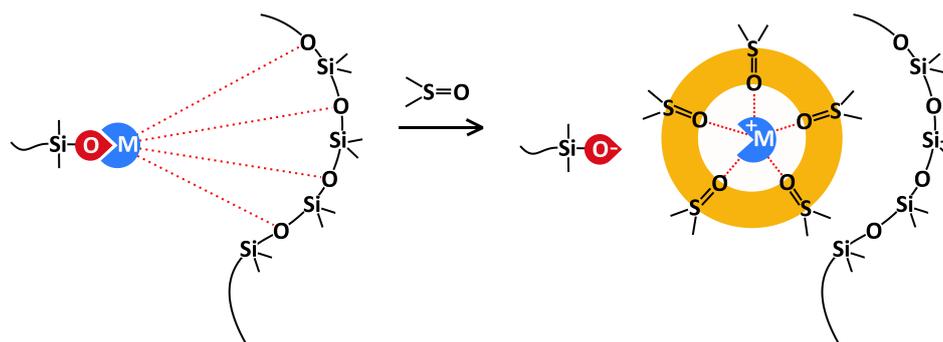


Figure 43 : Solvation du cation par le DMSO.⁸³

Sur le même principe que les solvants nucléophiles, les additifs nucléophiles comme les cryptates ou les éthers couronnes peuvent être utilisés. En formant des complexes avec les cations, ils dissocient la paire d'ions rendant ainsi le silanolate plus nucléophile. Pour optimiser la complexation, il convient de choisir un additif sélectif du cation (taille du macrocycle). Par exemple, le cryptate [2,2,2] est spécifique du cation Li^+ (Figure 44).⁸⁴ Avec ce système, le D_3 est polymérisé en quelques minutes à température ambiante alors que la réaction nécessite de chauffer à plus de 200°C en l'absence de cryptate.

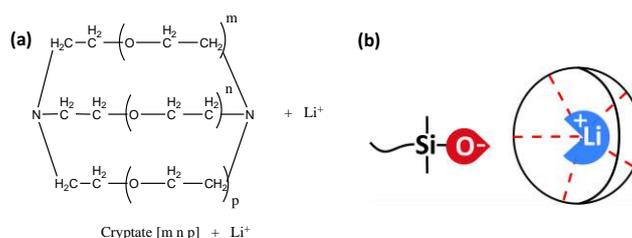


Figure 44: (a) Ligand cryptate macrotricyclic noté [n,m,p] ; (b) Complexe d'inclusion [n,m,p]- Li^+

De même, les éthers couronnes, ligands macrocycliques, peuvent également être utilisés pour complexer le cation métallique et accélérer la polymérisation (Figure 45). Terman et al.⁸⁵ ont copolymérisé du D_4 et du phénylméthylcyclosiloxane DPh_3 en présence de 0.1wt% de KOH, et suivi l'évolution de la composition du copolymère en l'absence et en présence d'une quantité équimolaire d'éther couronne 15C5 (Figure 45). Les deux systèmes présentent une activité semblable, mais la réaction doit être conduite à 160°C pour le système sans éther couronne alors que 90°C suffisent pour le système avec 15C5.

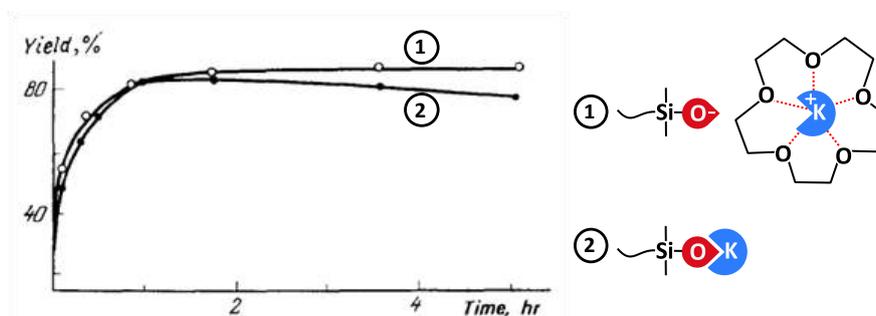


Figure 45 : Rendement de la copolymérisation en fonction du temps (1) à 90°C avec 15C5 (complexation du cation potassium par l'éther couronne) et (2) à 160°C sans 15C5.

L'analyse de la composition en fin de polymérisation montre que le rapport du nombre d'unités D (Me_2SiO) sur le nombre d'unités A (MePhSiO) continue d'évoluer bien que la composition théorique finale soit atteinte (Figure 46). Dans les deux cas, le copolymère contient moins d'unités D que prévu, le DPh_3 étant plus réactif que le D_4 . En effet, le groupement phényle, plus électronégatif, induit une charge positive effective sur l'atome de silicium qui le porte favorisant sa polymérisation. De plus, un cycle à 3 unités est contraint contrairement au cycle à 4, cette tension étant d'autant plus importante que les groupements phényles sont encombrants. En fin de polymérisation, la composition du copolymère évolue essentiellement à cause des réactions de transfert de chaînes. Mais on remarque qu'en présence d'éther couronne, la composition du système se stabilise après 2 heures (Figure 46).

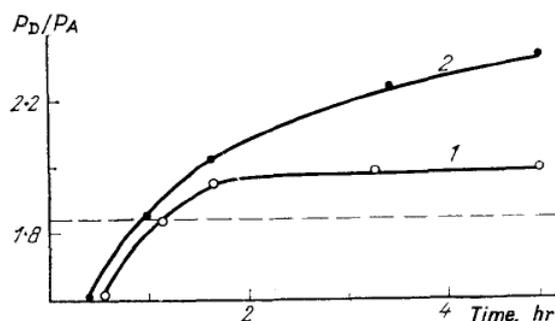


Figure 46 : Évolution de la composition en fin de copolymérisation de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4) et du 1,3,5-triméthyl-1,3,5-triphénylcyclotrisiloxane DPh_3 : (1) avec 15C5 ; (2) sans 15C5. Les pointillés indiquent la composition théorique du copolymère. Unité D = Me_2SiO ; unité A = MePhSiO

Ainsi, comme déjà observé avec le système THF-Li^+ , l'additif nucléophile, ici l'éther couronne, permet d'activer la polymérisation des cyclosiloxanes en dissociant les agrégats et les paires d'ions mais limite les réactions de transfert de chaînes en séquestrant le cation.

Il apparaît donc que le cation joue un rôle essentiel dans la réaction d'échange de *trans-siloxanation*.

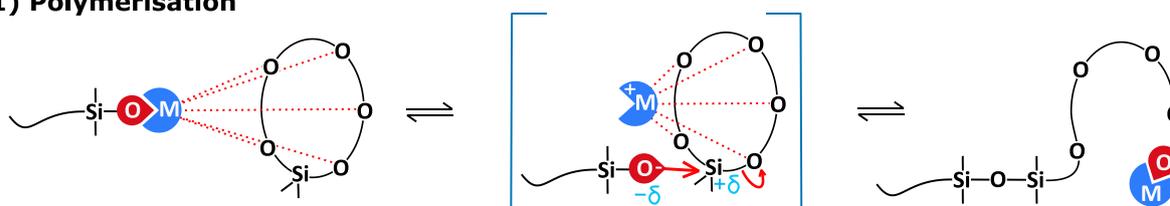
1.1.3. Mécanisme de la réaction d'échange (*trans-siloxanation*)

La suppression des interactions des longs segments polysiloxanes avec le cation du silanolate favorise la polymérisation, mais défavorise les réactions d'échange, intra ou inter-chaînes. On peut alors obtenir des polysiloxanes présentant un faible indice de polymolécularité et ne contenant pas de cycles libres de taille différente de celle du monomère en réalisant la polymérisation anionique avec des siloxanes cycliques tendus (D_3) sous contrôle cinétique et en présence d'un additif nucléophile.

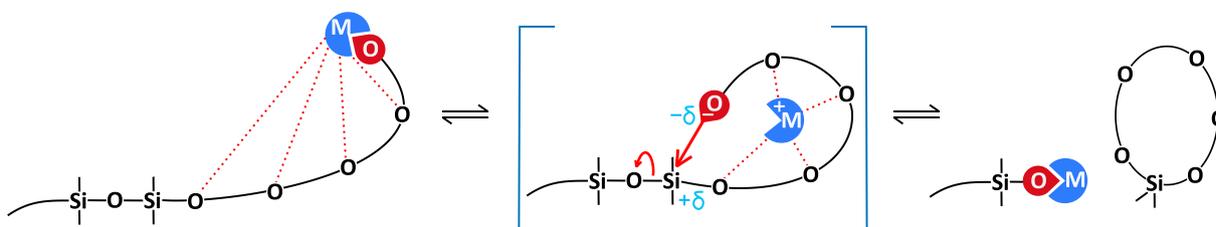
En l'absence d'additif nucléophile, on observe une diminution du rendement en polymère (plus de cycles à l'équilibre) et un élargissement de la distribution des masses moléculaires : les réactions d'échange intramoléculaire (*dépolymérisation*) et intermoléculaire (*transfert de chaînes*) sont donc favorisées. Tout comme dans l'étape de polymérisation (Figure 47-(1)), le cation du *bout* silanolate vivant est complexé par les atomes d'oxygène d'un segment siloxane, soit de sa propre chaîne (*dépolymérisation*, Figure 47-(2)), soit d'une autre chaîne (*transfert de chaîne*, Figure 47-(3)). Cette complexation, commune aux trois réactions, permet non seulement le rapprochement du polysiloxane et du centre actif silanolate mais renforce également l'électrophilie des atomes de silicium voisins des oxygènes-ligands et la nucléophilie du silanolate. Ce mécanisme favorise les substitutions nucléophiles

des *trans-siloxanations*, tant intrachaine (*dépolymérisation*) qu'interchaîne (*transfert*). L'ajout d'additifs nucléophiles capables de solvater ou de complexer le cation a pour effet d'accélérer la polymérisation en dissociant les agrégats et les paires d'ions (silanolate plus nucléophile) mais limite les réactions d'échange (*trans-siloxanation* intra et interchaîne) en inhibant la complexation du cation avec les chaînes polysiloxanes, ce qui n'est pas souhaitable dans notre cas.

(1) Polymérisation



(2) Dépolymérisation



(3) Transfert de chaînes

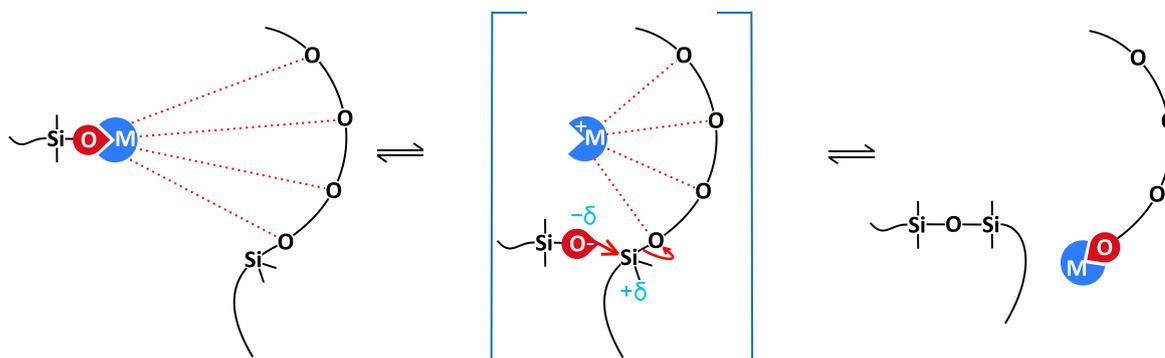


Figure 47 : Interaction multidentate entre : (1) le cation et un monomère cyclique lors de la polymérisation, (2) le cation et sa propre chaîne lors de la dépolymérisation, (3) le cation et une chaîne voisine lors de la réaction de transfert.

1.2. Présentation du système choisi

Pour obtenir des réseaux siloxanes *vivants*, nous avons choisi la polymérisation anionique par ouverture de cycle D_n . La première étape consiste à synthétiser *in situ* le réticulant *bis- D_n* par voie radicalaire, puis de le copolymériser avec du D_n en présence d'un amorceur anionique (Figure 48).

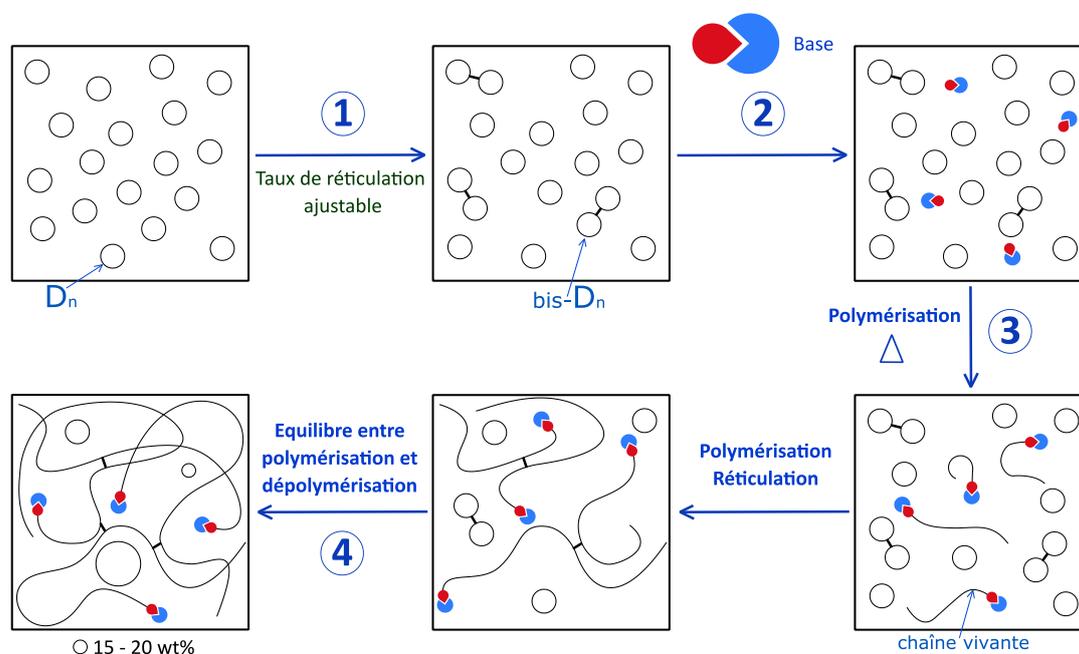


Figure 48 : Schéma de principe de la synthèse des élastomères siloxanes *vivants* envisagée.

Compte tenu des résultats de la littérature que nous avons exposés précédemment, certaines contraintes apparaissent dans le choix des réactifs pour assurer à la fois une polymérisation efficace et rapide et favoriser les réactions d'échange sans pour autant évaporer les cycles formés à l'équilibre. La cinétique de la polymérisation repose sur le monomère cyclique, qui doit être assez grand pour être plus réactif, et sur la base, qui doit être choisie « assez dissociée » pour ne pas avoir à utiliser d'additifs qui inhibent les réactions d'échange.

1.2.1. Choix du monomère

Les monomères cycliques disponibles commercialement sont l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D_3), l'octaméthylcyclotétrasiloxane (D_4) et le décamméthylcyclopentasiloxane (D_5 , Figure 49). Le moteur de la polymérisation de D_3 est la tension de cycle. Pour les cycles D_4 et D_5 , cycles non contraints, la polymérisation a lieu par gain entropique lors du passage d'une molécule cyclique réagissant avec un centre silanolate à une chaîne linéaire.⁸⁶ Or comme nous l'avons vu précédemment, en l'absence d'additifs nucléophiles, plus le cycle est grand, plus la vitesse de polymérisation est rapide.

Par ailleurs, la toxicité de ces siloxanes cycliques, très utilisés notamment dans le domaine cosmétique, a été récemment mise en avant et il est vraisemblable que leur usage sera à l'avenir très contrôlé, voire interdit. Ainsi, le D_3 est irritant pour les yeux (catégorie 2), le système respiratoire (catégorie 3) et la

peau (catégorie 2) et présente une toxicité spécifique pour certains organes-cibles par exposition unique. Le D₄, couramment utilisé dans les cosmétiques (sous le nom de *cyclométhicone*, mélange de siloxanes cycliques volatils de faible poids moléculaire tels que le D₄, D₅ et D₆), dans les produits d'hygiène ou comme monomère dans la synthèse de polymères et de copolymères polysiloxanes, est actuellement sujet à de nombreuses controverses. En effet, la majorité des études toxicologiques menées le qualifient de substance persistante, bio-cumulable et toxique : il est inscrit par la Commission Européenne conformément à la réglementation No 1272/2008 comme reprotoxique de catégorie 2 et toxique de catégorie 4 pour l'environnement aquatique.

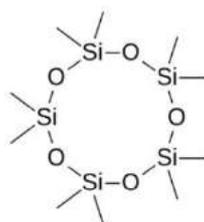


Figure 49 : Décaméthylcyclopentasiloxane, D₅

Notre choix se porte donc sur le D₅, suffisamment réactif et classé jusqu'à présent comme non toxique.

1.2.2. Choix de l'amorceur basique

Les bases permettant d'obtenir un élastomère siloxane *vivant* sont des bases fortes telles que les hydroxydes d'ammonium (R₄NOH) ou de phosphonium quaternaires (R₄POH), d'alcalins ou d'alcalino-terreux et les oxydes alcalins.

Les contre-ions NR₄⁺ ou PR₄⁺ sont couramment utilisés car ils permettent une polymérisation rapide (Tableau 5).^{87,9} Cependant, ils sont thermolabiles et neutralisent les bouts de chaînes *vivants* du réseau à haute température. Par exemple, le groupe silanolate peut être neutralisé lors de la décomposition thermique à 130°C de son contre-ion tétraméthylammonium en triméthylamine volatile et addition d'un cation méthyle (Figure 50). L'amine dégagée est par ailleurs toxique et très fortement odorante.

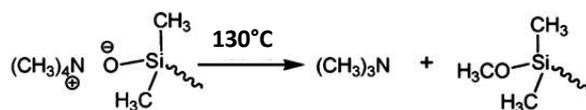


Figure 50 : Décomposition du silanolate de tétraméthylammonium

Sur le même modèle, la décomposition de l'hydroxyde ou du silanolate de tétraalkylphosphonium conduit à la formation d'oxyde de phosphine : R₄POH → R₃P=O + RH. La vitesse de décomposition augmente avec la température, mais devient trop rapide à 130°C pour permettre d'atteindre l'équilibre lors de la polymérisation du D₄. Ainsi, dans tous les cas, la température de polymérisation doit être inférieure à 130°C.

Dans ces deux cas, le réseau est *in-fine décatlysé* et ne peut plus réorganiser sa topologie par *trans-siloxanation*. Ce type de contre-ion n'est donc pas souhaitable.

Dans son brevet de 1949, Hyde⁶⁵ décrit l'utilisation d'hydroxydes alcalins (lithium, sodium, potassium et rubidium). Il en ressort que la dispersion de la base est favorisée par chauffage du mélange réactionnel (pour NaOH, $T_{\text{chauffage}} > 140^{\circ}\text{C}$) ou par ajout d'une faible quantité de solvant, polaire ou non polaire tels que le dioxane ou le benzène. Les bases, ajoutées à une solution d'organopolysiloxanes (par exemple monomère D_4 et réticulant *bis*- D_4) sont introduites sous forme solide. Les quantités nécessaires ainsi que la température de polymérisation pour différents catalyseurs basiques sont rassemblées dans le Tableau 5. On note que les hydroxydes alcalins doivent être introduits en quantité plus importante et les systèmes chauffés davantage et plus longtemps que pour les hydroxydes d'ammonium ou de phosphonium quaternaires afin d'obtenir un système polymérisé à l'équilibre.

Tableau 5 : Données expérimentales sur la quantité de base ainsi que sur la température et la durée de polymérisation nécessaires pour obtenir des élastomères d'organopolysiloxanes par catalyse basique (d'après S. W. Kantor⁸⁸)

BASE	Quantité de base nécessaire (wt%)	Polymérisation	
		Température minimale ($^{\circ}\text{C}$)	Durée
Hydroxydes métalliques MOH	0,1- 0,5	145-160	3 à 4 h
Hydroxyde d'ammonium quaternaire NR_4OH	0,004 - 0,2	RT - 130	~ min
Composé phosphonium quaternaire $\text{PR}_4\text{OR}'$	0,001 - 0,5	75 - 130	~ min

Comme nous l'avons vu précédemment, la vitesse de polymérisation anionique par ouverture de cycles est fortement affectée par la force des paires d'ions et les phénomènes d'agrégations ioniques (cf 1.1.1).⁷⁰ Elle sera d'autant plus rapide que les agrégats et les paires d'ions se dissocient facilement, ce qui se traduit macroscopiquement par la dissolution de la base dans le milieu réactionnel. En masse, c'est-à-dire dans un monomère siloxane peu polaire, la dissociation des agrégats et des paires d'ions est difficile et nécessite de chauffer. Ainsi, LiOH et NaOH, deux bases avec des paires d'ions très intimes et très agrégées, ne se dissolvent pas même à très haute température (175°C et 150°C respectivement). Il en résulte que la polymérisation ne démarre pas. En revanche, KOH et CsOH sont deux bases dont les paires d'ions sont plus lâches et peu agrégées, les cations étant respectivement intermédiaire (K^+) et mou (Cs^+) associés à des anions durs (HO^- , O^{2-} ou NH_2^-). Elles se dissolvent dans D_4 dès 150°C et 100°C respectivement et amorcent la polymérisation.⁷¹ Le classement des bases alcalines par réactivité rend bien compte de cet effet : $\text{CsOH} > \text{RbOH} > \text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$.

Nous avons testé les différentes bases alcalines (1.3 mol%) pour la polymérisation en masse du D_5 et avons déterminé expérimentalement les températures permettant d'obtenir un réseau.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6. Nous retrouvons l'ordre établi précédemment : la base se dissout d'autant mieux et plus efficacement qu'elle forme peu d'agrégats de paires d'ions et que ces dernières sont dissociées.

Tableau 6: Températures de polymérisation nécessaires pour obtenir un gel avec les hydroxydes alcalins

Base	 LiOH	 NaOH	 KOH	 CsOH
Temps de polymérisation (24h)	Pas de gel après 45 h à 190°C	155°C	135°C	120°C

Nous cherchons à favoriser la réaction de transfert (*trans-siloxanation*) qui requière une paire d'ions facilement dissociable, le cation devant pouvoir interagir avec des segments siloxanes. Par ailleurs, il est impératif de travailler à la température la plus basse possible afin de limiter l'évaporation des cycles en équilibre avec le réseau en fin de réaction, provoquant un déplacement de l'équilibre linéaires/cycles qui ne peut être restauré que par une dépolymérisation du réseau. L'amorceur basique doit donc permettre d'initier une polymérisation rapide à une température modérée et favoriser les réactions d'échange tout en limitant la réaction de dépolymérisation (réaction d'échange intramoléculaire, équilibrée). En d'autres termes, l'amorceur alcalin ne doit pas former d'agrégats de paires d'ions et les paires d'ions doivent être assez dissociées. D'après les résultats du Tableau 6, les meilleurs candidats sont donc les hydroxydes de potassium et de césium. Cependant, l'hydroxyde de césium est très hygroscopique et l'eau ainsi introduite dans le milieu réactionnel provoque une démixtion (Figure 51) et altère la polymérisation en diminuant la masse des chaînes. Notre choix se porte donc sur l'**hydroxyde de potassium, KOH**.



Figure 51 : Gel obtenu avec l'hydroxyde de césium (CsOH) comme amorceur après 24h à 135°C.

1.2.3. Synthèse du réticulant

La réticulation des chaînes linéaires de polydiméthylsiloxane peut être réalisée en introduisant de faibles quantités (1 à 2 wt%) de peroxydes organiques, comme le peroxyde de benzoyle.⁸⁹ Cette réaction radicalaire se produit en quelques minutes à des températures supérieures à 110°C, et conduit à la formation de radicaux libres sur les groupes méthyles latéraux des chaînes qui vont ensuite se coupler pour former des ponts éthylènes. Les peroxydes d'acyles utilisés sont : le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de caproyle, le peroxyde de 2,4-dichlorobenzoyle et le peroxyde de t-butylperbenzoate. Les produits de décomposition des peroxydes d'acyles sont essentiellement des acides et des esters. Pour le peroxyde de benzoyle, on retrouve du benzène, de l'acide benzoïque, de l'acide 4-phénylbenzoïque et du benzoate de phényle. Toutefois, ces agents de réticulation et/ou leurs produits de décomposition, peuvent réagir avec les organopolysiloxanes à haute température et provoquer un réarrangement du réseau.

Kantor et Osthoff⁹⁰ ont proposé une alternative à la réalisation d'élastomères d'organopolysiloxanes : à partir du monomère cyclique D_n est formé le dimère *bis-D_n*, correspondant à deux molécules de D_n connectées entre elles via un pont éthylène (Figure 52). La synthèse du *bis-D₄* (1,2-bis-heptaméthylcyclotétrasiloxanyléthane) à partir du D_4 en présence de 0.4 à 10 wt% de peroxydes d'acyles tels que le peroxyde de benzoyle, est conduite entre 75 et 150°C, le peroxyde d'acyle se décomposant suffisamment vite pour fournir la quantité nécessaire de radicaux. À 120°C, la réaction est complète en une heure. Le composé *bis-D₄* est ensuite isolé par distillation.

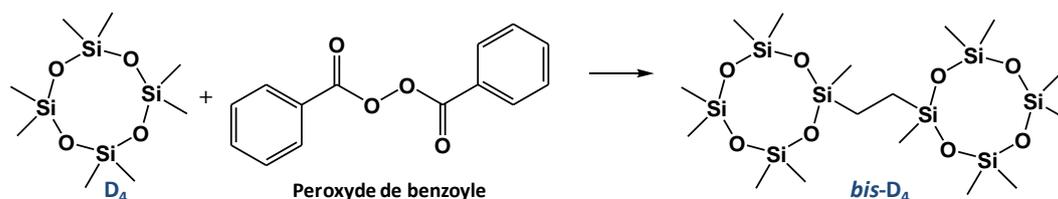


Figure 52 : Synthèse du composé *bis-D₄* à partir du D_4 par voie radicalaire

La copolymérisation du monomère D_n et du dimère *bis-D_n*, en présence d'un amorceur acide ou basique (basique dans notre cas) forme alors un réseau siloxane. En contrôlant le rapport *bis-D_n*/ D_n , on contrôle le taux de réticulation et donc la dureté des élastomères obtenus : pour 0.2% de *bis-D₄*, les élastomères sont très flexibles alors que pour 75%, ils sont durs, fragiles et cassants.

Il est également possible de préparer ces élastomères d'organopolysiloxanes sans isoler le réticulant *bis-D₄* par distillation.⁸⁸ Après synthèse du *bis-D₄* par introduction d'un certain pourcentage massique de peroxyde d'acyle dans du D_4 (entre 0.2 et 20 wt%), le mélange D_4 /*bis-D₄* est purifié sur un matériau absorbant (alumine activée, silice ou charbon actif) pour éliminer les produits de décomposition du peroxyde d'acyle. Le catalyseur, acide ou basique est ensuite introduit et la polymérisation conduite par élévation de la température. Expérimentalement,⁸⁸ 1 wt% de peroxyde d'acyle produit environ 0.5 wt% de dimère *bis-D_n*. Avant purification, la couleur du mélange réactionnel est jaune très pâle à jaune très foncé suivant la quantité de peroxyde d'acyle utilisée. L'étape de purification est importante car les produits de décomposition, responsables de la coloration, retardent la polymérisation des organopolysiloxanes et peuvent intervenir dans la réaction de *trans-siloxanation*. Les matériaux absorbants peuvent être ajoutés directement au mélange réactionnel et filtrés quand la solution est devenue incolore, ou utilisés sous forme de colonne chromatographique en fin de synthèse.

Plus récemment, lors de la synthèse du *bis-D₄* par voie radicalaire, Baquey et al.⁹¹ ont mis en évidence la génération d'oligomères de D_4 plus grands, comme le *tris-D₄*, jouant également le rôle de réticulant lors de la polymérisation, et de monomères *hybrides* comme D_4 -CH₂-Ph et D_4 -CH₂-O-CO-Ph.

Nous avons réalisé plusieurs synthèses avec différentes quantités de peroxyde de benzoyle (BPO) (0.75 wt% à 6 wt%). Le BPO utilisé contient 25 wt% d'eau qui est éliminée au cours de la synthèse réalisée à 120°C sous flux d'azote. Expérimentalement, il est difficile d'obtenir plus de 2 mol% de *bis-D₅*, les réactions parasites conduisant à la formation des produits de décomposition étant favorisées par l'augmentation de la quantité de BPO. Les résultats les plus reproductibles ont été obtenus avec 2 wt% de BPO (2.1 mol%). Après purification, le mélange contient 1.3 mol% de *bis-D₅* (détermination par GC-MS).

2. Synthèse et étude des propriétés des élastomères siloxanes vivants

2.1. Synthèse et détermination des conditions expérimentales

Afin de déterminer les conditions optimales de synthèse nous permettant d'obtenir un élastomère siloxane *vivant*, nous avons fait varier différents paramètres tels que la quantité d'amorceur KOH, la quantité de réticulant *bis-D₅* et le temps de réaction. L'hydroxyde de potassium n'étant pas soluble dans le mélange *D₅/bis-D₅* à température ambiante, il est nécessaire de chauffer à plus de 130°C pour que la base amorce la polymérisation.⁷¹ Nous avons choisi de réaliser toutes nos polymérisations à 135°C. Pour éviter toute évaporation des cycles (monomères ou cycles formés par dépolymérisation), les synthèses sont réalisées dans des flacons de PTFE fermés hermétiquement.

2.1.1. Influence de la quantité d'amorceur KOH

L'amorçage avec un hydroxyde alcalin introduit un groupe silanolate -SiO⁻ et un groupe silanol -SiOH à chaque extrémité de la chaîne. L'échange entre le cation et le proton étant rapide, le groupe silanol joue le rôle d'espèce dormante (Figure 53).^{66,71}

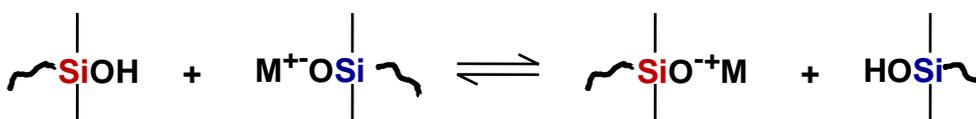


Figure 53 : Réaction d'échange entre une extrémité silanol et une extrémité silanolate

La quantité de KOH fixe donc le nombre de *bouts vivants* silanolates au sein du matériau. Si les réactions de condensation entre groupes silanols sont négligées, une molécule de KOH amorce une chaîne *vivante* : le nombre de chaînes formées correspond donc à la quantité de KOH initialement introduite.

Ainsi, pour une même quantité de monomères, plus il y a de KOH, plus il y a de chaînes en croissance et plus les chaînes formées sont courtes. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la proportion d'agrégats dimères de KOH, inactifs pour la polymérisation, augmente avec la concentration en KOH et ralentit la polymérisation.

Quatre gels contenant 1.3 mol% de réticulant *bis-D₅* ont été réalisés à 135°C pendant 1h30 avec un pourcentage massique en KOH variant entre 0.1 et 1% (Figure 54).

Des tests de gonflement ont ensuite été réalisés dans de l'éther diéthylique afin de déterminer la fraction soluble, notée S_f (Tableau 7) :

$$S_f = \frac{(m_{initial} - m_{sec})}{m_{initial}} \times 100.$$

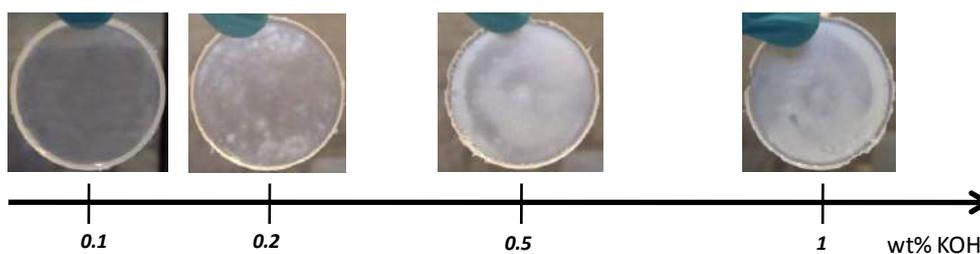


Figure 54 : Étude de l'influence de la quantité de KOH introduite pour des gels contenant 1.3 mol% de *bis-D₅* et polymérisés à 135°C pendant 1h30

Tableau 7 : Fractions solubles S_f obtenues pour les différents élastomères après un gonflement de 2h dans de l'éther diéthylique

wt% KOH	0.1	0.2	0.5	1
S_f (%)	24.7	18.6	23.6	49.8

Plus la quantité de KOH est importante, plus l'élastomère présente de halos blanchâtres visibles par transparence (Figure 54) et caractéristiques des agrégats de paires d'ions au sein du réseau. Seul le matériau à 0.1 wt% de KOH est homogène et ne présente pas de halos, mais la quantité de *bouts silanolates vivants* dans le réseau est faible (0.65 mol%). Les matériaux obtenus avec 0.5 wt% et 1 wt% de KOH sont très blanchâtres. L'importante fraction soluble S_f du gel à 1 wt% nous montre que la réticulation est incomplète. En effet, les chaînes formées étant trop courtes par rapport à la quantité de réticulant introduite, soit le point de gel n'est pas dépassé soit la polymérisation n'a pas atteint son équilibre après 1h30, ralentie par la grande proportion d'agrégats de paires d'ions la ralentissant.

Bien que le matériau présente quelques halos, nous avons choisi d'introduire l'amorceur **KOH** à hauteur de **0.2 wt% (1.3 mol%)**, compromis entre une vitesse de polymérisation suffisante à 135°C et une quantité suffisante de *bouts silanolates vivants* dans le réseau.

2.1.2. Influence de la quantité de réticulant

De la même façon, nous avons étudié l'influence de la quantité de réticulant *bis-D₅*. Quatre matériaux ont été réalisés à 135°C pendant 1h30 avec une même quantité de KOH (0.2 wt% soit 1.3 mol%) et une quantité variable de *bis-D₅* (1.3, 0.98, 0.65 et 0.33 mol%). Pour les taux inférieurs à 1,0 mol%, les réseaux sont collants et comportent une fraction soluble importante : le point de gel n'est pas atteint. Avec 1,3 mol% de KOH, la **quantité optimale de réticulant** est donc de **1,3 mol%** et permet d'obtenir des élastomères flexibles, élastiques et peu collants.

2.1.3. Influence de la durée de réaction

Enfin, nous avons cherché à étudier l'influence du temps de réaction sur la synthèse des gels, notamment sur la dissolution des agrégats alcalins et l'établissement de l'équilibre linéaires/cycles. Les élastomères ont été réalisés à 135°C avec 0.2 wt% de KOH (1.3 mol%) et 1.3 mol% de *bis-D₅*. Le temps de réaction a été varié entre 1h et 24h (Figure 55).

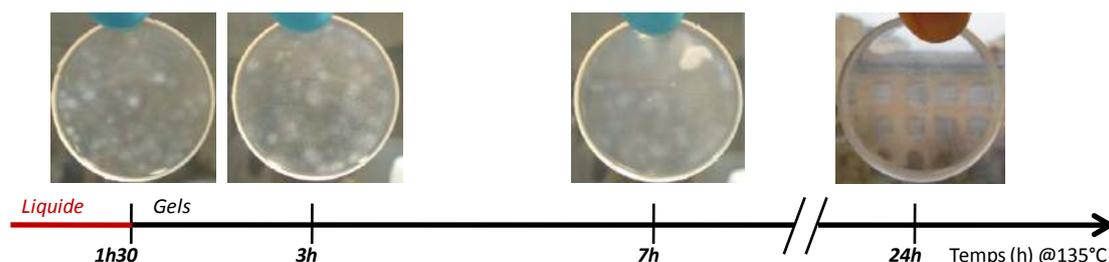


Figure 55 : Évolution de l'aspect de l'élastomère avec le temps de réaction à 135°C

Des tests de gonflement ont ensuite été réalisés dans de l'éther diéthylique afin de déterminer la fraction soluble S_f , les résultats sont regroupés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Fraction soluble S_f obtenue pour les différents élastomères après un gonflement de 2h dans de l'éther diéthylique

Durée réaction	1h30	3h	7h	24h
S_f (%)	22,6	18.4	18	17,5

Après 1h30 à 135°C, le matériau n'est que partiellement polymérisé et la fraction soluble est importante. Pour des temps de réaction plus longs, nous observons une disparition progressive des halos blanchâtres jusqu'à obtenir un élastomère siloxane complètement transparent et homogène après 24h. Les halos, identifiés comme les agrégats dimères de paires d'ions KOH, sont donc totalement dissouts après 24h, le KOH présente par conséquent une meilleure activité catalytique. Nous nous assurons ainsi que les gels obtenus sont plus homogènes et que l'équilibre linéaires/cycles est atteint comme le montre les valeurs des fractions solubles.

Nous avons souhaité accélérer la dissolution de KOH et la cinétique de polymérisation en travaillant à 160°C. Dans ce cas, après 6h, nous obtenons un élastomère souple et non collant mais présentant des bulles (Figure 56). Ces bulles ont été formées par l'évaporation de petits cycles D_n au cours de la gélification (P_{D_4} (à 25°C) ~ 125 Pa, P_{D_5} (à 25°C) ~ 21 Pa).



Figure 56 : Formation de bulles au sein d'un échantillon chauffé 6h à 160°C

Dans la suite de notre étude, tous les matériaux siloxanes *vivants* sont préparés avec **1.3 mol% de KOH** et **1.3 mol% de bis- D_5** , à **135°C** pendant **24h** en **système fermé**.

2.2. Propriétés *vitrimères* des réseaux siloxane *vivants*

Les matériaux préparés sont *vivants*, c'est-à-dire qu'ils présentent des fonctions silanolates capables de faire des réactions d'échange, *trans-siloxanation*, avec des segments siloxanes. Le mécanisme de

cette réaction étant associatif, leur topologie peut être modifiée sans que le nombre de points de réticulation le soit : ils sont, *a priori*, *vitrimères*. Nous avons donc étudié les propriétés caractéristiques des *vitrimères* : leur insolubilité à froid et à chaud, leur capacité à se souder avec un autre morceau et leur aptitude à relaxer les contraintes.^{1,44}

2.2.1. Insolubilité à froid et à chaud

Des expériences de gonflement ont été réalisées à température ambiante et à chaud. À température ambiante, les élastomères ont été plongés dans du le THF, bon solvant des polysiloxanes (paramètres de solubilité :⁹² $\delta_{\text{PDMS}} = 7.3 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ et $\delta_{\text{THF}} = 9.3 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) pendant 24h. Les matériaux gonflent et ne se dissolvent pas, même après une longue durée (plus d'un mois). Après séchage, ils retrouvent leurs dimensions initiales (Figure 57).

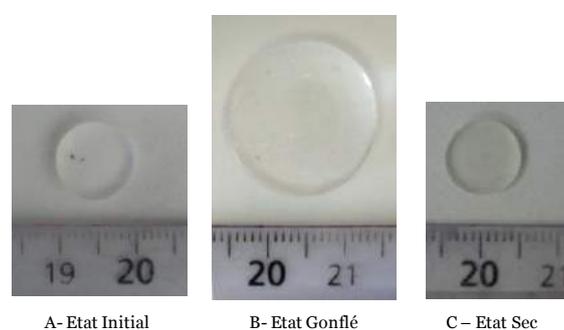


Figure 57 : Expérience de gonflement réalisée dans le THF

Le taux de gonflement, Q , et la fraction soluble, S_f ont été déterminés à $Q \sim 827\%$ et $S_f \sim 20\%$, selon les équations suivantes :

$$Q = \frac{(m_{\text{gonflé}} - m_{\text{sec}})}{m_{\text{sec}}} \times 100 ; S_f = \frac{(m_{\text{initial}} - m_{\text{sec}})}{m_{\text{initial}}} \times 100.$$

L'analyse par GC-MS de la fraction soluble montre qu'elle est essentiellement composée de cycles de différentes tailles, principalement du D_4 (42%), du D_5 (35%) et du D_6 (25%) (Figure 58).

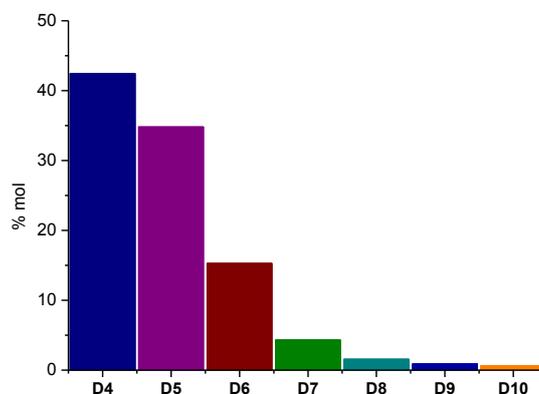


Figure 58 : Composition de la fraction soluble analysée en GC-MS (solvant THF)

Conformément à la littérature,^{66,67} ce résultat confirme que les élastomères siloxanes *vivants* synthétisés ont atteint l'équilibre : en fin de polymérisation le réseau est en équilibre avec des cycles dans une proportion 80/20 (wt%/wt%).

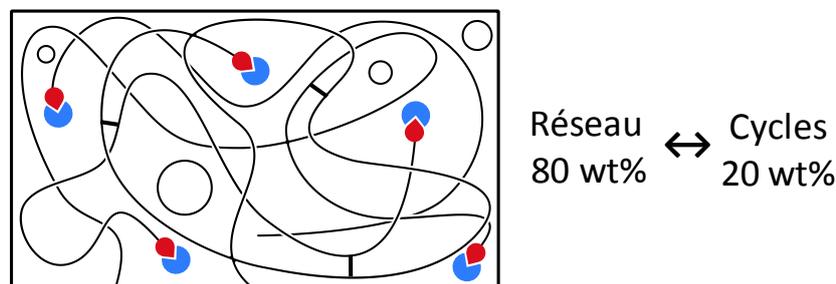


Figure 59 : Schéma illustrant l'équilibre entre le réseau et les cycles.

L'expérience de gonflement à chaud (130°C) a été réalisée dans du xylène ($T_{\text{éb}} \sim 140^\circ\text{C}$ et $\delta_{\text{xylène}} = 8.9 \text{ cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$) pendant 24h. Le taux de gonflement, Q est de 1014 % et la fraction soluble S_f de 18%. Les élastomères siloxanes *vivants* sont donc insolubles à température ambiante et à chaud.

2.2.2. Soudure

La réorganisation de la topologie des réseaux *vitrimères* par réactions d'échange permet notamment de souder deux morceaux, les liens chimiques pouvant s'échanger à l'interface.^{3,93,94}

Deux morceaux de l'élastomère siloxane *vivant*, préalablement coupé avec une lame de rasoir, ont été remis en contact et maintenus par un ruban de PTFE (Figure 60 a-c). L'ensemble est ensuite chauffé à 110°C pendant 2h30. L'échantillon ressoudé résiste à une sollicitation manuelle (Figure 60 d-f).

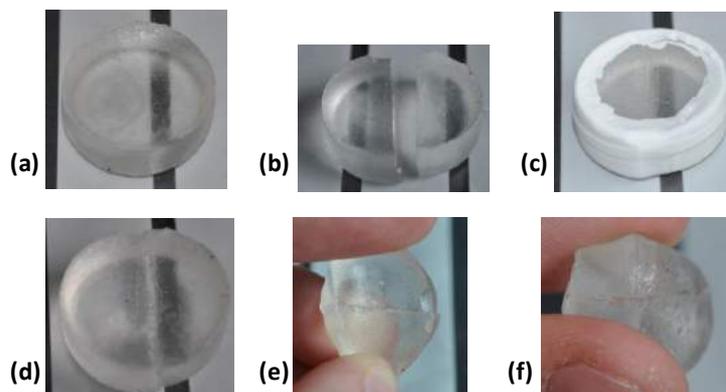


Figure 60 : (a) L'échantillon initial (b) est coupé en deux à l'aide d'une lame de rasoir. (c) Les deux morceaux sont remis en contact à l'aide d'un ruban de PTFE. (d) Après 2h30 à 110°C, (e,f) l'échantillon ressoudé est sollicité manuellement

Cette expérience qualitative montre que la réaction d'échange catalysée par l'anion silanolate, la *trans-siloxanation*,⁶² se produit aux interfaces. Afin de mieux caractériser cette réaction d'échange et notamment sa cinétique, nous avons étudié les propriétés de relaxation de contraintes de nos élastomères siloxanes *vivants*.

2.2.3. Relaxation de contraintes

La relaxation de contraintes est également une des propriétés caractéristiques des *vitrimères*.¹ En effet, à haute température, les *vitrimères* sont capables de réarranger leur topologie sans modifier leur connectivité grâce à des réactions d'échange catalysées (mécanisme associatif). Des élastomères siloxane *non vivants* ont été synthétisés par hydrosilylation sur sel de platine et serviront de référence.

Les expériences de relaxation de contraintes ont été réalisées en appliquant une déformation de 1% et conduites à 90°C pour éviter toute évaporation de cycles en équilibre. L'échantillon est préalablement équilibré à cette température pendant 30 minutes. Les courbes présentées en Figure 61 représentent l'évolution du module de cisaillement G en fonction du temps pour les élastomères siloxanes *non vivant* (Figure 62 a) et *vivant* (Figure 62 b). Les courbes ne commencent qu'à 0.1 s car, pour des temps très courts ($<10^{-1}$ s), l'inertie du rhéomètre engendre des artefacts.

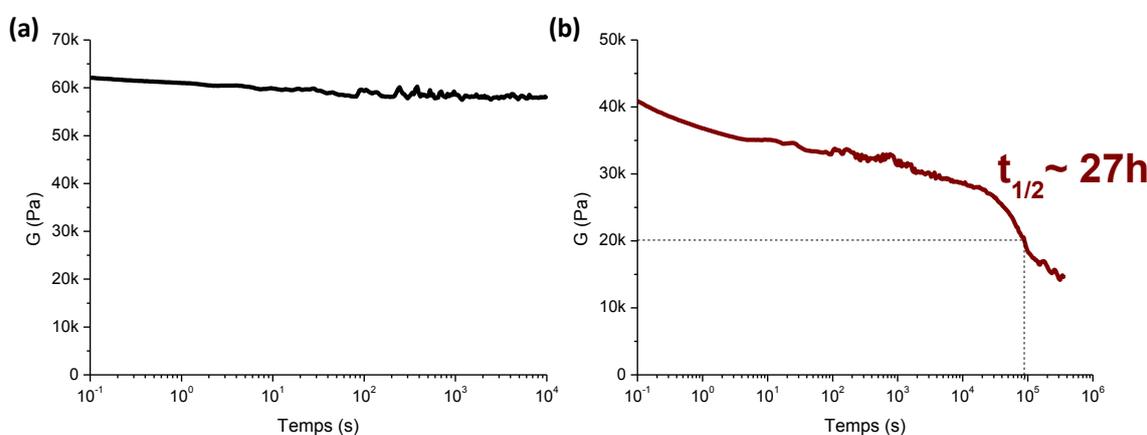


Figure 61 : Courbes de relaxation de contraintes obtenues à 90°C en appliquant une déformation de 1% pour un élastomère siloxane (a) *non vivant* et (b) *vivant* (0.2wt% de KOH)

Contrairement au réseau *non vivant* qui ne relaxe pas du tout les contraintes, le réseau siloxane *vivant* les relaxe partiellement. Il faut néanmoins plus de 27h pour qu'il en relaxe la moitié, ce qui est très long. Dans ce système, les réactions d'échange ne sont catalysées que par les silanolates (*bouts vivants*), dont la quantité correspond à la quantité de KOH initialement introduite. Or, d'après l'étude bibliographique réalisée en partie 1 de ce chapitre, le cation du silanolate joue un rôle essentiel dans le mécanisme des réactions de polymérisation et d'échange. En effet, en se complexant à des segments siloxanes, linéaires ou cycliques, non seulement il rapproche les sites réactionnels, mais les active également en rendant le silanolate associé plus nucléophile, et les siliciums du segment complexé plus électrophiles, ce qui favorise la substitution nucléophile.

Sur ces observations, on peut alors faire l'hypothèse que l'ajout de sels métalliques au sein du réseau pourrait accélérer les réactions d'échange, soit par échange avec les cations des silanolates, rendant ces derniers plus nucléophiles, soit par une complexation plus importante et plus efficace des segments siloxanes, rendant les atomes de silicium plus électrophiles. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons formulé des élastomères siloxanes *vivants* contenant différents sels alcalins.

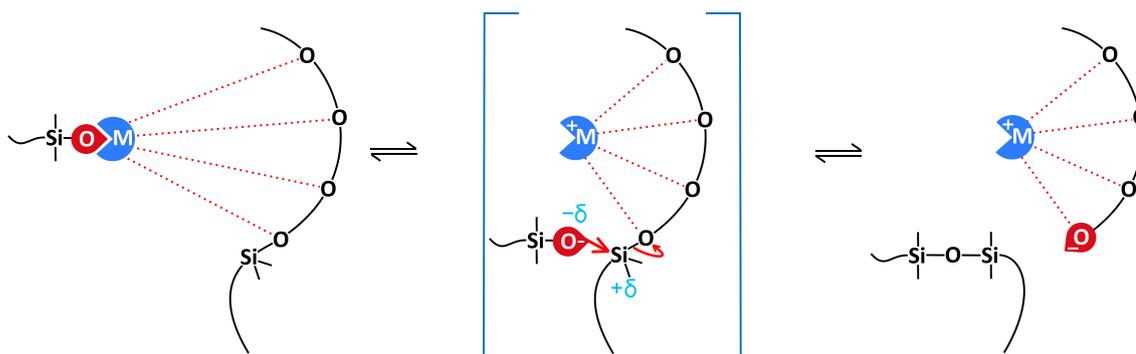
3. Dopage des élastomères siloxanes *vivants* par des sels alcalins

Pour « doper » le réseau et favoriser les réactions d'échange, nous avons ajouté des sels alcalins. Les élastomères siloxanes *vivants* ont été préparés comme précédemment avec 1,3 mol% de KOH, 1,3 mol% de bis-D₅ dans du D₅ et une quantité variable de sels alcalins, chauffés à 135°C pendant 24h en système clos, s'assurant ainsi que le réseau atteigne son équilibre avec les cycles.

3.1. Vitesse de *trans-siloxanation*

Comme nous l'avons expliqué précédemment, les réactions de dépolymérisation et de transfert de chaînes sont une seule et même réaction d'échange, la *trans-siloxanation*, qui repose sur un mécanisme unique : complexation d'un segment de chaîne siloxane par le cation du silanolate suivie d'une substitution nucléophile d'une liaison siloxane par le silanolate (Figure 62). On notera la vitesse associée $v_{\text{trans}} = v_{\text{dépolymérisation}} + v_{\text{transfert}}$. Elles ne se distinguent que par la nature du segment siloxane complexé : segment de la même chaîne pour la dépolymérisation et segment d'une autre chaîne pour le transfert.

(1) *Trans-siloxanation* intermoléculaire = transfert de chaînes



(2) *Trans-siloxanation* intramoléculaire = dépolymérisation

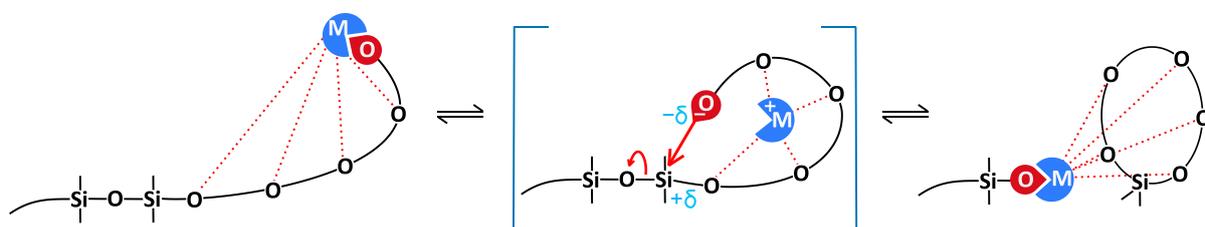


Figure 62 : Mécanisme de la réaction de *trans-siloxanation* : (1) intermoléculaire = *transfert de chaîne* ; (2) intramoléculaire = *dépolymérisation*

Pour un élastomère siloxane *vivant* en fin de polymérisation, la proportion de cycles en équilibre avec les chaînes du réseau s'établit autour de 20% (polymérisation/dépolymérisation). À température ambiante, le bilan de l'enthalpie libre des deux réactions d'échange est nul, et dans la masse de l'élastomère, la concentration en segments siloxanes étant maximale, elles sont équiprobables. Le mécanisme étant identique, elles se produisent à la même vitesse. À plus haute température, les

échanges s'accélèrent, la vitesse des deux réactions reste identique. Cependant si la température permet l'évaporation des cycles, l'équilibre cycles/réseau est perturbé et la *trans-siloxanation* intramoléculaire conduisant à la dépolymérisation devient thermodynamiquement prépondérante.

Ainsi par dépolymérisation forcée, nous faisons l'hypothèse que $v_{\text{transfert}} \ll v_{\text{dépolymérisation}}$ ce qui conduit à $v_{\text{trans}} \sim v_{\text{dépolymérisation}}$.

La proportion de cycles à l'équilibre et la constante de vitesse de dépolymérisation dans un élastomère siloxane *vivant* peuvent être caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG). En effet, en réalisant une isotherme à 135°C sous flux d'azote (40 mL/min), nous observons que l'évaporation des cycles les plus volatils s'effectue suivant deux régimes distincts (Figure 63).

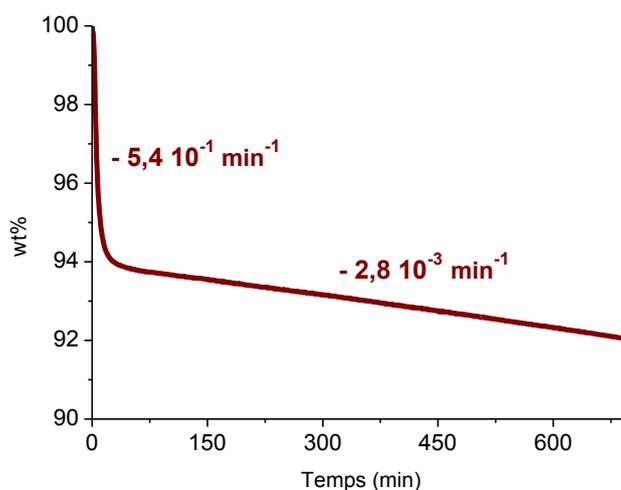


Figure 63 : Thermogramme d'un élastomère siloxane *vivant* (1,3 mol% KOH, 1,3 mol% *bis*-D₅) à 135°C sous flux d'azote

Aux temps courts, la perte de masse rapide d'environ 11 wt% peut être attribuée à l'évaporation des petits cycles initialement en équilibre avec le réseau. Lors de la préparation de l'élastomère, le système est clos, ce qui ne permet pas leur évaporation. À la fin de la polymérisation, le réseau final se retrouve en équilibre avec 18-20 wt% de cycles dont environ 40-50% de D₄ (cf composition de la fraction soluble en Figure 58). Nous en déduisons que la perte de masse observée dans ce premier régime est principalement due à l'évaporation du D₄ très volatil ($P_{vp}(\text{à } 25^\circ\text{C}) \sim 125 \text{ Pa}$)^{95,96} et d'une partie du D₅ ($P_{vp}(\text{à } 25^\circ\text{C}) \sim 21 \text{ Pa}$).

Le second régime se caractérise par une perte de masse beaucoup plus faible et qui continue sur le temps de l'expérience. Il s'agit de l'évaporation de petits cycles (D₄, D₅) formés par dépolymérisation, cette dernière étant favorisée pour restaurer l'équilibre réseau/cycles perturbé par la première évaporation rapide.

Cette expérience nous donne donc accès à la quantité de cycles D_n formés en fonction du temps par dépolymérisation. Cette quantité varie linéairement avec le temps et la pente de la droite peut être assimilée à la vitesse de dépolymérisation (ou formation des cycles), et par extrapolation à la vitesse v_{trans} de la réaction d'échange commune, la *trans-siloxanation*. Cette approximation est validée par le fait que la valeur de cette pente double lorsque le flux d'azote est multiplié par deux. Pour l'élastomère siloxane *vivant* non dopé, qui sert de référence dans cette étude, la vitesse de dépolymérisation est très

lente (1 à 2 % sur 600 min) et confirme le résultat obtenu pour l'expérience de relaxation de contraintes pour ce même élastomère (Figure 61).

Le mécanisme de la *trans-siloxanation* faisant intervenir la complexation d'un segment siloxane par un cation métallique (le contre-ion K^+ du silanolate dans le cas d'élastomères non dopés), nous cherchons à évaluer l'influence de cations supplémentaires dans le réseau sur sa cinétique.

3.2. Influence de la nature du sel ajouté

Nous avons établi que les bases les plus efficaces pour amorcer la polymérisation du D_5 étaient les hydroxydes de potassium et de césium. En effet, ces cations, respectivement intermédiaire et mou au sens HSAB, ne forment en milieu peu polaire que des petits agrégats de paires d'ions (dimères pour K^+) ou ne sont pas agrégés (Cs^+), ce qui permet de les dissoudre efficacement dans le mélange initial. Par ailleurs, l'ion silanolate SiO^- étant dur, les paires d'ions libres sont lâches, ce qui rend le silanolate plus nucléophile. Différents sels de potassium et de césium ont donc été ajoutés au sein de notre réseau et leur influence sur les vitesses de dépolymérisation a été analysée par ATG.

Ajout de sels de potassium

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'influence de sels de potassium et notamment à celle de leur dissociation. Ces derniers sont introduits dans les mêmes proportions que l'hydroxyde de potassium (1 équivalent K^+). Les isothermes réalisées à $135^\circ C$ sous flux d'azote sont rassemblées en Figure 64. Les fractions solubles S_f dans le THF ont également été déterminées et analysées par GC-MS comme précédemment. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 9.

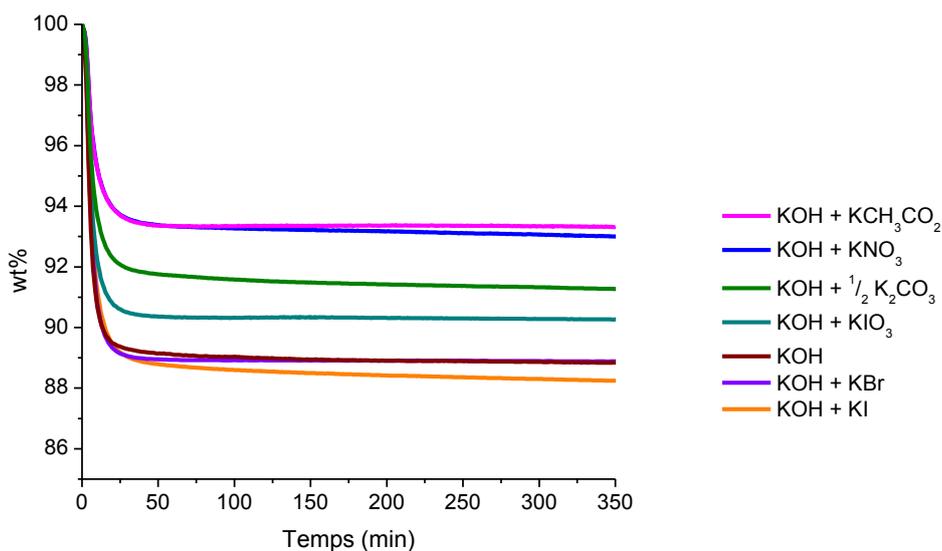


Figure 64 : Thermogrammes d'élastomères siloxanes vivants dopés par des sels de potassium ($135^\circ C$, $N_2 = 40$ mL/min)

Tableau 9 : Composition à l'équilibre et vitesse de dépolymérisation des élastomères siloxanes vivants par des sels de potassium

	Élastomères à l'équilibre			Dépolymérisation	
	S _f	wt% D ₄ (GC-MS)	wt% perdu fin du premier régime	V _{dépolymérisation} (10 ⁴ min ⁻¹)	
Sans sel	20	34	10,9	- 0,67	
Sels de potassium	KNO ₃	19.4	36	6.6	- 11
	KCH ₃ CO ₂	15.9	38	6.6	- 0,6
	KIO ₃	17.6	40	9.6	- 4,2
	KBr	18	40	11	- 2,6
	KI	18.4	41	11.1	- 12
	K ₂ CO ₃	16.7	44	8,3	-1

D'une façon générale, les données sont peu différentes de celles de l'élastomère de référence non dopé. Notons cependant que quelque soit le sel ajouté, la fraction de cycles extractibles à l'équilibre contient davantage de D₄ (GC-MS). La fraction de D₄ est d'autant plus importante que le sel est dissocié. En effet, K⁺ étant un cation dur/intermédiaire sera plus associé avec des anions durs (NO₃⁻, CH₃CO₂⁻ et IO₃⁻) qu'avec des anions intermédiaires (Br⁻) ou mou (I⁻). Plus la paire d'ions sera associée, moins il y aura d'ions K⁺ isolés pouvant complexer des segments siloxanes. Cette complexation s'apparentant à celles des éthers couronnes, la taille de l'ion potassium semble conduire préférentiellement à la complexation/formation d'un D₄ d'où la proportion de D₄ plus importante dans les élastomères siloxanes *vivants* dopés par des sels de potassium. Notons que le sel divalent carbonate (CO₃²⁻, dur) a la même influence que le sel d'acétate.

Bien que la dépolymérisation se produise par une complexation d'un segment siloxane par un cation, aucune relation claire entre sa vitesse et la dissociation du sel de potassium ne ressort, mais les variations sont minimales. Pour tenter de mieux observer l'influence de cations supplémentaires, nous avons choisi d'ajouter des sels de césium, très dissociés et non agrégés, le césium étant très mou.

Ajout de sels de césium

Les sels monovalents de césium étant difficilement solubles dans le monomère siloxane, l'étude est limitée aux sels divalents introduits à la hauteur d'un demi-équivalent pour un équivalent de KOH ($n(\text{Cs}_2\text{A}) = 1/2 n(\text{KOH})$). L'iodure de césium est le seul sel monovalent ayant pu être dissout. Les isothermes réalisées à 135°C sous flux d'azote sont rassemblées en Figure 65.

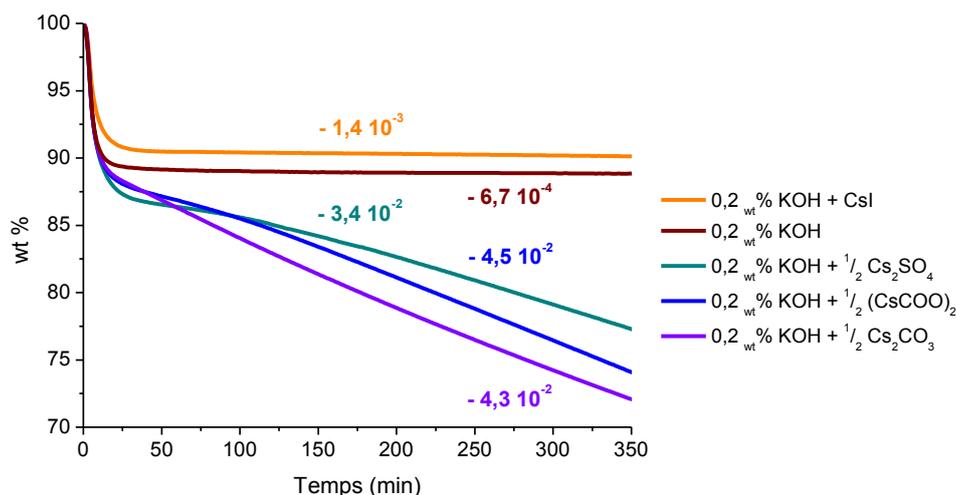


Figure 65 : Thermogrammes d'élastomères siloxanes vivants dopés par des sels de césium (135°C, N₂ = 40 mL/min). Les pentes sont exprimées en min⁻¹.

Seul le sel monovalent, CsI, présente une isotherme semblable à celle de l'élastomère de référence et sa vitesse de dépolymérisation est semblable à celle enregistrée pour KI ($-1,4 \cdot 10^{-3}$ vs $-1,2 \cdot 10^{-3}$ min⁻¹). Les élastomères contenant des sels divalents présentent tous une proportion importante de cycles volatils à l'équilibre (environ 13-14%) et des vitesses de dépolymérisation similaires et très nettement supérieures à celle de la référence (facteur 100 environ). Comparé au carbonate de potassium, le carbonate de césium accélère la dépolymérisation d'un facteur 400.

Ainsi, c'est bien la dissociation de la paire d'ions qui contrôle la vitesse de dépolymérisation : I⁻, base molle, est plus associée avec Cs⁺ que ne le sont le carbonate, le sulfate et l'oxalate, tous les trois étant des acides durs. Ces sels de césium étant complètement dissociés, tous les cations Cs⁺ sont suffisamment disponibles pour complexer des segments siloxanes : la vitesse de dépolymérisation, c'est-à-dire de *trans-siloxanation*, augmente.

Un test de gonflement dans le THF sur l'échantillon dopé avec le carbonate de césium (0.7 mol%) a été réalisé à température ambiante. Le taux de gonflement Q est de 929% et sa fraction soluble S_f de 18.4%. Ces résultats sont en tous points comparables à ceux de l'élastomère de référence (Q = 827%, S_f = 20%). De même, la composition de la fraction soluble, analysée par GC-MS (Figure 66) est sensiblement équivalente à celle de la référence non dopée.

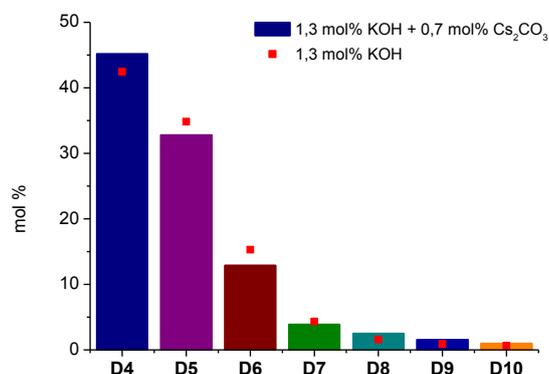


Figure 66 : Composition de la fraction soluble dans le THF analysée par GC-MS

Un test de gonflement à 130°C dans du xylène a également été réalisé. Après 24 h, le taux de gonflement Q est de 1 600% et sa fraction soluble S_f de 26%. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues pour l'élastomère de référence non dopé ($Q = 1 014\%$, $S_f = 18\%$), ce qui confirme que le carbonate de césium accélère la dépolymérisation.

3.3. Étude des propriétés de l'élastomère siloxane *vivant* dopé avec Cs_2CO_3

Pour confirmer ce résultat, nous avons étudié l'influence de la quantité de sel de césium et de la température sur la vitesse de dépolymérisation. Nous avons ensuite réalisé des expériences de relaxation de contraintes pour vérifier l'efficacité des sels de césium sur la vitesse de *trans-siloxanation* à des températures ne déplaçant pas l'équilibre cycles/réseau.

3.3.1. Influence de la quantité de sel de césium

Le carbonate de césium accélère les réactions d'échange, mais parce que c'est une base faible, elle ne doit pas amorcer la polymérisation anionique. En effet, après 48h à 135°C en système clos, une suspension de 0.6 wt% de Cs_2CO_3 dans le mélange de $D_5/bis-D_5$ reste liquide. Ainsi, n'amorçant pas la polymérisation, le carbonate de césium ne catalyse pas les réactions d'échange. Il joue donc le rôle de *promoteur*, accélérant les réactions sans les catalyser.

Nous avons introduit le Cs_2CO_3 dans différentes proportions en faisant varier le rapport molaire Cs_2CO_3/KOH entre 0.08 et 0.91. Au-delà de 0.91, le Cs_2CO_3 ne se disperse plus efficacement. Les isothermes des élastomères dopés ont été réalisées à 135°C sous flux d'azote (40mL/min) et sont rassemblées en Figure 67.

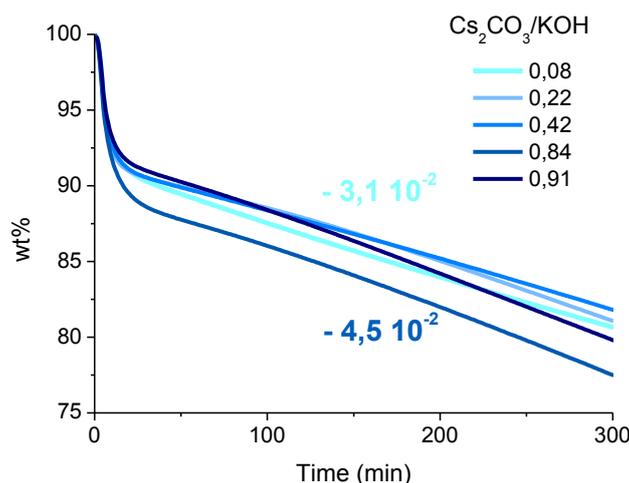


Figure 67 : Thermogrammes d'élastomères siloxanes *vivants* dopés avec différentes quantités de Cs_2CO_3 (rapports molaires) (135°C, $N_2 = 40$ mL/min)

Les vitesses de dépolymérisation sont très voisines, variant entre $-3,1 \cdot 10^{-2}$ et $-4,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, ce qui nous indique que 0.12 mol% d'ions Cs^+ suffisent à promouvoir la *trans-siloxanation*.

3.3.2. Influence de la température

L'influence de la température a été étudiée sur l'élastomère dopé avec 1,2 mol% de carbonate de césium ($\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{KOH} = 0.91$). Les isothermes sous flux d'azote (40 mL/min) ont été enregistrées à des températures variant entre 100 et 160°C et sont rassemblées en Figure 68.

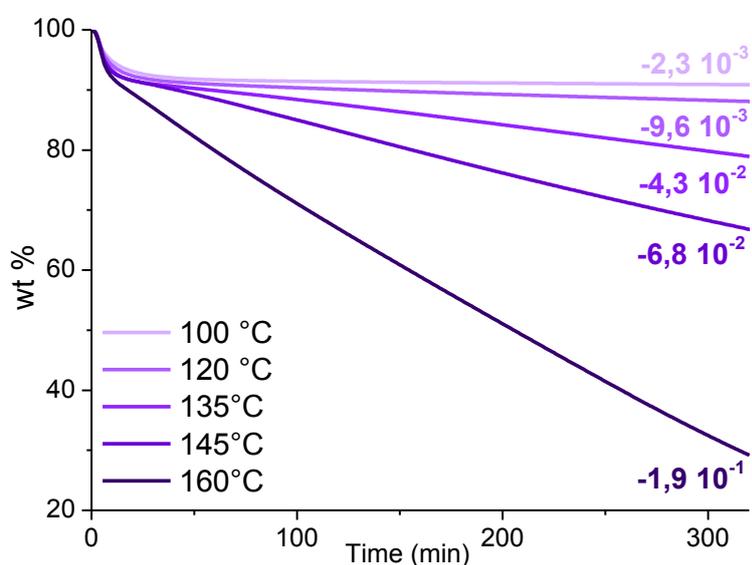


Figure 68 : Thermogrammes de l'élastomère siloxane vivant dopé avec 1,2 mol% de Cs_2CO_3 à différentes températures ($\text{N}_2 = 40 \text{ mL/min}$)

Nous observons que la vitesse de dépolymérisation, i.e. de *trans-siloxanation*, augmente avec la température. Cette réaction est associative, une fonction silanolate réagit avec une liaison siloxane de sa propre chaîne. En admettant qu'elle soit totale dans les conditions de l'expérience, sa loi de vitesse est d'ordre 2 :

$$v = k_{trans}[\text{SiO}^-][-\text{SiO}-] = k_{trans}[\text{SiO}^-]^2,$$

où k_{trans} est la constante de vitesse de *trans-siloxanation* qui varie avec la température selon la loi d'Arrhenius :

$$k_{trans} = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Temporellement, cette réaction bimoléculaire varie selon :

$$\frac{1}{[\text{SiO}^-]} = \frac{1}{[\text{SiO}^-]_0} + 2 k_{trans}t$$

Cependant, nous n'avons ici accès qu'à la quantité de cycles formés, et non à la quantité de silanolates et de liaisons siloxanes pouvant réagir. La disparition des réactifs étant inversement proportionnelle au temps pour l'ordre 2, nous traçons le logarithme de l'inverse de la pente en fonction de l'inverse de la température (Figure 69).

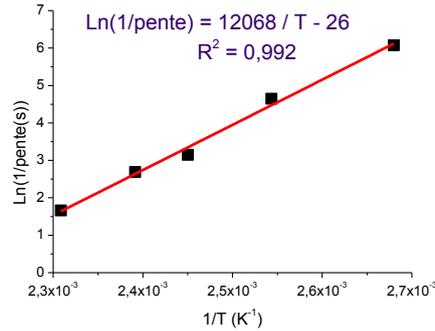


Figure 69 : Variation de $\text{Ln}(1/\text{pente})$ pour l'élastomère siloxane vivant dopé avec 1.2 mol% de Cs_2CO_3 en fonction de l'inverse de la température (K^{-1}). Une régression linéaire est tracée en rouge

Les mesures effectuées confirment bien que la vitesse de *trans-siloxanation* suit une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation associée est d'environ 100 kJ/mol. Les *vitrimères*, capables de changer leur topologie grâce aux réactions d'échange associatives et thermiquement activées, deviennent malléables à haute température. Leur viscosité, essentiellement contrôlée par ces réactions d'échange, évolue avec la température selon une loi d'Arrhenius tout comme leurs temps de relaxation de contraintes.^{1,44} Pour les *vitrimères* mous¹ et durs², leur énergie d'activation respective est d'environ 80 et 90 kJ/mol.

3.3.3. Relaxation de contraintes

Nous avons réalisé une expérience de relaxation de contraintes à 90°C en appliquant une déformation de 1% après un temps d'équilibration de 30 minutes (Figure 70). À cette température, l'évaporation des petits cycles volatils est limitée sur le temps de l'expérience.

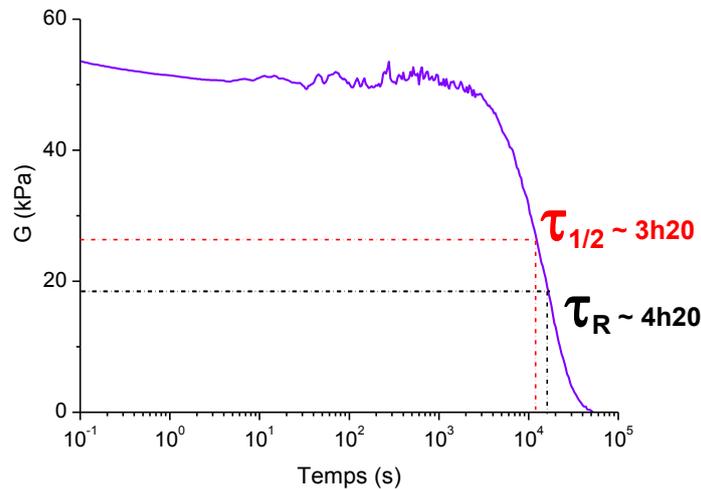


Figure 70 : Courbe de relaxation de contraintes obtenue à 90°C en appliquant une déformation de 1% pour un élastomère siloxane vivant dopé avec 0.7 mol% Cs_2CO_3

Nous observons que pour l'élastomère dopé, la relaxation de contraintes est beaucoup plus rapide que celle de l'élastomère de référence ($\tau_{1/2}$ 3h20 vs 27 h respectivement) et surtout totale. Le temps de relaxation τ_R , défini comme le temps nécessaire pour que le module atteigne la valeur G_0/e avec G_0 le module de cisaillement à 0.1 s et $e \exp(1)$, est de 4h20. Notons que les inhomogénéités de la courbe

entre 10 et 3000 s sont des artefacts dus à un glissement de l'échantillon entre les plaques du rhéomètre.

Afin d'étudier la reproductibilité des mesures, nous avons réitéré cette expérience de relaxation de contraintes sur deux autres échantillons *vivants* dopés Cs_2CO_3 . Les courbes obtenues sont regroupées en Figure 71 et les temps de relaxation correspondants reportés dans le Tableau 10.

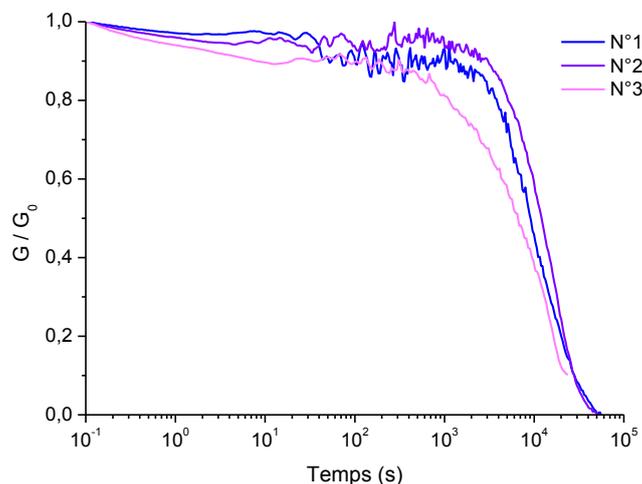


Figure 71 : Courbes de relaxation de contraintes obtenues à 90°C en appliquant une déformation de 1% pour trois élastomères siloxanes *vivants* dopés avec 0.7mol% Cs_2CO_3

Tableau 10 : Temps de relaxation de contraintes τ_R obtenus à 90°C pour trois élastomères siloxanes *vivants* dopés Cs_2CO_3

Échantillon	N°1	N°2	N°3
τ_R (h)	3.5	4.4	2.8

Les courbes obtenues, présentant toutes des artefacts dus au glissement, ne se superposent pas complètement. Néanmoins, nous retrouvons la même tendance : l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 relaxe entièrement les contraintes. Les valeurs du temps de relaxation τ_R à 90°C sont assez disperses : en moyenne il faut 3.6 ± 0.8 h à l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 pour que son module de cisaillement G atteigne la valeur G_0/e . Il semblerait donc que le glissement affecte la précision de la mesure et par conséquent élargit la distribution des temps de relaxation. En effet, si l'échantillon n'adhère pas bien aux plaques du rhéomètre, la surface en contact est donc moindre, le torque mesuré moins important et la mesure moins précise.

Nous tenterons de résoudre ce problème de glissement dans le chapitre suivant. Ce résultat nous montre cependant que le Cs_2CO_3 accélère très efficacement la relaxation de contraintes, c'est-à-dire les réactions de *trans-siloxanation*.

Conclusion : les élastomères siloxanes *vivants* sont-ils *vitrimères* ?

Les élastomères siloxanes *vivants*, dopés ou non par des sels alcalins, présentent les caractéristiques des *vitrimères* : ils sont insolubles à froid et à chaud, peuvent être soudés ou réparés et relaxent les contraintes. Cependant, en l'absence de sels de césium, les temps de relaxation à 90°C restent très longs.

La réaction d'échange, la *trans-siloxanation*, se produit par substitution nucléophile d'une liaison siloxane par un bout silanolate *vivant*. Son mécanisme fait intervenir la complexation des contre-ions des silanolates par des segments siloxanes du réseau, soit de la même chaîne (*dépolymérisation*), soit d'une autre chaîne (*transfert de chaîne*).

Cependant, contrairement aux *vitrimères* classiques, par exemple les matrices contenant des fonctions échangeables β -hydroxyesters, le réseau est en équilibre avec des cycles volatils. À haute température, ces cycles s'évaporent, et l'équilibre déplacé doit être restauré par dépolymérisation du réseau : il y a donc bien réactions d'échange thermoactivée mais la topologie de l'élastomère siloxane *vivant* n'est plus constante, il n'est donc plus *vitrimère* (Figure 72).

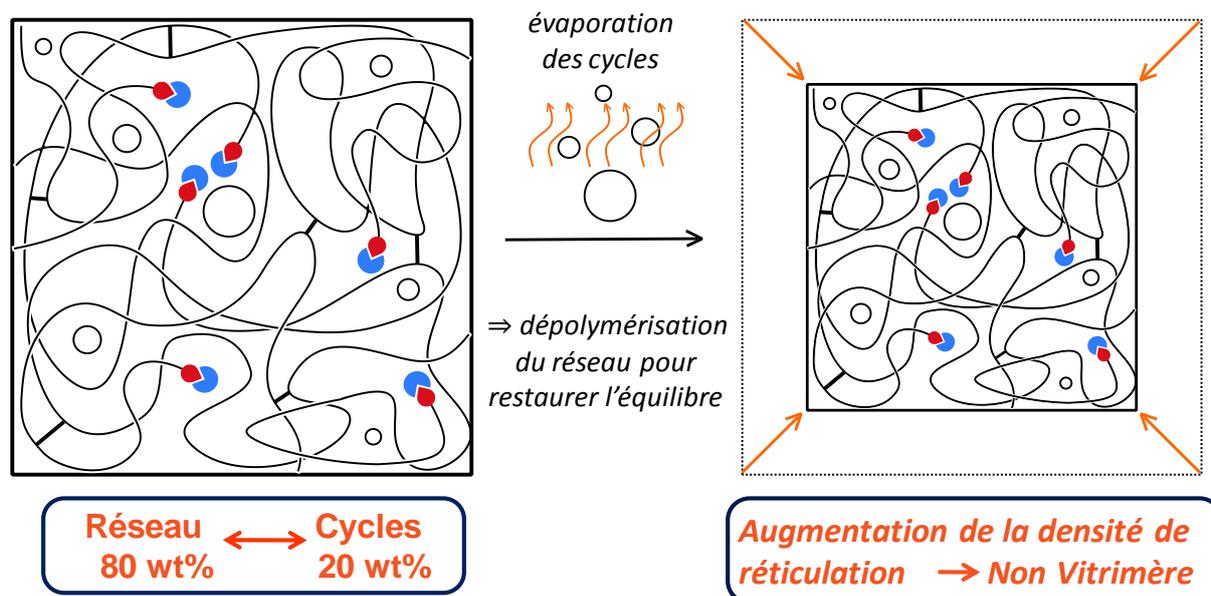


Figure 72 : Modification de la connectivité du réseau siloxane *vivant* à haute température

Pour accélérer les réactions d'échange sans avoir à augmenter la température et risquer une évaporation des cycles trop importante, l'ajout de sels divalents de césium, notamment le carbonate de césium, s'est révélé efficace. En effet, ces sels sont totalement dissociés et les ions césium totalement complexés par des segments siloxanes du réseau : les réactions d'échange, notamment intermoléculaires, sont alors favorisées. Avec 0.7 mol% de ce promoteur, l'élastomère siloxane *vivant* relaxe rapidement ($\tau_R \sim 3.6$ h) et totalement les contraintes à 90°C. La cinétique de *trans-siloxanation*

suit une loi d'Arrhenius et son énergie d'activation a été estimée à environ 100 kJ/mol par dépolymérisation forcée du réseau. Le dopage du réseau siloxane *vivant* permet donc d'abaisser la gamme de thermoactivation des réactions d'échange. Dans l'absolu, si l'on prend soin de ne pas déplacer l'équilibre cycles/réseau, les élastomères siloxanes *vivants* sont *vitrimères*. Cependant, même dopés, les temps d'échange restent longs comparés aux *vitrimères* classiques et la gamme de thermoactivation trop restreinte pour limiter l'évaporation des cycles.

La réaction de *trans-siloxanation* est néanmoins très intéressante en elle-même et encore assez peu étudiée. Dans le chapitre suivant, nous allons l'exploiter pour souder deux morceaux d'élastomères siloxanes et nous étudierons son incidence sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des élastomères dopés et non dopés. Nous tenterons notamment de diminuer les phénomènes de glissement des échantillons dans l'entrefer du rhéomètre afin d'obtenir des courbes moins bruitées et des mesures plus précises des temps de relaxation.

CHAPITRE 3

Adhésion et soudure d'élastomères siloxanes *vivants*

CHAPITRE 3 : ADHESION ET SOUDURE D'ELASTOMERES SILOXANES VIVANTS 91

Introduction 91

1. Étude des propriétés rhéologiques..... 92

1.1. Rhéologie 92

1.2. Renforcement de l'adhésion entre l'élastomère siloxane *vivant* et l'entrefer du rhéomètre 92

1.3. Relaxation de contraintes de l'élastomère siloxane *vivant* dopé au césium, Cs_2CO_3 96

2. Collage et soudure d'élastomères siloxanes 98

2.1. Mesure de l'adhérence entre deux joints et expériences de pelage 98

2.2. Détermination des énergies de rupture G_c des élastomères siloxanes 100

2.3. Assemblages d'élastomères et mesure de l'énergie de fracture G_a 101

2.3.1. Assemblages d'élastomères 101

2.3.2. Expériences de pelage en T 102

2.4. Assemblages homogènes 102

2.4.1. Assemblages d'élastomères siloxanes non vivants 103

2.4.2. Assemblages d'élastomères siloxanes vivants 104

2.4.2.1. Assemblages d'élastomères *vivants* non dopés KOH 104

2.4.2.2. Assemblages d'élastomères *vivants* dopés Cs_2CO_3 105

2.4.3. Conclusion sur les assemblages homogènes 107

2.5. Assemblages *mixtes* d'élastomères siloxanes *vivants* et *non vivants* 108

2.5.1. Assemblages mixtes KOH 108

2.5.2. Assemblages mixtes Cs_2CO_3 109

2.5.3. Conclusion sur les assemblages mixtes 110

2.6. Evolution des propriétés mécaniques au cours de la soudure 111

Conclusion 113

Chapitre 3 : Adhésion et soudure d'élastomères siloxanes *vivants*

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'ajout de sels divalents de césium au sein d'élastomères siloxanes *vivants* amorcés par KOH permettait d'accélérer la réaction d'échange, la *trans-siloxanation*. Néanmoins, ces matériaux ne sont pas *vitrimères*, car à haute température l'évaporation des petits cycles volatils en équilibre avec le réseau provoque la dépolymérisation de ce dernier : la connectivité est alors modifiée. La *trans-siloxanation* peut cependant être mise à profit pour souder deux morceaux d'élastomères siloxanes *vivants*, comme cela a été montré dans le cas des *vitrimères* époxy-acide.³

Les propriétés d'adhésion des silicones dépendent de leur degré de réticulation. Très faiblement réticulés (PSA, Pressure Sensitive Adhesives),^{97,98} ce sont de bons adhésifs qui collent à presque toutes les surfaces par simple contact en appliquant une faible pression. Ils sont utilisés pour leur résistance à la chaleur et au froid, leur résistance chimique et leur hydrophobie.^{99,11} Ce sont des matériaux viscoélastiques : leur composante visqueuse leur permet de fluer assurant ainsi une adhésion instantanée sous faible pression alors que leur composante élastique permet un retrait par pelage.

Fortement réticulés, ce sont des adhésifs faibles (SSA, Skin Sensitive Adhesives), principalement utilisés en cosmétique ou comme adhésifs pour les pansements médicaux. Leur composante visqueuse étant très faible, ils sont très élastiques. Lors de leur retrait par pelage, ils suivent le mouvement sans tirer sur la peau ni les poils, rendant ainsi le retrait indolore même après de longues périodes d'adhésion.¹² Cependant, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 2, le transfert des élastomères siloxanes sur un support autre que celui sur lequel ils ont été réticulés est difficile. En effet, alors que les chaînes siloxanes non réticulées s'étalent et adhèrent sur toute surface grâce à leur faible tension superficielle et leur caractère amphipathique, les élastomères perdent d'autant plus cette capacité de mouillage qu'ils sont réticulés. C'est ce que nous observons sur les courbes de relaxation de contraintes des élastomères siloxanes *vivants* et *non vivants* qui présentent des artefacts dus au glissement des échantillons dans l'entrefer du rhéomètre.

Pour résoudre ce problème d'adhésion et, plus loin, pour souder deux morceaux entre eux, nous avons mis à profit le caractère *vivant* de ces élastomères siloxanes. Dans une première partie, nous montrons comment l'ajout de monomères D₅ à l'interface élastomère/géométries du rhéomètre permet de limiter les problèmes de glissement, ce qui a ensuite permis d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de relaxation de contraintes. Dans une seconde partie, des expériences d'assemblages ont été réalisées entre élastomères siloxanes *vivants* et comparées à celles réalisées entre élastomères *non vivants*. Des assemblages *mixtes* entre un joint *vivant* et un autre *non vivant* ont également été testés.

L'influence de la chimie du réseau (*vivant*, *vivant* dopé et *non vivant*) et du temps de mise en contact sur l'adhésion ont été étudiés.

1. Étude des propriétés rhéologiques

Dans cette partie, nous étudions des matériaux réalisés dans les conditions suivantes :

- {1.3 mol% KOH, 24h à 135°C}, noté **KOH**,
- {1.3 mol% KOH, 0.7 mol% Cs₂CO₃, 24h à 135°C}, noté **Cs₂CO₃**

qui comme nous l'avons noté au chapitre 2, présentent des phénomènes de glissement dans l'entrefer du rhéomètre, dus à une mauvaise adhésion.

1.1. Rhéologie

Les expériences de **relaxation de contraintes** ont été menées sur un rhéomètre ARES G2 équipé d'un module Peltier avec une géométrie plan-plan de 25 mm. Des échantillons circulaires de 25 mm de diamètre et d'environ 1.9 mm d'épaisseur ont été testés à différentes températures en appliquant une déformation de 1%.

L'utilisation du module Peltier et du piège à solvant associé a été préférée à celle du four. En effet, le four fonctionne sous flux d'air. Comme nous l'avons démontré précédemment lors des expériences d'ATG, l'évaporation des cycles est alors favorisée, ce qui provoque la dépolymérisation du réseau siloxane *vivant*. Avec le four, la topologie du réseau ne serait donc pas constante au cours de l'expérience et pourrait varier d'un échantillon à un autre. Le module Peltier permet donc de limiter l'évaporation des cycles. Toutefois, sa gamme de température est restreinte puisque la valeur de consigne n'est suivie correctement que jusqu'à 130°C, valeur à partir de laquelle un écart est observé. Les expériences de relaxation de contraintes ont donc été réalisées à des températures inférieures ou égales à 130°C.

1.2. Renforcement de l'adhésion entre l'élastomère siloxane *vivant* et l'entrefer du rhéomètre

Le glissement des élastomères siloxanes dans l'entrefer du rhéomètre est inhérent à ces matériaux. En effet, les réseaux siloxanes fortement réticulés n'adhèrent pas sur d'autres supports que ceux sur lesquels ils ont été formés (propriétés antiadhésive des moules silicones par exemple). Afin de palier ce problème, nous avons utilisé du monomère D₅ pour renforcer l'adhésion des échantillons à la géométrie du rhéomètre. En effet, l'ajout de monomères cycliques déplace l'équilibre cycles/réseau (20/80) et leur polymérisation/réticulation se produit pour le restaurer. Cette incorporation/réticulation se produisant à la surface de l'entrefer, l'adhésion de l'élastomère siloxane *vivant* est maintenant efficace.

Expérimentalement, les deux faces de l'échantillon circulaire sont préalablement imbibées de monomère D₅ (environ 1 mL). L'échantillon gonfle légèrement : les monomères diffusent donc dans le réseau et perturbent l'équilibre cycles/réseau. L'échantillon est ensuite placé dans l'entrefer du rhéomètre à 130°C et équilibré pendant 15h, temps nécessaire à l'incorporation des monomères au sein du réseau par polymérisation anionique. Notons que pendant ce temps d'équilibration à 130°C, une partie des monomères ajoutés s'évapore. L'expérience de relaxation de contraintes est ensuite réalisée à 130°C.

Pour l'élastomère siloxane *vivant* dopé en césium, Cs₂CO₃, deux relaxations de contraintes successives ont été réalisées à 130°C sur 3 échantillons distincts. Les courbes obtenues sont rassemblées en Figure 73.

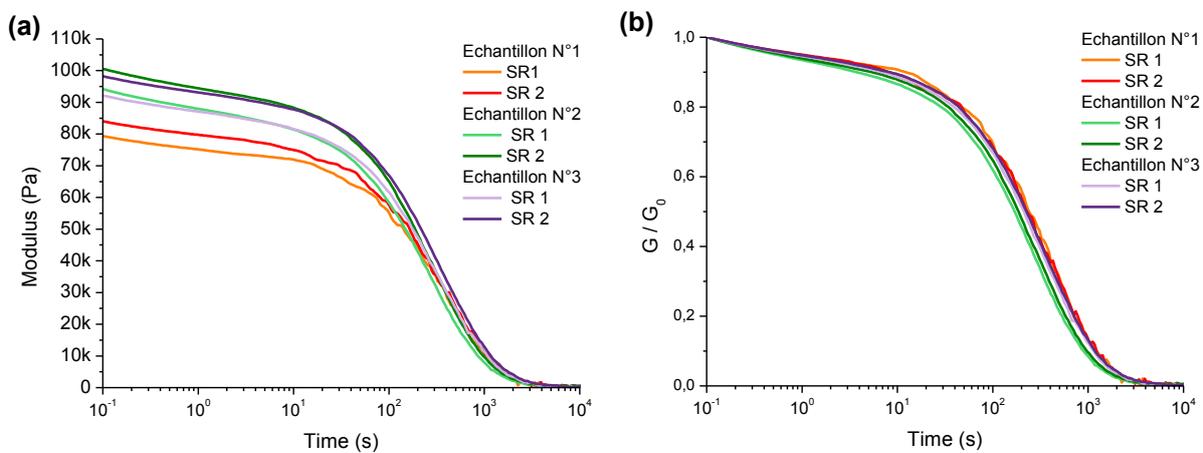


Figure 73 : Courbes de relaxation de contraintes à 130°C de trois échantillons Cs₂CO₃ collés à l'entrefer du rhéomètre par ajout de D₅ et équilibrés à 130°C pendant 15h (déformation : 1%)
(a) courbes non normalisées, (b) courbes normalisées

Les courbes sont lisses et ne présentent pas ou très peu d'artefacts dus au glissement. Après normalisation, les courbes de tous les échantillons se superposent bien. Pour un même échantillon, le module augmente légèrement entre la première et la deuxième expérience, ce qui peut s'expliquer par une faible évaporation des cycles à 130°C et la dépolymérisation subséquente du réseau pour restaurer l'équilibre cycles/réseau. Le réseau devient alors légèrement plus rigide. Cette variation du module à 130°C en fonction du temps sera étudiée par la suite.

Le temps de relaxation τ_R , défini comme le temps nécessaire pour que le module relaxe jusqu'à G_0/e , avec G_0 le module à 0.1 s et $e \exp(1)$, a été évalué pour chaque échantillon et les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 11. En moyenne, le temps de relaxation à 130°C pour l'élastomère siloxane *vivant* dopé Cs₂CO₃ est de 344 ± 47 s soit environ 5-6 min.

Tableau 11 : Temps de relaxation pour les différents échantillons d'élastomère *vivant* dopé Cs₂CO₃ à 130°C

Échantillon		N°1	N°2	N°3
τ_R (s)	SR1	395	275	350
	SR2	380	300	365

L'adhésion entre l'échantillon et l'entrefer du rhéomètre est fortement optimisée : ce dernier reste accroché aux plaques à la fin de l'expérience (Figure 74) alors qu'il était récupéré intact à la fin des expériences sans D_5 .



Figure 74 : Echantillon Cs_2CO_3 après avoir été collé à l'entrefer du rhéomètre par ajout de D_5 et équilibré à $130^\circ C$ pendant 15h

Le temps de relaxation à $90^\circ C$ de l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 avait été estimé à 3.6 ± 0.8 h par les expériences de relaxation réalisées sans ajout de D_5 (chapitre 2). En améliorant son adhésion à l'entrefer par ajout de monomères D_5 , il descend à 1h50 (Figure 75). La surface d'échantillon en contact avec les géométries du rhéomètre étant optimale, les valeurs mesurées sont donc plus fiables.

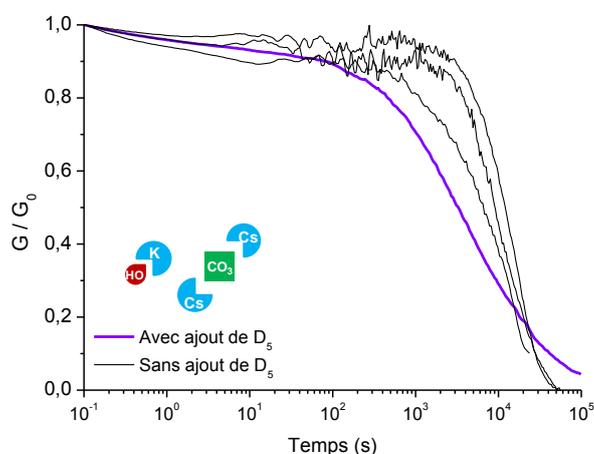
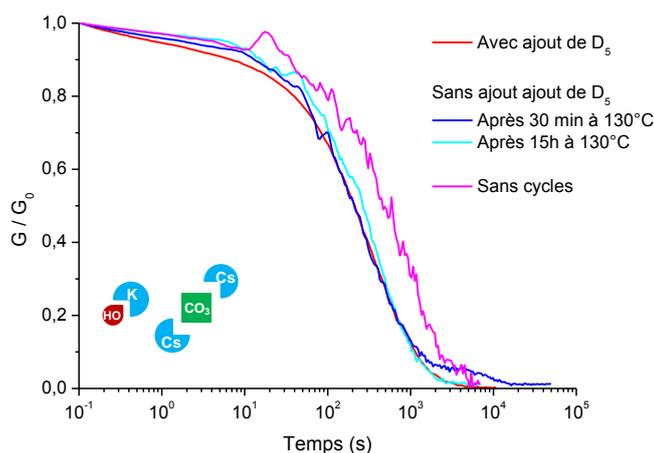


Figure 75 : Relaxation de contraintes à $90^\circ C$ pour quatre échantillons Cs_2CO_3 , en violet échantillon collé à l'entrefer du rhéomètre par ajout de D_5 et équilibré à $130^\circ C$ pendant 15h puis à $90^\circ C$ pendant 30 min, en noir sans ajout échantillons équilibrés 30 min à $90^\circ C$ (déformation : 1%)

Pour étudier l'influence des conditions opératoires (15h à $130^\circ C$, présence ou absence de cycles en équilibre) sur le temps de relaxation à $130^\circ C$, une première relaxation de contraintes a été réalisée sans ajout de D_5 après 30 minutes d'équilibration, suivie d'une seconde après 15h. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus précédemment avec ajout de monomères D_5 et équilibration (15h à $130^\circ C$). Un échantillon ne contenant pas de cycles en équilibre dans le réseau (éliminés par gonflement dans le THF) a également été testé à $130^\circ C$ après avoir été équilibré pendant 30 minutes. Les différentes courbes sont présentées en Figure 76 et les temps de relaxation regroupés dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Temps de relaxation à 130°C pour des élastomères *vivants* dopés Cs_2CO_3 dans des conditions initiales différentes.

Conditions	avec ajout de D_5	sans ajout de D_5		sans cycles en équilibre dans le réseau
Temps d'équilibration (h)	15	0.5	15	0.5
τ_R (s)	345	318	390	830


 Figure 76 : Relaxation de contraintes à 130°C d'élastomères *vivants* dopés Cs_2CO_3 dans des conditions initiales différentes

Sans ajout de D_5 , les courbes sont bruitées quelque soit le temps d'équilibration. Elles se superposent bien à celle obtenue par ajout de D_5 et équilibration pendant 15 h à 130°C. Ainsi, l'ajout de monomère D_5 et la période d'équilibration à 130°C pendant 15 h n'ont pas d'influence sur la cinétique de relaxation. En l'absence de cycles en équilibre avec le réseau, le glissement est encore plus important et la mesure, par conséquent, moins précise. Dans ce cas, le problème d'adhésion est compliqué par la dépolymérisation du réseau. Néanmoins, les temps de relaxation obtenus avec ou sans cycles sont du même ordre de grandeur : 5-6 min *vs* 13-14 min respectivement. Ainsi, l'absence ou la présence de cycles ne semble pas affecter la cinétique de réarrangements.

Ces résultats mettent bien en évidence l'importance de l'adhésion de l'élastomère à l'entrefer du rhéomètre. En effet, le glissement affecte la précision de la mesure et par conséquent la distribution des temps de relaxation comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, les temps de relaxation alors obtenus semblent surévalués.

L'adhésion de l'élastomère aux plaques du rhéomètre étant optimisée grâce à l'ajout de monomère, les courbes sont lisses et les résultats obtenus plus reproductibles : les valeurs de temps de relaxation mesurées sont donc plus précises et comparables.

La relaxation de contraintes de l'élastomère siloxane *vivant* non dopé, **KOH** (Figure 77), a également été enregistrée après ajout de monomère D_5 et une période d'équilibration de 15 h à 130°C. Son temps de relaxation τ_R vaut environ 7h.

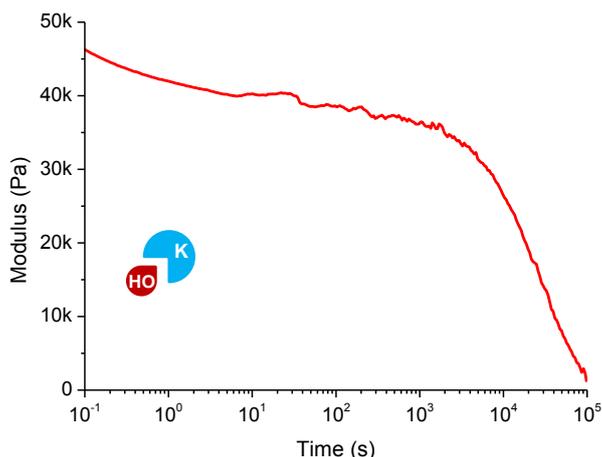


Figure 77 : Courbes de relaxation de contraintes à 130°C de l'élastomère *KOH*, collé à l'entrefer du rhéomètre par ajout de D_5 et équilibré à 130°C pendant 15 h (déformation 1%)

Pour ce matériau, des phénomènes de glissement sont toujours observés, indiquant que l'adhésion par incorporation du monomère dans le réseau n'est donc pas totalement efficace. La cinétique de polymérisation ne dépendant, *a priori*, que de la nature et de la quantité de base introduite (ici, 1.3 mol% de *KOH*), nous devrions observer une amélioration comparable à celle de l'élastomère dopé Cs_2CO_3 traité dans les mêmes conditions (Figure 73). Cependant, comme nous l'avons démontré au chapitre 2, la cinétique d'échange par réaction intramoléculaire (*dépolymérisation*) ou intermoléculaire (*transfert de chaîne*), est sensiblement accélérée en présence de sels divalents de césium, mais reste lente pour les systèmes non dopés. Ainsi, ces résultats nous apprennent que la polymérisation du D_5 dans le réseau ne suffit pas à renforcer l'adhésion du matériau à l'entrefer du rhéomètre : les chaînes à l'interface vont s'allonger (polymérisation) mais restent flexibles et mobiles car non réticulées, ce qui ne permet pas l'adhésion. En revanche, la réaction d'échange intermoléculaire (*transfert de chaîne*), permettant de réarranger la topologie du réseau, conduit à l'incorporation de ces bouts de chaînes allongés à l'interface au sein du réseau, et à avoir ainsi une face réticulée en contact avec l'entrefer. À 130°C et sur le temps d'équilibration (15 h), la *trans-siloxanation* de l'élastomère *KOH* est trop lente pour permettre ce réarrangement à la surface de contact entre le matériau et l'entrefer. Son adhésion n'est pas optimisée et l'échantillon glisse lors de l'expérience.

Ce résultat confirme donc que la *trans-siloxanation* est fortement accélérée en présence de carbonate de césium. Ainsi, à 130°C, l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 relaxe 70 fois plus vite les contraintes que l'élastomère *vivant* non dopé *KOH*. Ceci est en accord avec les résultats obtenus en ATG à 135°C au chapitre précédent : la pente de *dépolymérisation* de l'élastomère Cs_2CO_3 est 64 fois plus grande que celle de l'élastomère *KOH*.

1.3. Relaxation de contraintes de l'élastomère siloxane *vivant* dopé au césium, Cs_2CO_3

L'adhésion de l'élastomère siloxane *vivant* dopé au césium Cs_2CO_3 étant maintenant optimale, nous avons étudié la cinétique de relaxation des contraintes en fonction de la température. Les expériences

ont ainsi été réalisées à différentes températures : après ajout de D₅, l'échantillon est équilibré à 130°C pendant 15 h puis à la température de travail pendant 30 minutes (Figure 78).

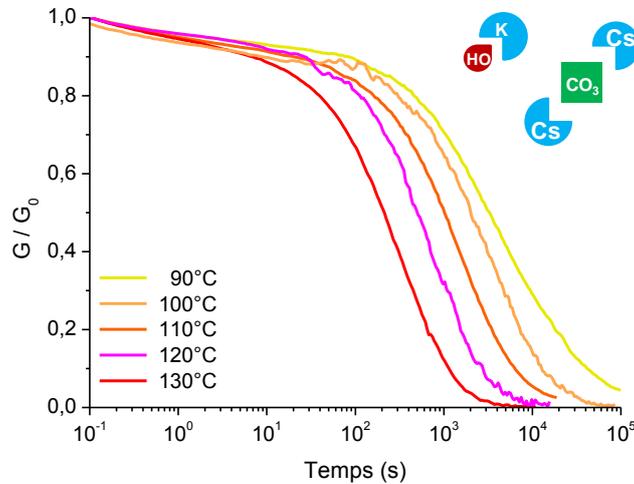


Figure 78 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées à différentes températures de l'élastomère Cs₂CO₃ collé par ajout de D₅ et équilibré à 130°C pendant 15 h puis 30 minutes à la température de travail.

Les courbes sont relativement lisses, bien que certaines présentent quelques irrégularités dues au glissement. Ces artefacts sont cependant bien moindres comparés à ceux enregistrés sans ajout de monomère.

Le logarithme du temps de relaxation, $\ln(\tau_R)$ évolue linéairement avec l'inverse de la température (Figure 79). Comme nous l'avons montré au chapitre 2 par l'étude de dépolymérisation forcée du réseau en ATG, la réaction d'échange, la *trans-siloxanation*, suit bien une loi d'Arrhenius. L'énergie d'activation est estimée à 90 kJ/mol, valeur comparable à celle estimée lors des expériences d'ATG (100 kJ/mol). Travaillant dans des conditions où l'évaporation des cycles, et donc la dépolymérisation, est limitée, cette valeur commune d'énergie d'activation montre bien que les deux réactions d'échange, intramoléculaire (*dépolymérisation*) et intermoléculaire (*transfert de chaîne*), reposent sur le même mécanisme.

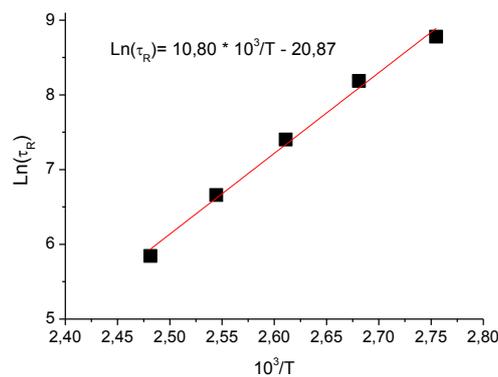


Figure 79 : Relation entre $\ln(\tau_R)$ et l'inverse de la température pour l'élastomère vivant dopé Cs₂CO₃ (régression linéaire en rouge)

Dans la suite, nous allons mettre à profit la *trans-siloxanation* pour souder deux morceaux d'élastomères siloxanes vivants.

2. Collage et soudure d'élastomères siloxanes

Pour étudier l'adhésion de nos réseaux siloxanes *vivants*, nous avons réalisé des expériences de pelage en T, particulièrement bien adaptées aux élastomères.¹⁰⁰ Les échantillons ont été assemblés à 130°C, température à laquelle la relaxation de contraintes de l'élastomère siloxane *vivant* dopé au césium (Cs_2CO_3) est rapide ($\tau_R(130^\circ\text{C}) = 5\text{-}6$ min). Un élastomère siloxane *non vivant*, obtenu par hydrosilylation sur sel de platine, est utilisé comme référence (synthèse en partie expérimentale).

2.1. Mesure de l'adhérence entre deux joints et expériences de pelage

Lorsque deux joints sont mis en contact, leurs surfaces vont interagir entre elles (interactions physiques et/ou chimiques) et ainsi créer une résistance lorsqu'on cherche à les séparer. L'*adhésion* est l'ensemble des interactions se produisant au contact et la force nécessaire pour séparer ces deux matériaux est appelée *adhérence* (en anglais « *mechanical adhesion* »).

Pour mesurer l'adhérence, différents essais de séparation peuvent être réalisés : traction, cisaillement, pelage et clivage. La force alors mesurée, dite *force d'adhérence*, dépend de la géométrie de l'assemblage et des conditions expérimentales comme la vitesse de séparation ou la température.

L'*adhérence* des assemblages est décrite par l'*énergie de fracture*, G_a , qui correspond à l'énergie nécessaire pour créer une unité de surface de fracture ou encore, d'après Cognard,¹⁰¹ la « force qu'il faut appliquer à une unité de largeur d'adhésif pour provoquer la rupture ». Elle dépend souvent de la vitesse de sollicitation et sa valeur à vitesse nulle est notée G_0 . Dans le cas idéal où les joints sont purement élastiques, tous les tests de séparation donneraient la valeur G_0 . Cependant, lors des tests de séparation, les joints collés sont également déformés, ainsi l'énergie nécessaire à la séparation des joints G_a est la somme de cette *énergie intrinsèque de fracture à l'interface*, G_0 et d'une *énergie dissipée* par déformation plastique et/ou viscoélastique, G_p . :

$$(1) \quad G_a = G_0 + G_p$$

Dans le cas d'un assemblage de deux joints viscoélastiques, l'équation (1) peut également s'écrire :¹⁰²

$$(2) \quad G_a = G_0(1 + f(v, T))$$

où $f(v, T)$ est un facteur mécanique décrivant l'énergie perdue au cours de la déformation irréversible des adhérents par dissipation viscoélastique. Ce facteur dépend de la vitesse de séparation v et de la température T .

Un **essai de pelage** consiste à décoller les deux joints à vitesse constante. Dans le cas du pelage de deux joints purement élastiques et inextensibles sous un angle θ , Kendall¹⁰³ a montré que l'*énergie de fracture* G_a d'un joint de largeur w est reliée à la force de pelage, F_p , par l'équation (3) (Figure 80) :

$$(3) \quad G_a = \frac{F_p}{w} (1 - \cos\theta)$$

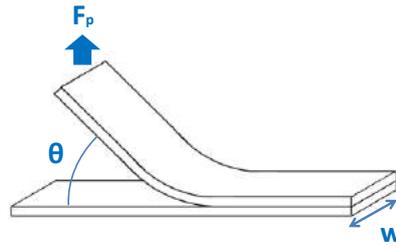


Figure 80 : Schéma d'un essai de pelage avec un angle θ , la force de pelage F_p est mesurée à vitesse de séparation v constante (d'après ¹⁰¹)

Dans le cas d'un pelage à 90° , l'équation (3) devient:

$$(4) \quad G_a = \frac{F_p}{w}$$

L'équation (4) est limitée au domaine élastique, c'est-à-dire aux faibles déformations lorsque le collage est faible. Aux plus grandes déformations, l'énergie de fracture mesurée par pelage G_a est supérieure à l'énergie d'adhésion G_0 compte tenu de la non-linéarité de la relation contrainte-déformation. Afin de minimiser la dissipation d'énergie, Gent^{100,102,104} préconise de réaliser les tests de pelage à faible vitesse de séparation et à des températures très largement au dessus de la température de transition vitreuse T_g des adhérents.

Les élastomères siloxanes, matériaux viscoélastiques de T_g d'environ -120°C ,¹⁵ permettent de répondre à ce critère à température ambiante. La vitesse de pelage est fixée à 10 mm/min (soit $1.67 \cdot 10^{-4}$ m/s). Pour une épaisseur d'environ 1.9 mm, cette vitesse correspond à une fréquence de sollicitation d'environ $8.8 \cdot 10^{-2}$ Hertz (0.55 rad/s), fréquence pour laquelle le module de conservation G' est supérieur au module de perte G'' : $G' \sim 50 \times G''$ pour l'élastomère *non vivant* et $G' \sim 33 \times G''$ pour l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 (Figure 81).

Les **expériences de balayage en fréquence** ont été réalisées en cisaillement à 25°C en appliquant une déformation de 1% et en faisant varier la fréquence entre 10^2 et 10^{-2} rad/s.

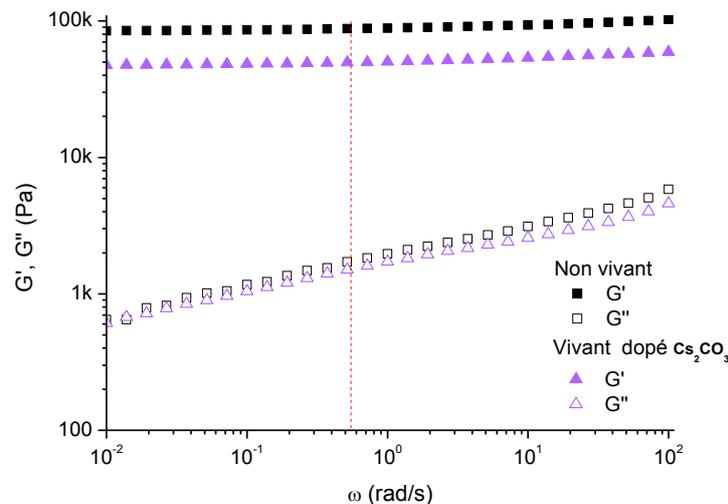


Figure 81 : Evolution des modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation à 25°C pour l'élastomère *non vivant* (noir) et pour l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 (violet) (déformation 1%). En pointillé rouge, $\omega = 0.55$ rad/s

2.2. Détermination des énergies de rupture G_c des élastomères siloxanes

Pour pouvoir exploiter les résultats des expériences de pelage et ainsi distinguer collage et soudure des différents élastomères étudiés, nous avons préalablement déterminé leur *énergie de rupture*. Dans le cas d'un assemblage de deux joints de même nature, cette énergie représente la limite entre la fracture *adhésive* et la fracture *cohésive*, elle est également appelée *énergie de fracture cohésive* (en anglais « *tear energy* »).¹⁰⁰ Une fracture est *adhésive* ou *interfaciale* lorsqu'elle se produit à l'interface. Elle est *cohésive* lorsqu'elle se produit dans un des deux joints (*rupture*). La fracture peut être par endroits adhésive et en d'autres cohésive, on parle alors de fracture *mixte*.

Les énergies de rupture ont été déterminées grâce à des **expériences de propagation de fissure** permettant de mesurer la force nécessaire de déchirement, F_c . Pour se rapprocher des conditions des expériences de pelage (cf 2.3), les essais ont été réalisés sur des éprouvettes *pantalons* de dimensions $38 \times 12 \times 1.9$ mm³ avec une entaille de 20 mm de longueur (Figure 82). La vitesse de la traverse est fixée à 10 mm/min. L'énergie de rupture G_c est ensuite calculée selon l'équation (5) :

$$(5) \quad G_c = 2 \frac{F_{c,m} w}{w}$$

w désignant l'épaisseur de l'échantillon et $F_{c,m}$ la force moyenne de déchirement. Notons que cette énergie de rupture G_c prend à la fois en compte l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure et l'énergie perdue par dissipation viscoélastique.¹⁰⁵ Trois essais par élastomère ont ainsi été réalisés et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 13. Les courbes de propagation de fissure sont présentées en partie expérimentale de cette partie.

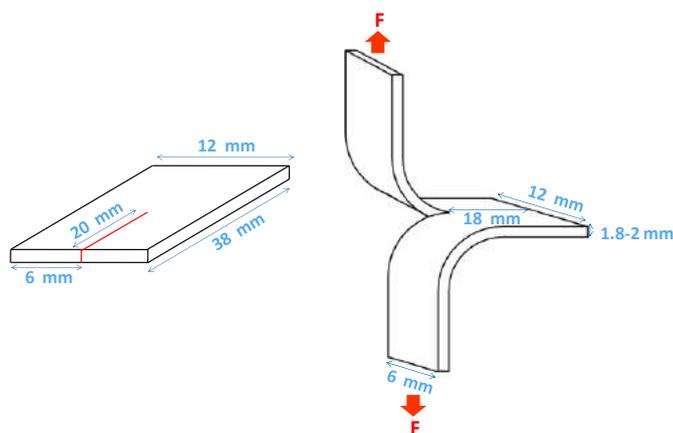


Figure 82 : Schéma de l'essai de rupture sur une éprouvette *pantalon*

Pour les élastomères *vivants*, la fissure se propage de manière symétrique alors que pour les échantillons *non vivants*, la fissure présente une asymétrie par rapport au plan de la pré-entaille (Figure 83).

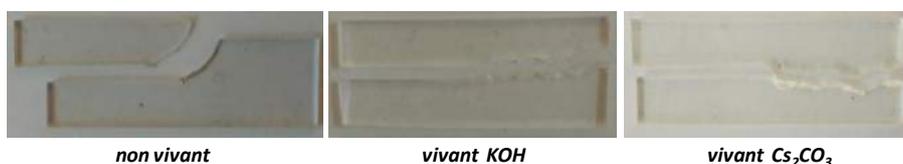


Figure 83 : Echantillons après l'expérience de propagation de fissure

Tableau 13 : Energies de rupture, modules d'Young et déformations à la rupture des élastomères siloxanes ($v = 10 \text{ mm/min}$)

réseaux	non vivant	vivants	
		KOH	Cs_2CO_3
$G_c \text{ (J/m}^2\text{)}$	45.6 ± 2.5	82.1 ± 9.6	75.2 ± 13.7
$E \text{ (kPa)}$	280 ± 10	146 ± 18	180 ± 4
$\epsilon_R \text{ (mm/mm)}$	1.46 ± 0.48	3.52 ± 0.53	2.50 ± 0.54

Les deux élastomères *vivants*, préparés avec un même taux de *bis-D₅* ont des propriétés comparables. L'élastomère siloxane *non vivant* est plus réticulé que les élastomères *vivants*, comme le montre les valeurs de son module d'Young E et de son élongation à la rupture (Tableau 13). Son énergie de rupture G_c est cependant plus faible que celles des deux élastomères siloxanes *vivants*, il est donc plus fragile.

2.3. Assemblages d'élastomères et mesure de l'énergie de fracture G_a

2.3.1. Assemblages d'élastomères

Les **expériences d'assemblage** ont été réalisées sur des bandelettes de 38 mm de longueur, de 6 mm de largeur et 1.9 mm d'épaisseur. Deux bandelettes sont mises en contact et comprimées dans un dispositif réalisé au laboratoire par F. Tournillac (Figure 84). Une feuille de PTFE glissée entre les bandelettes permet de limiter la zone de contact à 18 mm de longueur (Figure 85). La force de compression est contrôlée par le déplacement de la partie supérieure du dispositif. En réglant la distance entre les deux parties du dispositif à de 3.4 mm, l'assemblage est comprimé de 0.4 mm. Le dispositif est ensuite placé dans un four à 130°C pendant des durées variables : 30 min, 1h, 2h, 3h et 6h. Le temps de référence, 0 min à 130°C, correspond à 24h à température ambiante.

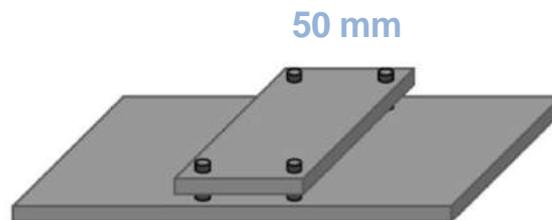


Figure 84 : Dispositif élaboré au laboratoire pour réaliser les assemblages

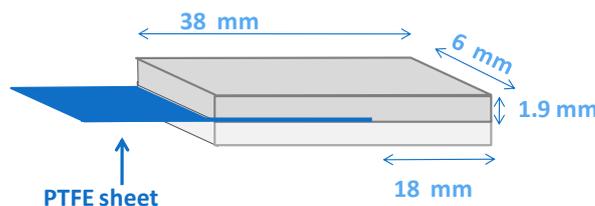


Figure 85 : Assemblage des deux bandelettes pour les tests de pelage en T

2.3.2. Expériences de pelage en T

Les assemblages obtenus sont ensuite testés lors **d'expériences de pelage en T** grâce à une machine de traction Instron 5564. L'assemblage est pelé symétriquement par traction des extrémités libres dans des directions opposées (Figure 86). La vitesse de traverse est fixée à 10 mm/min soit $1.67 \cdot 10^{-4}$ m/s et la force nécessaire au pelage, F_p , est mesurée en fonction du déplacement de la traverse. Au minimum trois essais ont été réalisés pour chaque élastomère et chaque temps de contact à 130°C.

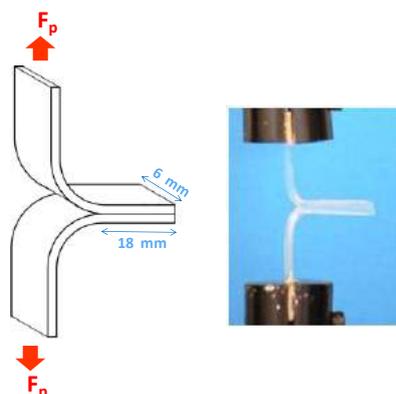


Figure 86 : Schéma du pelage en T et photo d'un échantillon avant un essai

L'énergie de fracture, G_a , est obtenue selon l'équation (6) en divisant la force moyenne de pelage $F_{p,m}$, (= moyenne au plateau), par la largeur w des échantillons :^{100, 106, 107,101,108}

$$(6) \quad G_a = 2 \frac{F_{p,m}}{w}$$

L'énergie de fracture G_a ainsi calculée est reportée en fonction du temps de contact à 130°C.

Les résultats sont représentés sous forme de *boîte à moustaches* ou *Box Plot* en anglais (Figure 87)¹⁰⁹ afin de représenter schématiquement leur distribution. La *boîte à moustaches* se compose d'un rectangle regroupant 50% des valeurs allant du premier quartile Q1 au troisième quartile Q3. Il est coupé par la médiane (Q2) et le petit carré à l'intérieur représente la moyenne. Les deux segments aux extrémités relient le rectangle aux valeurs minimale en bas et maximale en haut. Les points au-delà de ces deux valeurs sont des valeurs dites *extrêmes* ou *exceptionnelles*.

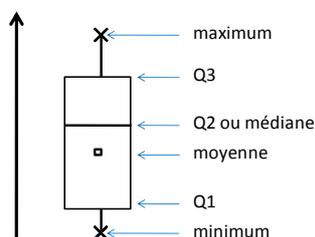


Figure 87 : Données d'une boîte à moustaches

2.4. Assemblages homogènes

Dans un premier temps, nous avons étudié le collage de deux joints d'un même élastomère siloxane : l'assemblage est *homogène*.

2.4.1. Assemblages d'élastomères siloxanes non vivants

La courbe de pelage en T et photos associées d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane *non vivant* après 3h de contact à 130°C ainsi que les photos associées sont représentées en Figure 88.

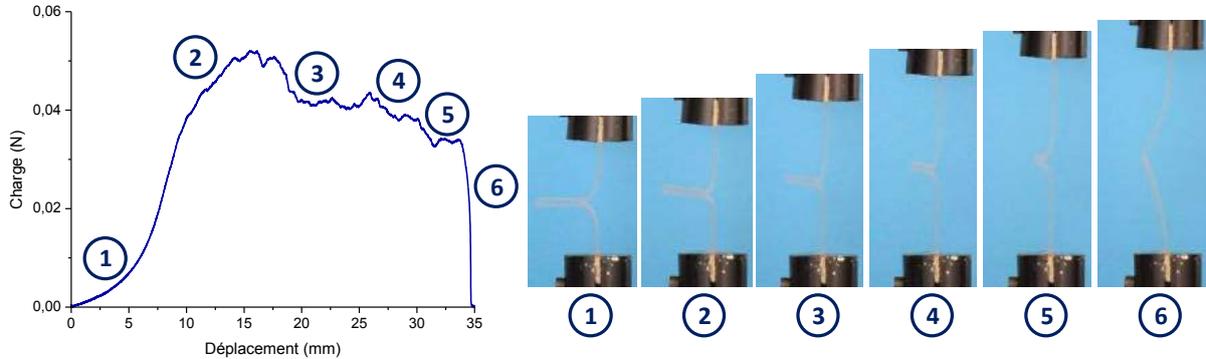


Figure 88 : Courbe de pelage en T et photos associées d'un assemblage de 2 joints d'élastomère siloxane *non vivant* après 3h en contact à 130°C : fracture adhésive de l'assemblage

Pour ces assemblages *non vivants*, nous observons que l'énergie de fracture G_a augmente avec le temps de contact à 130°C et atteint après 3h une valeur-plateau inférieure à l'énergie de rupture G_c calculée précédemment (Figure 89). Quelque soit le temps de contact, la fracture est adhésive : les deux joints pèlent à l'interface qui reste intact après séparation.

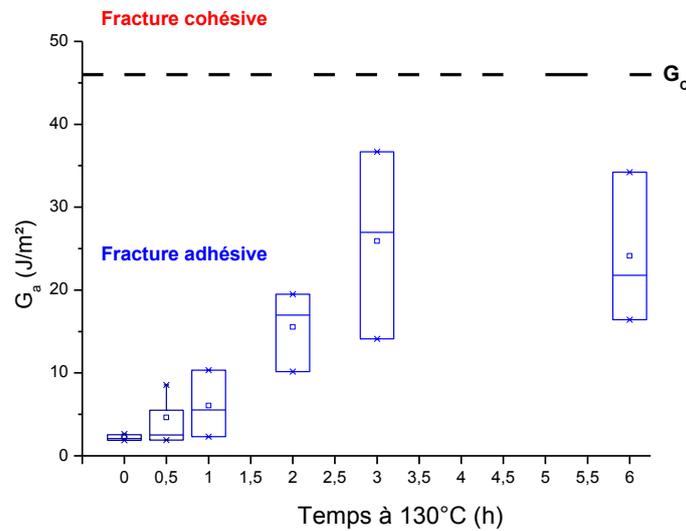


Figure 89 : Evolution de l'énergie de fracture G_a d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane *non vivant* en fonction du temps de contact à 130°C. La ligne en pointillé représente l'énergie de rupture G_c de l'élastomère *non vivant*.

L'augmentation de l'énergie de fracture G_a peut s'expliquer par l'inter-diffusion des chaînes libres à l'interface (Théorie de Voyuskii)¹¹⁰, processus thermiquement activé qui dépend à la fois du temps, de la température et de la pression d'assemblage (Figure 90). Dans nos expériences, la température et la pression étant fixées, ces phénomènes de diffusion ne dépendent donc essentiellement que du temps de contact.

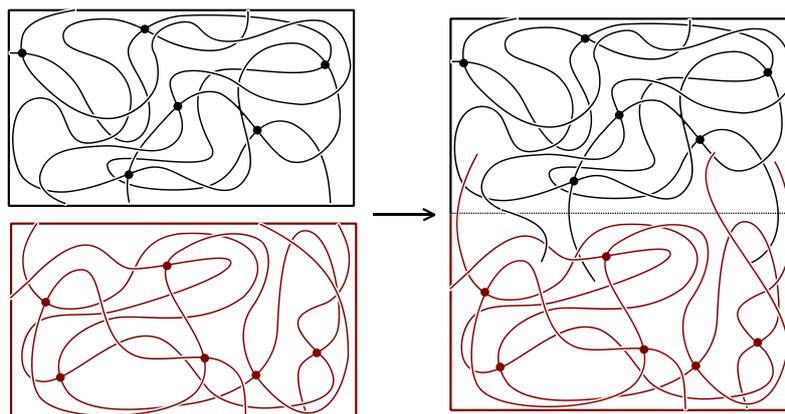


Figure 90 : Schéma illustrant l'adhésion entre deux joints d'élastomère siloxane *non vivant* par inter-diffusion des chaînes siloxanes libres à l'interface

2.4.2. Assemblages d'élastomères siloxanes vivants

2.4.2.1. Assemblages d'élastomères *vivants* non dopés *KOH*

L'énergie de fracture G_a des élastomères siloxanes *vivants* non dopés *KOH* augmente progressivement avec le temps de contact à 130°C, la fracture devient cohésive après 2 h (Figure 91).

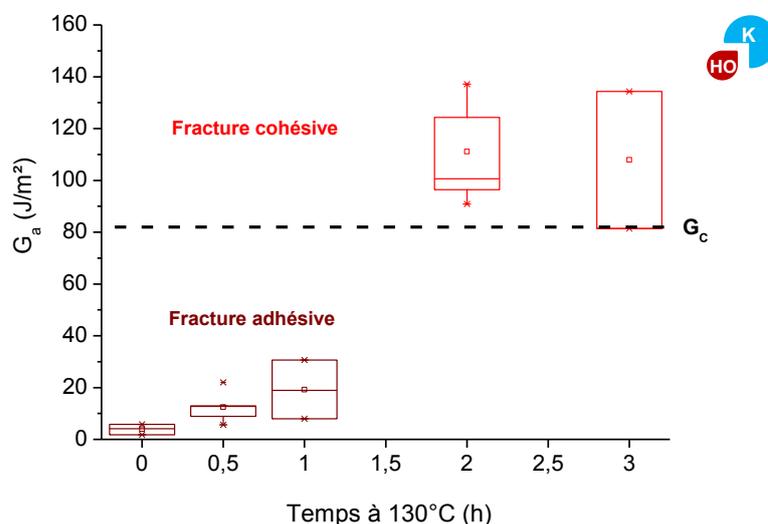


Figure 91 : Evolution de l'énergie de fracture G_a d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane *vivant* non dopé *KOH* en fonction du temps de contact à 130°C. La ligne en pointillé représente l'énergie de rupture G_c de l'élastomère.

Après 24h en contact à température ambiante (référence, $t_{130^\circ\text{C}} = 0$ s), l'assemblage pèle sans se casser (Figure 92), alors qu'après 2h à 130°C, il se rompt dans l'un des joints sans peler, la fracture devient cohésive (Figure 93 et Figure 94).

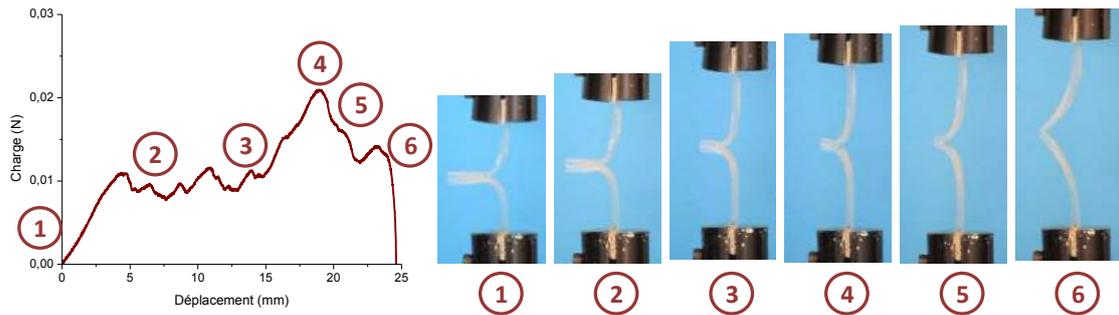


Figure 92 : Courbe de pelage en T et photos associées d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane vivant KOH après 24h en contact à température ambiante : fracture adhésive de l'assemblage

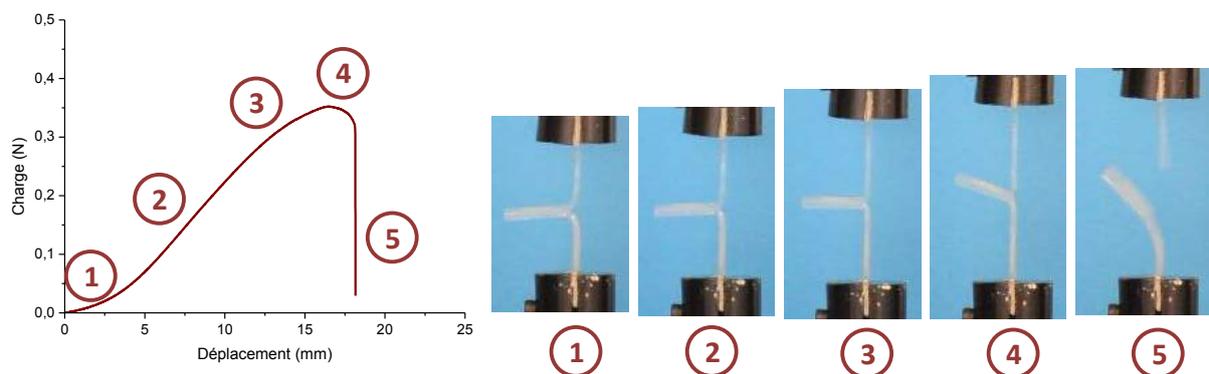


Figure 93 : Courbe de pelage en T et photos associées d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane vivant KOH après 2h en contact à 130°C : fracture cohésive de l'assemblage



Figure 94 : Assemblage de 2 joints d'élastomère siloxane vivant KOH restés en contact 2h à 130°C après l'expérience de pelage en T.

En l'absence de pelage, la force mesurée à la rupture d'un des joints est utilisée pour calculer l'énergie G_a de l'équation (6). Cette énergie est supérieure à l'énergie de rupture G_c de l'élastomère. Cette différence est due à la dissipation d'énergie au sein des joints qui s'allongent avant rupture comme nous le confirment les photos 2 à 4 de la Figure 93.

2.4.2.2. Assemblages d'élastomères vivants dopés Cs_2CO_3

Le comportement de l'élastomère siloxane vivant dopé Cs_2CO_3 est similaire : après 30 min de contact, l'assemblage pèle sans se rompre (Figure 95) mais il ne faut qu'1 h de contact à 130°C pour atteindre la rupture de l'un des 2 joints (Figure 96 et Figure 97).

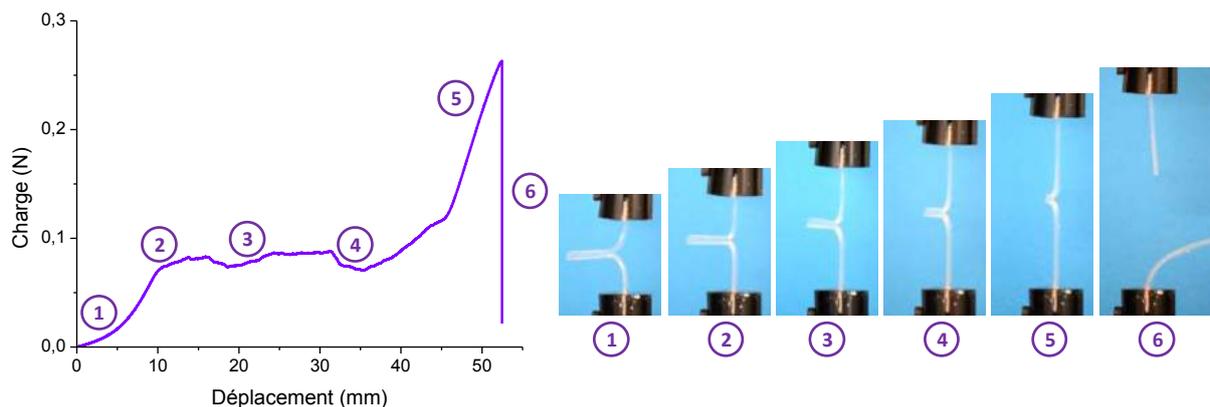


Figure 95 : Courbe de pelage en T et photos associées d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane vivant dopé Cs_2CO_3 après 30 min en contact à $130^{\circ}C$: fracture adhésive de l'assemblage

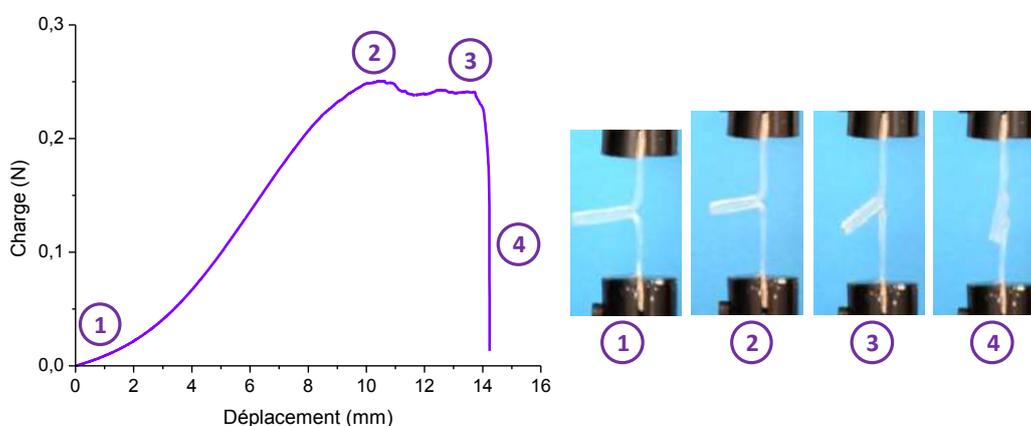


Figure 96 : Courbe de pelage en T et photos associées d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane vivant dopé Cs_2CO_3 après 1h en contact à $130^{\circ}C$: fracture cohésive de l'assemblage.



Figure 97 : Faciès de rupture d'un assemblage d'élastomère siloxane vivant dopé Cs_2CO_3 après 1h en contact à $130^{\circ}C$

Sur les 6 assemblages mis en contact 1h à $130^{\circ}C$: 2 cassent après pelage sur la moitié de la zone de contact, 2 autres après pelage sur un tiers et enfin 2 cassent sans peler. La fracture est donc *mixte*, les valeurs des énergies calculées sont très voisines de celle de l'énergie de rupture G_C de l'élastomère (Figure 98).

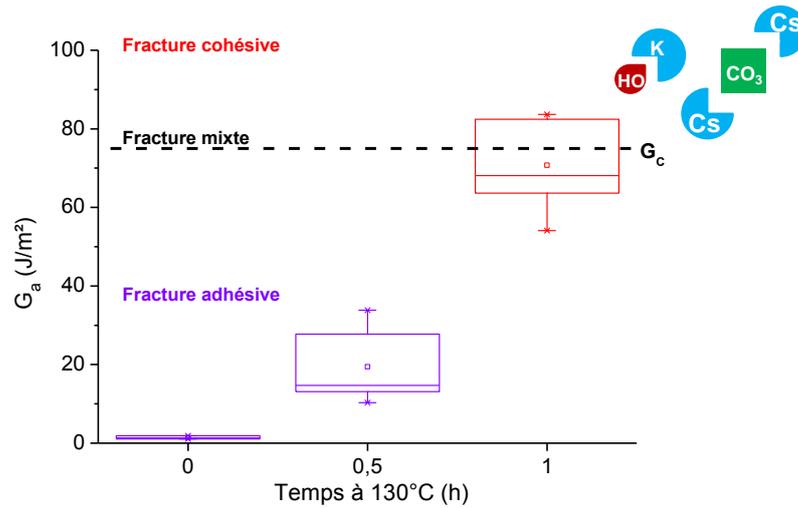


Figure 98 : Evolution de l'énergie de fracture G_a d'un assemblage de deux joints d'élastomère siloxane vivant dopé Cs_2CO_3 en fonction du temps de contact à $130^\circ C$. La ligne en pointillé représente l'énergie de rupture G_c de l'élastomère.

2.4.3. Conclusion sur les assemblages homogènes

Comme nous l'avons expliqué, l'adhésion entre deux joints d'élastomère siloxane *non vivant* est due à l'inter-diffusion des chaînes siloxanes libres à leur interface. À température et pression fixées, elle est d'autant plus efficace que le temps de contact est long et atteint une valeur maximale après 3 h. Il n'y a donc pas de formation de liaisons covalentes à l'interface des deux joints, il s'agit de collage (Figure 90).

Pour les assemblages d'élastomères siloxanes *vivants*, la fracture est adhésive aux temps courts, comme pour les élastomères *non vivants*, et devient cohésive aux temps longs. Ce changement de comportement montre que l'interface est renforcée au-delà de la valeur-plateau permise par l'inter-diffusion des chaînes siloxanes libres. À $130^\circ C$, la *trans-siloxanation* est activée et des réactions d'échange peuvent se produire à l'interface des deux joints et former ainsi des liaisons covalentes : il s'agit donc d'une soudure (Figure 99). Le temps d'échange étant plus rapide pour l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 que pour le non dopé KOH ($\tau_R(130^\circ C) = 5-6 \text{ min vs } 7h$), il faut moins d'une heure pour réaliser la soudure entre deux joints d'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 .

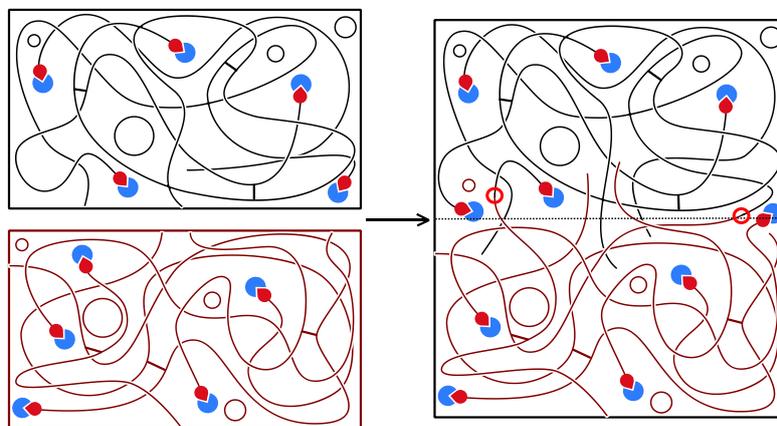


Figure 99 : Schéma illustrant la soudure de deux joints d'élastomère siloxane vivant par réaction d'échange formant des liaisons covalentes à l'interface (ronds rouges)

La réaction de *trans-siloxanation* permet donc de souder deux joints d'élastomères siloxanes *vivants* en formant des liaisons covalentes à leur interface. Nous avons cherché à mesurer son efficacité pour des assemblages *mixtes* constitués d'un joint d'élastomère siloxane *vivant* et d'un joint d'élastomère *non vivant*.

2.5. Assemblages *mixtes* d'élastomères siloxanes *vivants* et *non vivants*

Nous avons réalisé des assemblages *mixtes*, selon le même protocole que précédemment, entre un joint d'élastomère siloxane *non vivant* et un joint d'élastomère *vivant* non dopé **KOH** ou dopé **Cs₂CO₃**.

2.5.1. Assemblages *mixtes* **KOH**

Pour les assemblages *mixtes* **KOH**, l'énergie de fracture G_a augmente progressivement avec le temps de contact à 130°C et pour des temps inférieurs à 6h, la fracture est adhésive (Figure 100). Après 6h, nous observons une fracture *mixte* : sur 5 tests, 2 ont entièrement pelés, 2 autres ont pelé en laissant des morceaux d'élastomère *vivant* à la surface du joint d'élastomère *non vivant* (Figure 101), et 1 à casser au niveau du joint d'élastomère *vivant* sans peler (Figure 102).

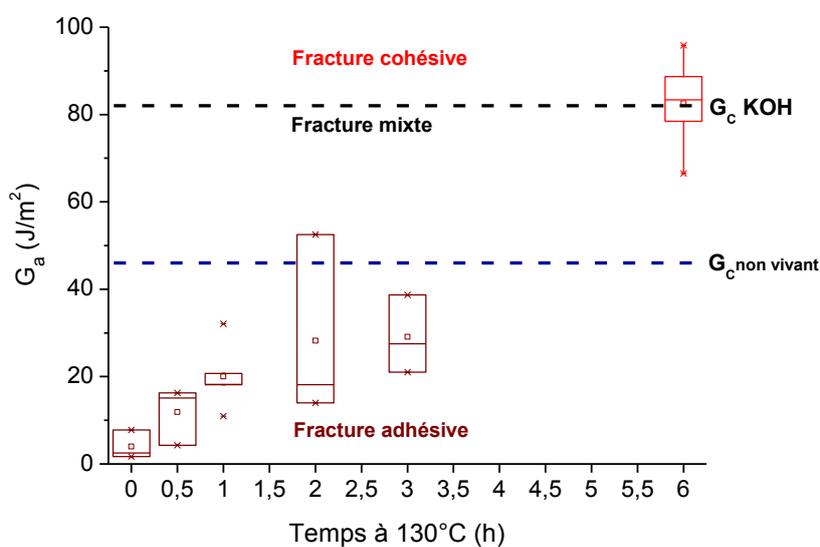


Figure 100 : Evolution de l'énergie de fracture G_a d'un assemblage *mixte* **KOH** d'un joint d'élastomère siloxane *non vivant* et d'un joint d'élastomère siloxane *vivant* non dopé **KOH** en fonction du temps de contact à 130°C. La ligne en pointillé noir représente l'énergie de rupture G_c de l'élastomère *vivant*, la ligne en pointillé bleu celle de l'élastomère *non vivant*

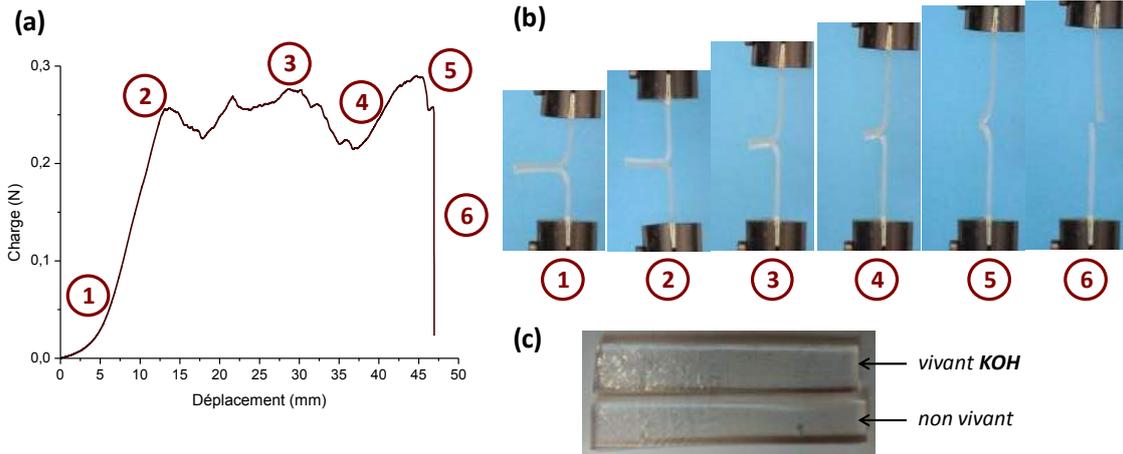


Figure 101 : (a) Courbe de pelage en T et (b) photos associées d'un assemblage *mixte* constitué d'un élastomère siloxane *non vivant* (joint du bas) et d'un élastomère *vivant KOH* (joint du haut) après 6 h en contact à 130°C. (c) Assemblage après l'essai de pelage : morceaux d'élastomère *vivant KOH* sur l'élastomère *non vivant*, la fracture est cohésive

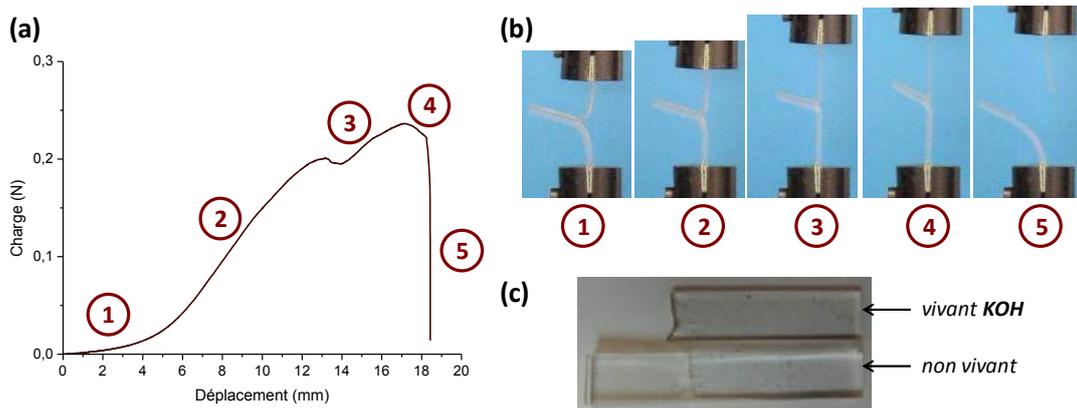


Figure 102 : (a) Courbe de pelage en T et (b) photos associées d'un assemblage *mixte* constitué d'un élastomère siloxane *non vivant* (joint du bas) et d'un élastomère *vivant KOH* (joint du haut) après 6 h en contact à 130°C. (c) Assemblage après l'essai de pelage : rupture de l'assemblage dans le joint d'élastomère *vivant KOH*.

2.5.2. Assemblages mixtes Cs_2CO_3

Pour les assemblages *mixtes* Cs_2CO_3 , la soudure s'opère plus rapidement : la fracture cohésive est observée après 1h de contact (Figure 103) et se produit dans le joint de l'élastomère *vivant* (Figure 104). Ce résultat est cohérent puisque son module d'Young est inférieur à celui de l'élastomère *non vivant* (180 vs 280 kPa), l'assemblage se casse dans le matériau de plus faible module.¹⁰⁶

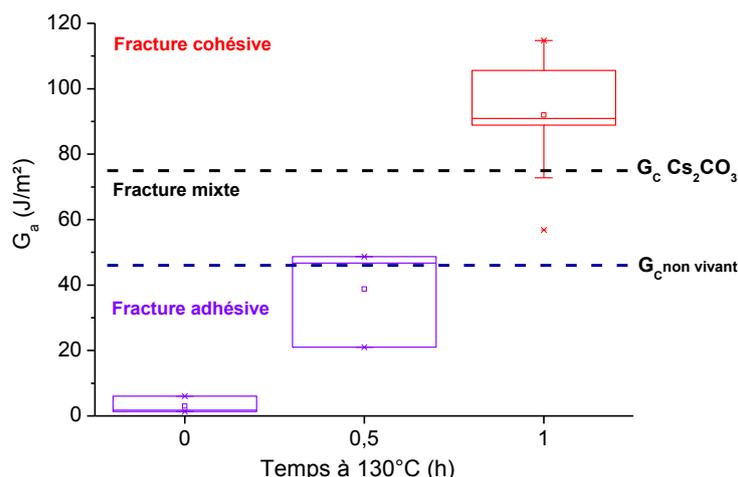


Figure 103 : Evolution de l'énergie de fracture G_a d'un assemblage mixte Cs_2CO_3 d'un joint d'élastomère siloxane non vivant et d'un joint d'élastomère siloxane vivant dopé Cs_2CO_3 en fonction du temps de contact à $130^\circ C$. La ligne en pointillé noir représente l'énergie de rupture G_c de l'élastomère vivant, la ligne en pointillé bleu celle de l'élastomère non vivant

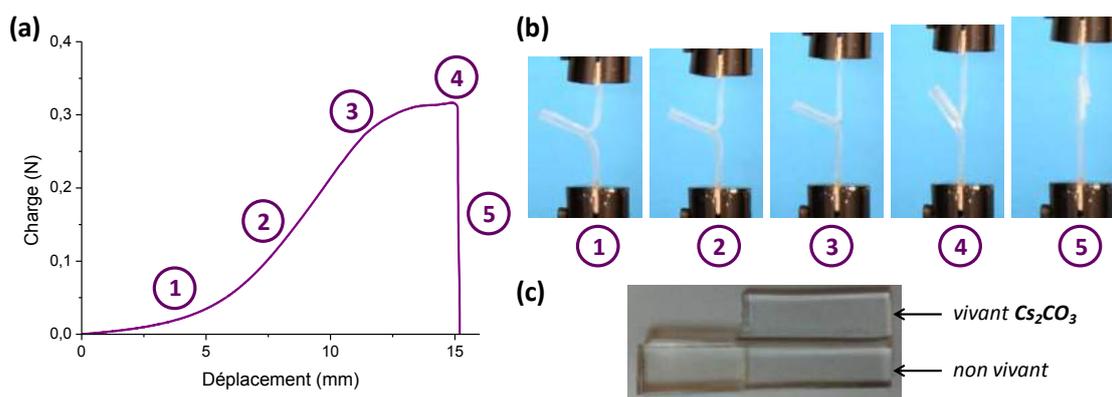


Figure 104 : (a) Courbe de pelage en T et (b) photos associées d'un assemblage mixte d'un élastomère siloxane non vivant (joint du bas) et d'un élastomère vivant dopé Cs_2CO_3 (joint du haut) après 1h en contact à $130^\circ C$. (c) Assemblage après l'essai de pelage : rupture de l'assemblage dans le joint d'élastomère vivant

2.5.3. Conclusion sur les assemblages mixtes

La soudure d'élastomères siloxanes non vivants est donc réalisable en présence d'un élastomère vivant qui initie les réactions d'échange à leur interface (Figure 105). Comme observé pour les assemblages homogènes, l'élastomère dopé Cs_2CO_3 est le plus efficace et le temps nécessaire à la soudure de l'assemblage mixte est identique à celui requis pour l'assemblage homogène. En revanche, la soudure de l'assemblage mixte KOH s'effectue plus lentement que celle de l'assemblage homogène. Cette différence de cinétique entre assemblages homogène et mixte KOH pourrait s'expliquer par le fait que les ions potassium sont partiellement agrégés sous forme de dimères (cf. chapitre 2) : leur diffusion vers l'interface par différence de pression osmotique est donc ralentie et leur concentration y est faible, ce qui allonge le temps nécessaire à la soudure. Dans le cas des assemblages Cs_2CO_3 , les ions césium sont totalement dissociés et diffusent rapidement vers l'interface, le temps de soudure n'est donc limité que par la cinétique de réaction d'échange à l'interface.

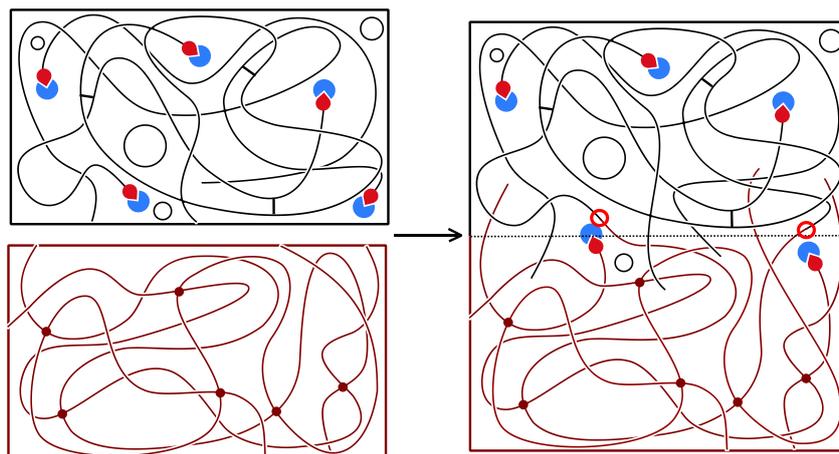


Figure 105 : Schéma illustrant la soudure *mixte* entre un joint d'élastomère siloxane *non vivant* (bas) et un joint d'élastomère siloxane *vivant* (haut) par inter-diffusion des chaînes siloxanes libres et par réaction d'échange formant des liaisons covalentes à l'interface (ronds rouges).

La *trans-siloxanation* permet donc de souder des élastomères siloxanes pour peu que l'un au moins soit *vivant*. Cependant, comme nous l'avons montré au chapitre 2, cette réaction peut être intramoléculaire et conduire, sous certaines conditions, à une dépolymérisation du réseau. Nous avons donc cherché à déterminer dans quelle mesure les conditions expérimentales de la soudure (130°C sous pression) pouvaient modifier les propriétés mécaniques des élastomères siloxanes *vivants*.

2.6. Evolution des propriétés mécaniques au cours de la soudure

Pour les expériences d'assemblages homogènes réalisées précédemment à 130°C sous pression, il a été établi qu'il faut au moins 2 h pour souder deux joints d'élastomère *vivant* non dopé **KOH** et 1 h pour l'élastomère *vivant* dopé **Cs₂CO₃**. L'évolution de leurs propriétés mécaniques dans ces conditions (chauffage à 130°C entre deux plaques métalliques) est comparée à celles des élastomères initiaux (0 h à 130°C). Les modules d'Young (Figure 106) ainsi que les déformations et les contraintes à la rupture (Figure 107 et Figure 108 respectivement) ont été estimés à température ambiante. Les pertes de masse ont également été mesurées et sont reportées dans le Tableau 14.

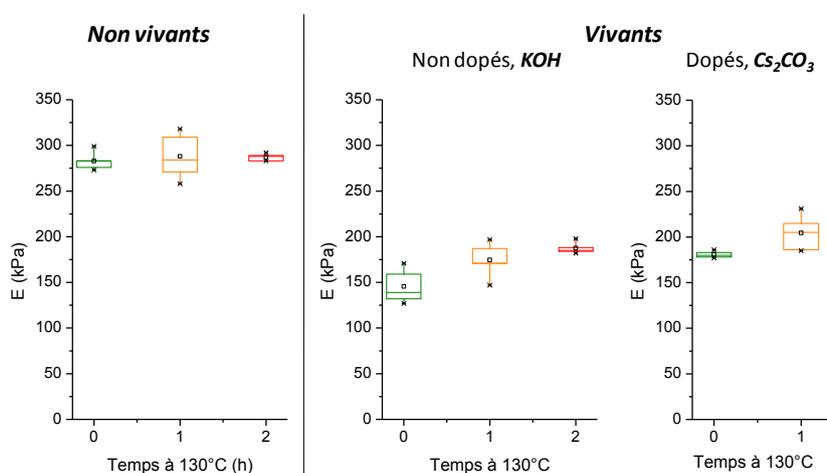


Figure 106 : Evolution des modules d'Young pour les élastomères siloxanes *non vivants*, *vivants non dopés KOH* et *vivants dopés Cs₂CO₃* en fonction du temps passé à 130°C

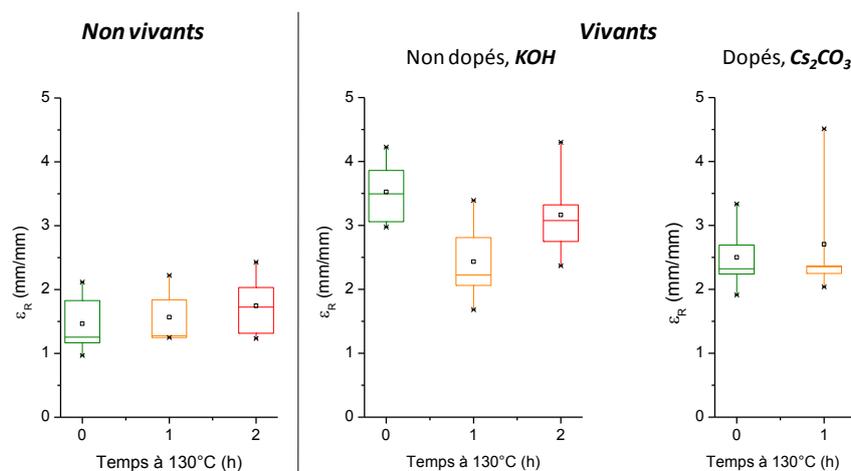


Figure 107 : Evolution des déformations à la rupture pour les élastomères siloxanes *non vivants*, *vivants non dopés KOH* et *vivants dopés Cs₂CO₃* en fonction du temps passé à 130°C

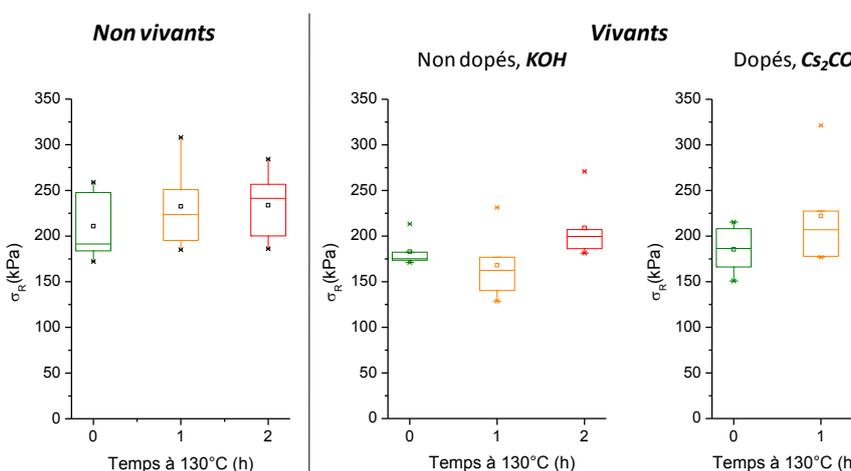


Figure 108 : Evolution des contraintes à la rupture pour les élastomères siloxanes *non vivants*, *vivants non dopés KOH* et *vivants dopés Cs₂CO₃* en fonction du temps passé à 130°C

Tableau 14: Pertes de masses et variation du module d'Young ainsi que de l'élongation et la contrainte à la rupture pour les différents systèmes

réseaux	<i>non vivants</i>		<i>vivants</i>		
			<i>KOH</i>		<i>Cs₂CO₃</i>
$\Delta t @ 130^\circ C$ (h)	1	2	1	2	1
perte de masse (wt%)	0	0	3 ± 0.3	5 ± 0.2	3.9 ± 0.5
E/E ₀ (%)	0	0	119.9 ± 13	128.7 ± 4.3	113 ± 10.8
$\epsilon_R / \epsilon_{R0}$ (mm/mm)	107 ± 30	120 ± 34	69 ± 19	90 ± 21	108 ± 41
σ_R / σ_{R0} (kPa)	110 ± 23	110 ± 11	92 ± 22	114 ± 12	120 ± 32

Les propriétés de l'élastomère *non vivant* ne varient pas avec un chauffage prolongé à 130°C. En effet, ne présentant pas de *bouts silanolates vivants*, ce réseau n'est pas en équilibre avec des cycles et aucun réarrangement n'est possible, sa topologie est donc inchangée.

Le module d'Young des élastomères siloxanes *vivants* augmente légèrement, en corrélation avec leur perte de masse (Tableau 14) et ce d'autant plus que le temps de chauffage est long. Ces deux résultats traduisent l'évaporation des petits cycles en équilibre avec le réseau (perte de masse) et la dépolymérisation qui s'en suit pour rétablir cet équilibre cycle/réseau (20/80). En conséquence, la densité de réticulation des élastomères *vivants* augmente, ce qui se traduit par l'augmentation de leurs modules d'Young, la diminution de leurs déformations à la rupture (Figure 107) et l'augmentation des contraintes associées (Figure 108). Les résultats après 1 h à 130°C sont similaires pour les deux élastomères *vivants*.

Ainsi, à 130°C, la réaction de *trans-siloxanation* intramoléculaire (*dépolymérisation*) est indissociable de la réaction intermoléculaire responsable de la soudure de l'interface. Il en résulte que les élastomères siloxanes *vivants* deviennent plus rigides et ce d'autant plus que le temps de contact est long. Cette rigidification des élastomères *vivants* peut contribuer à l'augmentation des énergies de fracture G_a mesurées en pelage aux temps longs dans le cas de fractures cohésives qui deviennent plus importantes que les énergies de rupture G_c des élastomères initiaux.

Conclusion

Les élastomères siloxanes *vivants* et *non vivants* de cette étude sont naturellement peu adhésifs sur eux-mêmes ou sur un autre support. Cette faible adhésivité se traduit en rhéologie par des phénomènes de glissement de l'échantillon dans l'entrefer du rhéomètre. Si les chaînes libres de polysiloxanes s'étalent et adhèrent facilement à tout support grâce à leur faible tension superficielle et leur caractère amphipathique, les réseaux siloxanes perdent cette capacité et n'adhèrent pas à un autre support que celui sur lequel ils ont été réticulés.

Nous avons montré qu'en « re-polymérisant/re-réticulant » du monomère D_5 à l'interface de l'élastomère *vivant* et de l'entrefer du rhéomètre, l'adhésion est renforcée. Tout se passe comme si l'entrefer était le support de la réticulation de l'élastomère. Les conditions utilisées, 15 h à 130°C, sont suffisantes pour l'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 mais pas pour l'élastomère *vivant* non dopé KOH . En effet, seule la réticulation, produite par les réactions de transfert de chaînes à l'interface, permet une bonne adhésion. Si dans les deux cas, la polymérisation du D_5 se produit à la même vitesse pour restaurer l'équilibre cycles/réseau perturbé par le gonflement superficiel de l'échantillon par le monomère, la réaction d'échange (*trans-siloxanation*) n'est rapide qu'en présence d'ions césium ($\tau_R \sim 5-6$ min à 130°C).

L'adhésion des échantillons d'élastomère *vivant* dopé Cs_2CO_3 à l'entrefer étant ainsi améliorée, nous avons mesuré leur temps de relaxation à différentes températures. La cinétique de la réaction d'échange, la *trans-siloxanation*, suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation d'environ 90

kJ/mol, comparable à l'énergie calculée dans l'étude de dépolymérisation forcée (ATG) du chapitre 2 (100 kJ/mol).

La *trans-siloxanation* a également été mise à profit pour souder deux joints d'élastomères siloxanes dont au moins un est *vivant*. Comme précédemment établi au chapitre 2, le dopage aux cations césium accélère fortement cette réaction d'échange et dans ce cas, la soudure est réalisée en une heure quand deux sont nécessaires pour les élastomères *vivants* non dopés **KOH**. Cette cinétique d'échange rapide repose sur la dissociation totale des ions césium au sein du réseau, permettant ainsi la complexation de segments siloxanes, préalable à la *trans-siloxanation*. Les ions potassium des paires d'ions silanolates $\text{SiO}^- \text{K}^+$ restent partiellement agrégés et sont moins susceptibles de complexer des segments siloxanes : la *trans-siloxanation* est donc lente. Cette agrégation partielle pénalise davantage la soudure *mixte* avec un joint d'élastomère *non vivant* : alors que la diffusion des paires d'ions vers l'interface devrait être favorisée par la différence de pression osmotique entre l'élastomère *vivant* et le *non vivant*, leur agrégation la limite. À l'inverse, la dissociation totale des ions césium permet leur diffusion rapide vers l'interface et le temps de soudure de l'assemblage *mixte* est identique à celui de l'assemblage homogène de deux joints d'élastomère *vivant* dopé **Cs₂CO₃**.

Enfin, lorsque la soudure est effective, les expériences de pelage donnent une fracture cohésive des élastomères hors de la zone de contact, avec une énergie de fracture calculée plus élevée que l'énergie de rupture des élastomères *vivants* initiaux. Ceci s'explique principalement par la dissipation visqueuse au sein des joints qui s'allongent avant de rompre mais également par leur rigidification. En effet, l'étude des propriétés mécaniques des élastomères siloxanes montrent que les réseaux *vivants* se rigidifient dans les conditions de soudure (130°C sous pression), et ce d'autant plus qu'ils sont chauffés longtemps. L'évaporation des cycles en équilibre avec le réseau provoque la dépolymérisation de ce dernier, sa densité de réticulation augmente. Ainsi la dépolymérisation, *trans-siloxanation* intramoléculaire est indissociable des réactions de transfert de chaînes, *trans-siloxanation* intermoléculaire, responsables de la soudure à l'interface, la rigidification des élastomères est donc inévitable.

Les élastomères siloxanes *vivants* dopés au césium **Cs₂CO₃** sont donc des matériaux capables de se réparer et de se souder à des températures raisonnables et sur des temps courts. Ils ne peuvent cependant être qualifiés de *vitrimères*, car même à des températures peu élevées, les cycles en équilibre avec le réseau peuvent s'évaporer, provoquant ainsi sa dépolymérisation et donc une modification de sa topologie. Pour obtenir des élastomères siloxanes *vitrimères*, il faut donc un réseau *non vivant* comportant des liaisons covalentes échangeables selon un mécanisme associatif. Dans la partie suivante, nous présenterons la synthèse et les propriétés *vitrimères* de tels réseaux reposant sur des liens dynamiques imines.

Partie expérimentale des élastomères
siloxanes *vivants*

Partie expérimentale des élastomères siloxanes *vivants*

1- Matériels	117
2- Mesures et caractérisations	117
3- Synthèse du réticulant <i>bis-D₅</i>	118
4- Synthèse de l'élastomère siloxane <i>vivant</i> non dopé <i>KOH</i>	118
5- Synthèse d'élastomères siloxanes <i>vivants</i> dopés	119
6- Synthèse de l'élastomère siloxane <i>non vivant</i>.....	119
7- Expériences de propagation de fissure	120
8- Expériences de traction uniaxiale	121

1- Matériels

Tous les produits chimiques sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans purification supplémentaire.

Le décaméthylcyclopentasiloxane (D_5), le peroxyde de benzoyle (BPO, 97%, mouillé par 25 wt% d'eau), l'hydroxyde de potassium (KOH, pastilles), l'hydroxyde de césium (CsOH monohydrate, 96%, $Cs_2CO_3 < 5\%$), le carbonate de césium (Cs_2CO_3 , 99.9%), le bromure de potassium (KBr), l'oxalate de césium ($(COOCs)_2$, 99.9%), le sulfate de césium (Cs_2SO_4 , 99%), le superoxyde de potassium (KO_2 , 96.5%) et l'acétate de potassium (KCH_3CO_2 , > 99%) ont été achetés chez Alfa Aesar.

Les hydroxydes de lithium (LiOH) et de sodium (NaOH) ainsi que le carbonate de potassium (K_2CO_3) ont été achetés chez Sigma Aldrich.

L'iodure de césium (CsI) et le nitrate de potassium (KNO_3) ont été achetés chez Acros.

L'iodate de potassium (KIO_3) a été acheté chez VWR et l'iodure de potassium (KI) chez SdS.

2- Mesures et caractérisations

GC-MS : les analyses en GC-MS ont été réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse Shimadzu GC-2010 couplé à un spectromètre de masse.

ATG : Les mesures d'ATG ont été réalisées sur un appareil TG 209 F1 Libra. Les isothermes ont été conduites à différentes températures sous flux d'azote constant (40 mL/min).

Les expériences de **relaxation de contraintes** ont été réalisées sur un rhéomètre ARES G2 équipé d'un module Peltier avec une géométrie plan-plan de 25 mm. Des échantillons circulaires de 25 mm de diamètre et d'environ 1.9 mm d'épaisseur ont été testés en appliquant une déformation de 1%.

Sans ajout de monomères D₅, l'échantillon est équilibré 30 minutes à la température de l'expérience avant la mesure.

Avec ajout de monomères de D₅, l'échantillon imbibé est placé dans l'entrefer du rhéomètre et équilibré dans un premier temps pendant 15h à 130°C puis 30 minutes à la température de l'expérience avant la mesure.

3- Synthèse du réticulant *bis*-D₅

La synthèse du réticulant se fait par voie radicalaire à partir du monomère D₅ (décaméthylcyclopentasiloxane). Elle est amorcée par la décomposition du peroxyde de benzoyle (BPO, 1.5 wt%, 2 mol%) à 120°C sous atmosphère inerte (N₂). L'amorceur radicalaire est placé dans un schlenk et le tout est ensuite purgé à l'azote. Le monomère, préalablement dégazé par bullage d'azote pendant 30 minutes, est introduit dans le schlenk à l'aide d'une seringue. Le mélange réactionnel, maintenu sous flux d'azote, est alors chauffé à 120°C pendant 1h sous agitation magnétique. Après 1h, le mélange jaune pâle est refroidi à température ambiante. La solution brute est purifiée sur colonne d'alumine basique pour éliminer les sous-produits de décomposition du BPO et conduit à un mélange de D₅ et de *bis*-D₅ (*bis*-(nonaméthylcyclopentasiloxanyl)-éthane) (1.5 mol% déterminé par GC-MS).

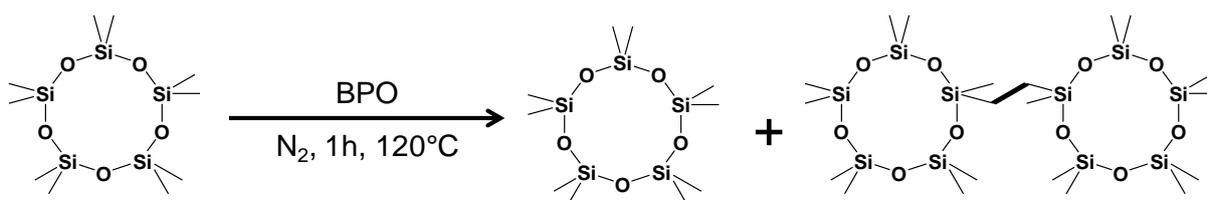


Schéma 1 : Synthèse du réticulant *bis*-D₅

4- Synthèse de l'élastomère siloxane *vivant* non dopé *KOH*

Pour introduire le catalyseur d'hydroxyde de potassium dans le mélange, nous nous sommes inspirés de la méthode utilisée par Grubb et al.,⁶⁶ en réalisant une suspension de KOH dans une solution de monomères, ici le D₅. 1 wt% d'amorceur KOH, initialement réduit en poudre à l'aide d'un mortier, est dispersé dans du D₅ à température ambiante et sous forte agitation (990 rpm) pendant 1h.

0.5 g de cette dispersion blanchâtre est introduit dans un moule hermétique en PTFE et mélangé à 2 g du mélange de D₅/*bis*-D₅. Le tout est ensuite placé dans une étuve à 135°C pendant 24h.

La composition de l'élastomère obtenu est de 1.3 mol% de bis-D₅ (réticulant) et 1.3 mol% d'hydroxyde de potassium. Après refroidissement à température ambiante, les élastomères siloxanes *vivants* sont homogènes et transparents et leur démoulage est facile. Ils sont ensuite conservés dans des sachets plastiques entre deux feuilles de PTFE.

5- Synthèse d'élastomères siloxanes *vivants* dopés

Les sels alcalins sont réduits en poudre à l'aide d'un mortier et dispersés dans la solution de D₅ en même temps que l'hydroxyde de potassium. Les élastomères dopés sont ensuite synthétisés suivant la même procédure que précédemment.

6- Synthèse de l'élastomère siloxane *non vivant*

L'élastomère siloxane *non vivant* a été obtenu par hydrosilylation. Les réactifs sont un mélange de copolymère vinylméthylsiloxane-diméthylsiloxane terminé à une extrémité par un groupement butyle et de catalyseur de platine (*solution A* du kit Silbione® HC2 2011 de Bluestar Silicones) et le 2,4,6,8,10-pentaméthylcyclopentasiloxane (D₅H) (96%, Sigma Aldrich)

Le spectre RMN ¹H de la *solution A* est donné en Figure 109. Les signaux des protons vinyliques sortent vers 6 ppm. En faisant le rapport des intégrations avec les signaux du groupe terminal n-butyle (0.8-1.3 ppm, H_{A-D}), nous estimons la proportion de fonctions vinyliques du copolymère à 0.39 mol%. La masse molaire du copolymère est estimée à environ 60 400 g/mol, ce qui est en accord avec la viscosité donnée par le fournisseur ($\eta = 3$ Pa.s). Il y a ainsi environ 3.2 fonctions vinyliques par chaîne.

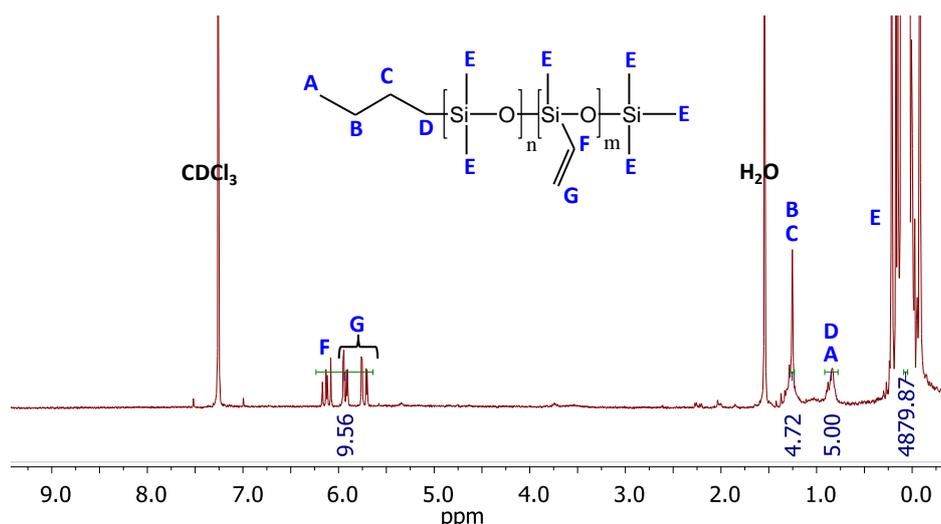


Figure 109 : Spectre RMN ¹H du HC2 2011 A dans le CDCl₃

Pour synthétiser les élastomères *non vivants*, nous avons rajouté le D₅H à hauteur de 600 μ L (1.9 mmol) pour 100 g de polymère de la solution A, c'est-à-dire environ $100 / 60\,400 \times 3.2 = 5.3$ mmol de

fonctions vinyles. Le D₅H est pentafonctionnel, ce qui correspond à 9.5 mmol de fonctions SiH. Par excès de fonctions SiH, nous supposons que toutes les fonctions vinyles ont réagi. Les élastomères siloxanes *non vivants* ont un taux de réticulation d'environ 0.39 mol% (rapport molaire du nombre de fonctions vinyles par unité monomère -SiMe₂O-). Les élastomères *vivants* sont synthétisés avec 1.3 mol% de bis-D₅, ce qui correspond à 0.26 mol% de ponts éthylènes par unité -SiMe₂O-.

Les élastomères siloxanes *non vivants* sont donc deux fois plus réticulés que les élastomères siloxanes *vivants*, ce que traduit leur module d'Young qui est environ deux fois plus important que celui des *vivants*.

Le mélange de D₅H et de *solution A* est mélangé énergétiquement avec une spatule avant d'être coulé dans un moule en PTFE. Après une nuit de repos à température ambiante pour éliminer les bulles d'air, le mélange est chauffé à 130°C pendant 24h. Après refroidissement, les échantillons siloxanes *non vivants* sont démoulés et conservés dans des sachets en plastiques à température ambiante.

7- Expériences de propagation de fissure

Les énergies de rupture G_c ont été déterminées par des **expériences de propagation de fissure** sur des éprouvettes *pantalons* de dimensions 38 x 12 x 1.9 mm³ pré-entaillées sur 20 mm. La vitesse de la traverse est de 10 mm/min. Les courbes de déchirement correspondantes à l'élastomère siloxane *non vivant* sont représentées en Figure 110 (a), celles de l'élastomère siloxane *vivant* non dopé **KOH** en Figure 110 (b) et enfin celles de l'élastomère siloxanes *vivant* dopé **Cs₂CO₃** en Figure 110 (c).

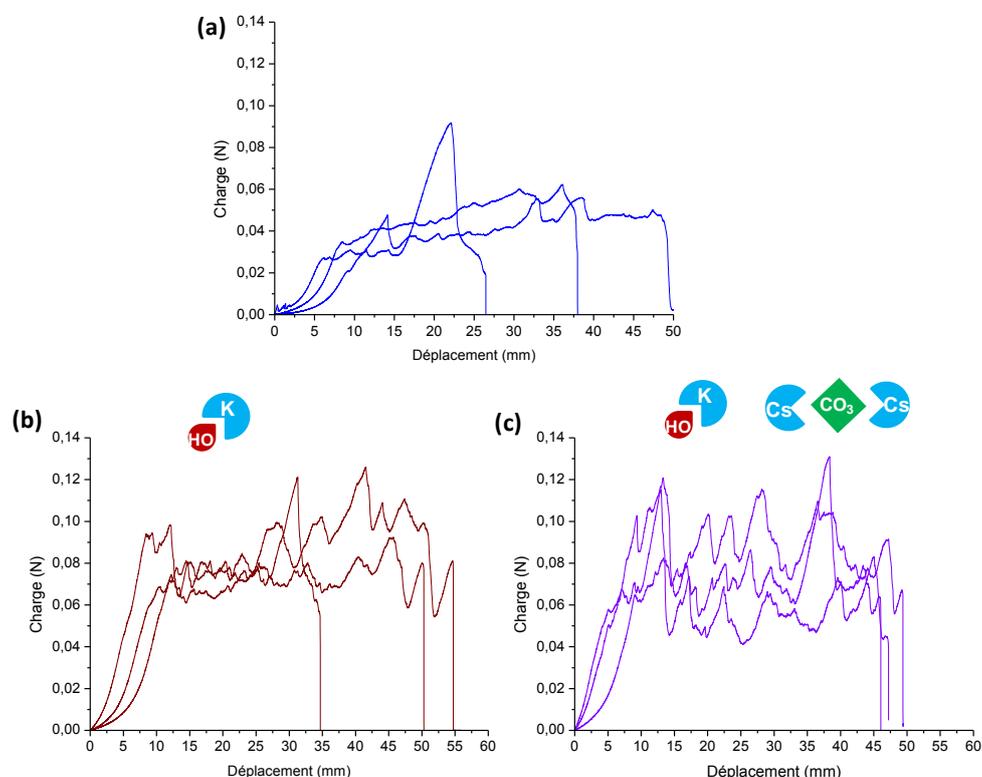


Figure 110 : Expériences de propagation de fissure sur des éprouvettes pantalon (a) d'élastomère *non vivant*, (b) d'élastomère *vivant* non dopé **KOH** et (c) d'élastomère *vivant* dopé **Cs₂CO₃**

8- Expériences de traction uniaxiale

Les propriétés mécaniques des élastomères siloxanes ont été étudiées en **traction uniaxiale**. Les essais ont été réalisés sur des *dog-bones* de longueur effective 15 mm, de largeur 2 mm et d'épaisseur 1.9 mm. Au minimum cinq essais ont été réalisés pour chaque chimie et pour chaque temps passé à 130°C. Le module d'Young E est calculé aux petites déformations (jusqu'à 10%) à partir de la pente de la courbe de contrainte - déformation. La vitesse de la traverse est de 10 mm/min.

Les courbes de traction correspondantes à l'élastomère siloxane *non vivant* sont représentées en Figure 111, celles de l'élastomère siloxane *vivant* non dopé **KOH** en Figure 112 et enfin celles de l'élastomère siloxanes *vivant* dopé **Cs₂CO₃** en Figure 113.

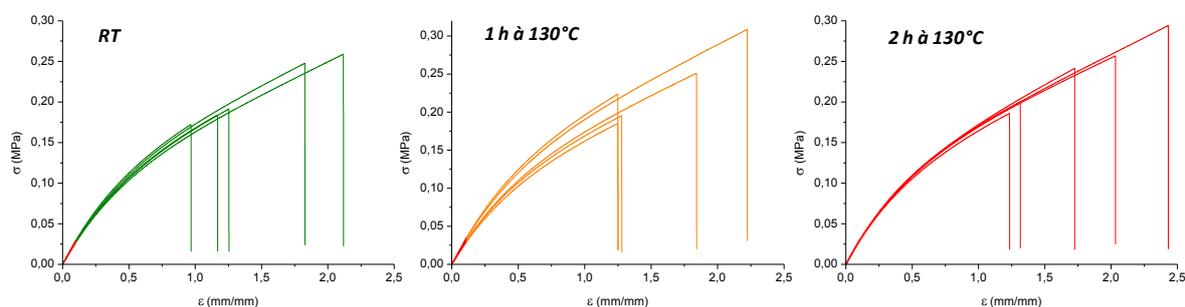


Figure 111 : Courbes de traction de l'élastomère siloxane *non vivant* en fonction du temps passé à 130°C (0, 1 et 2h) ($v=10$ mm/min)

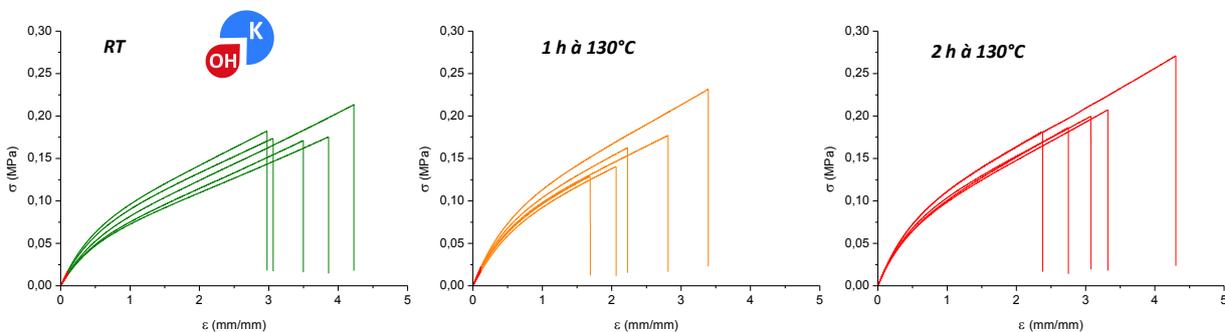


Figure 112 : Courbes de traction de l'élastomère siloxane *vivant* non dopé **KOH** en fonction du temps passé à 130°C (0, 1 et 2h) ($v=10$ mm/min)

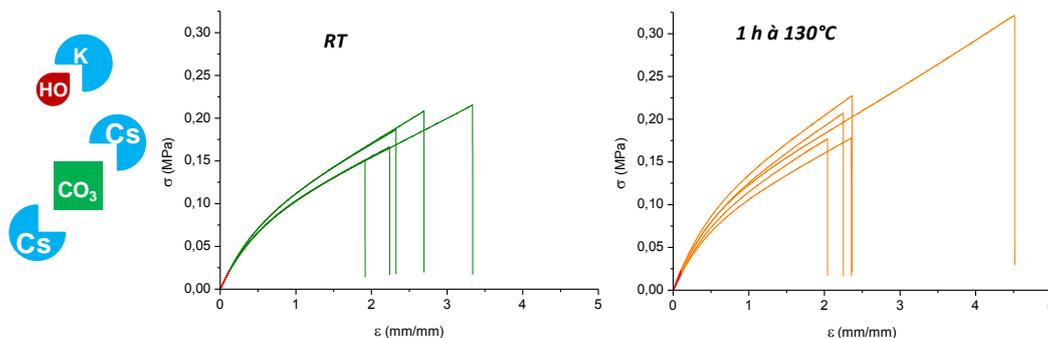


Figure 113 : Courbes de traction de l'élastomère siloxane *vivant* dopé **Cs₂CO₃** en fonction du temps passé à 130°C (0 et 1 h) ($v=10$ mm/min)

PARTIE II

Les élastomères siloxanes à liens dynamiques imines

CHAPITRE 4

Synthèse d'élastomères siloxanes à liens dynamiques imines

CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE D'ELASTOMERES SILOXANES A LIENS DYNAMIQUES	
IMINES	129
Introduction	129
1. La Chimie dynamique des imines.....	129
1.1. Formation des imines	130
1.2. <i>Transimination</i>	131
1.3. <i>Métathèse</i> des imines.....	132
1.4. La liaison C=N : une liaison dynamique	133
1.4.1. Les dynamères	133
1.4.1.1. Les <i>dynamères</i> imines	133
1.4.1.2. Les <i>dynamères</i> acylhydrazones	134
1.4.2. Formation de réseaux par liaisons imines	136
1.4.2.1. Synthèse d'hydrogels aux propriétés modulables	137
1.4.2.2. Synthèse de matériaux auto-cicatrisants ou auto-réparants et/ou recyclables.....	138
1.5. Avantages de la chimie des imines	141
2. Synthèse d'élastomères siloxanes à liens échangeables imines.....	142
2.1. Choix des réactifs.....	142
2.1.1. Le copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane	142
2.1.2. Le réticulant.....	143
2.2. Les différents systèmes envisagés pour la formation des réseaux imines	143
2.3. Synthèse et caractérisation du copolymère <i>polyimine</i> et du réticulant <i>diimine</i>	145
2.3.1. Fonctionnalisation du copolymère polyamine en polyimine.....	145
2.3.2. Synthèse du réticulant diimine, la téréphtalylidène-dioctylamine	147
2.4. Synthèse des réseaux siloxanes contenant des liens imines	148
3. Caractérisation des différents réseaux siloxanes imines	149
3.1. Du liquide au solide.....	149
3.1.1. Réseau amine-aldéhyde 163 T 5 obtenu par condensation	149
3.1.2. Réseau imine-aldéhyde 163Benz T 5 obtenu par transimination.....	151
3.1.3. Comparaison des réseaux 163 T 5 et 163Benz T 5	152
3.1. Propriétés mécaniques des réseaux siloxanes imines	153
3.2. Tests de gonflement	155
3.2.1. Solubilisation des réseaux amine-aldéhyde.....	156
3.2.2. Gonflement des réseaux imine-aldéhyde.....	159
3.2.3. Résistance à l'hydrolyse du réseau 163Benz T 5	163
3.3. Relaxation de contraintes des réseaux siloxanes imines	165
3.4. Recyclage des réseaux siloxanes imines et évolution des propriétés	168
3.4.1. Recyclage du réseau amine-aldéhyde 163 T 5	168

3.4.2.	Recyclage des réseaux imine-aldéhyde 163Benz T x	170
3.4.2.1.	Recyclage du réseau 163Benz T 3	170
3.4.2.2.	Recyclage du réseau 163Benz T 5	172
Conclusion		176

Chapitre 4 : Synthèse d'élastomères siloxanes à liens dynamiques imines

Introduction

Comme nous l'avons montré aux chapitres précédents, les élastomères siloxanes *vivants* ne sont pas *vitrimères*. La perturbation de l'équilibre cycles/réseau conduit à une dépolymérisation du réseau et par conséquent à une modification de sa topologie. La deuxième voie envisagée pour obtenir des élastomères siloxanes présentant des propriétés *vitrimères* est d'introduire au sein d'un réseau polysiloxane *non vivant* des fonctions capables d'échanges dynamiques. Nous avons opté pour la chimie des imines, fonction impliquée dans plusieurs processus réversibles : sa formation et son hydrolyse, sa réaction d'échange avec une amine, dite *transimination* et sa *métathèse*.

Ce chapitre est consacré à la synthèse et à l'étude d'élastomères siloxanes portant des fonctions imines. Dans une première partie, la chimie et la dynamique des imines sont décrites, ainsi que celles de matériaux où elles sont mises à profit : *dynamères*,¹¹¹ notamment à base de polysiloxanes,^{112,113,114,115} hydrogels aux propriétés modulables,^{116,117,118} matériaux auto-cicatrisants ou auto-réparants et/ou recyclables.^{69,54} Dans une seconde partie, la stratégie de synthèse d'élastomères siloxanes à liens dynamiques imines et leur réalisation sont présentées. Nous montrons notamment que la nature de l'échange et le nombre de fonctions échangeables sont des facteurs importants pour les propriétés *vitrimères*. Les propriétés de ces matériaux, caractérisées par des études rhéologiques, de gonflement et de traction, sont exposées dans une troisième partie. Le recyclage de ces élastomères siloxanes est également étudié.

1. La Chimie dynamique des imines

Les imines, découvertes par Schiff en 1864,¹¹⁹ se forment par la condensation d'une amine primaire et d'un composé carbonyle, aldéhyde ou cétone, accompagnée de la libération d'une molécule d'eau (Schéma 2 (a)). Le terme *bases de Schiff* est souvent utilisé pour désigner l'ensemble des imines, mais historiquement une *base de Schiff* provient de la condensation d'un aldéhyde aromatique avec une amine. Après formation, une imine peut réagir avec une amine primaire, cette réaction d'échange est la *transimination* (Schéma 2 (b)). Deux imines peuvent également réagir entre elles par réaction de *métathèse* (Schéma 2 (c)).

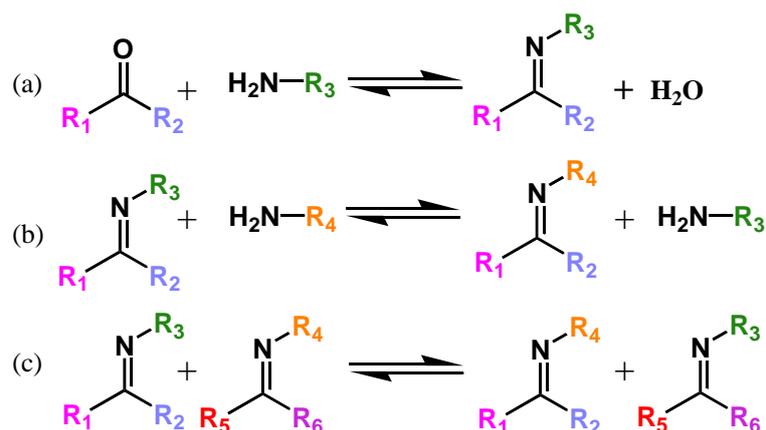


Schéma 2 : Processus réversibles impliquant la liaison imine : (a) formation / hydrolyse d'une liaison imine, (b) transimination, (c) métathèse d'imines.

1.1. Formation des imines

L'addition nucléophile d'une amine sur un dérivé carbonyle, aldéhyde ou cétone, catalysée en milieu acide,¹²⁰ conduit à un amino-alcool peu stable, qui se déshydrate en imine dans des conditions acides (Schéma 3). Pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'imine, l'eau formée au cours de la réaction doit être éliminée, par exemple par distillation azéotropique. Par ailleurs, le pH ne doit pas être trop acide sous peine de protonner l'imine et de déplacer l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse. La formation des imines est une réaction réversible s'opérant sous contrôle thermodynamique, elle aboutit à la formation des produits les plus stables.¹²¹

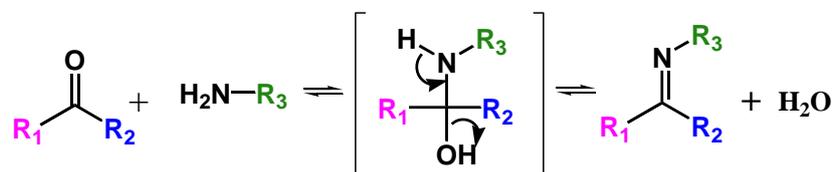


Schéma 3 : Mécanisme de formation d'une imine par addition nucléophile d'une amine sur un dérivé carbonyle suivie d'une déshydratation

La vitesse de formation et la stabilité de l'imine formée dépendent principalement de la nature et de la structure du réactif carbonyle, et dans une moindre mesure de celles de l'amine. En effet, l'addition nucléophile de l'amine sur le carbonyle sera d'autant plus favorisée que le carbonyle est électrophile.

Ainsi, par effet inductif donneur (+I) des substituants R (Figure 114), un aldéhyde sera d'autant plus réactif qu'il est substitué. On retrouve l'ordre de réactivité : $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$.

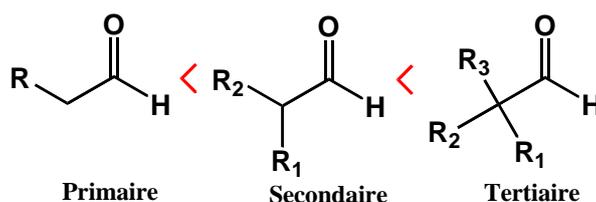


Figure 114 : Structures des aldéhydes aliphatiques primaires, secondaires et tertiaires (R_1 , R_2 , R_3 sont des groupes alkyles) classés par ordre de réactivité

Par effet mésomère donneur (+M) du cycle, les aldéhydes aromatiques sont les plus réactifs et les imines sont formées quantitativement, même à température ambiante, car elles sont stabilisées par conjugaison avec le cycle aromatique. Dans ce cas, l'élimination de l'eau formée au cours de la réaction n'est pas nécessaire.¹¹⁹

Du fait de l'encombrement stérique du carbonyle, les cétones aliphatiques réagissent beaucoup plus lentement que les aldéhydes, ce qui nécessite de travailler à plus haute température et pendant des temps de réaction plus longs. Pour atteindre de bons rendements (80-95%), il est alors nécessaire de renforcer l'électrophilie du carbonyle par un catalyseur acide et d'éliminer l'eau formée. Egalement pour des raisons stériques, les cétones aromatiques réagissent encore moins vite que les cétones aliphatiques.

Enfin, Ciaccia et al.⁶¹ ont étudié l'influence de la polarité du solvant sur la cinétique de la condensation réversible entre le benzaldéhyde et la butylamine. Il apparaît que dans le solvant le moins polaire, CDCl₃, la réaction de condensation est 37 fois plus lente que dans le solvant le plus polaire, CD₃CN. Cette différence de réactivité pourrait s'expliquer par la miscibilité de l'eau dans les solvants. En effet, alors que l'eau est miscible en toute proportion dans l'acétonitrile (CH₃CN), sa miscibilité n'est que de 0,809 / 100 mL à 20°C dans le chloroforme (CHCl₃). Une meilleure solvataion de l'eau formée au cours de la réaction dans l'acétonitrile reviendrait alors à déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'imine.

Pour former des liaisons imines à température ambiante, rapidement et de manière quantitative sans avoir à utiliser de catalyseur acide, il est donc préférable d'avoir recours à des aldéhydes aromatiques, de travailler dans un solvant polaire miscible avec l'eau et de piéger l'eau formée en introduisant par exemple du sulfate de magnésium dans le milieu réactionnel.

1.2. *Transimination*

Giuseppone et Lehn¹²² ont montré que la réaction de *transimination* entre des amines aliphatiques primaires et des imines stériquement très encombrées dérivées du 9-anthracèncarboxaldéhyde peut être catalysée dans des solvants organiques par des sels triflates de lanthanides (Sc^{III}, Tb^{III}, Sm^{III}, La^{III}). La cinétique de *transimination* peut alors être accélérée jusqu'à 5 ordres de grandeur par rapport à la réaction en l'absence de catalyseur et jusqu'à 2 ordres de grandeur par rapport à la réaction en présence d'acide protique.

Di Stefano et al.⁶¹ ont étudié la *transimination* à température ambiante dans des solvants non aqueux et en l'absence de tout catalyseur, protique ou métallique. La réaction d'échange est très rapide avec des imines peu encombrées. Dans les solvants peu polaires, CD₂Cl₂ et CDCl₃, elle est plus lente que la condensation de l'amine sur le carbonyle, alors que les deux réactions procèdent à la même vitesse dans le solvant polaire CD₃CN. Le mécanisme proposé repose sur l'addition nucléophile de l'amine sur le carbone de l'imine en concertation avec une prototropie d'un proton de l'amine NH sur l'azote de l'imine (Figure 115). Toutefois, si la prototropie n'est pas exactement concertée avec l'addition nucléophile, il se crée une espèce intermédiaire chargée (ammonium) qui sera d'autant plus favorisée

que le solvant est polaire. Ceci pourrait expliquer la différence de cinétique observée dans le chloroforme et dans l'acétonitrile.

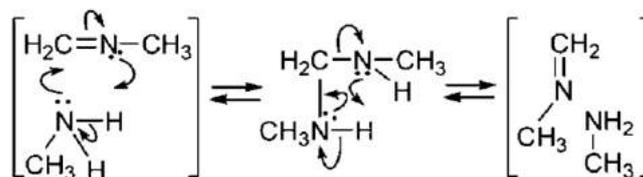


Figure 115 : Mécanisme de *transimination* de la méthylamine avec la N-méthylidèneméthylamine proposé par Di Stefano⁶¹.

L'équilibre de *transimination* dépend de la nucléophilie des amines : la formation de l'imine incorporant l'amine la plus nucléophile est favorisée.¹²³ Des réactions d'échange modèles, dans différents solvants organiques, à température ambiante et en l'absence de catalyseur montrent que les imines sont plus réactives envers les amines primaires que le benzaldéhyde dont elles sont issues.⁶¹ Dans le cas d'une *homo-transimination*, échange d'une imine et d'une amine aromatiques (Figure 116 (a)), la nature du solvant ou du substituant X en position *para* du benzylidène n'a pas de réelle influence sur la cinétique de la réaction. En revanche, l'*hétéro-transimination*, échange entre une imine aliphatique et une amine aromatique (Figure 116 (b)), est ralentie, l'amine aliphatique RNH₂ ayant formée l'imine étant plus nucléophile que l'amine aromatique Ar₁-NH₂. De plus, si le substituant X est électro-attracteur, la *transimination* (b) est encore plus défavorisée, l'imine formée avec l'amine aliphatique étant stabilisée à la fois par la conjugaison et l'effet inductif donneur (+I) du substituant R.

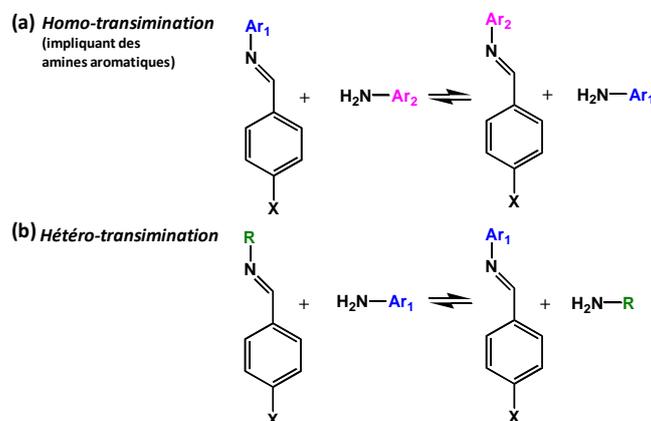


Figure 116 : (a) *Homo-transimination* impliquant des amines aromatiques et (b) *hétéro-transimination*. D'après ⁶¹.

1.3. Métathèse des imines

La réaction d'échange entre imines, ou *métathèse*, est lente et nécessite la présence d'un catalyseur métallique et des températures relativement élevées (plus de 100°C).^{124,125,126,127} Cependant, la *transimination*, très rapide, peut être mise à profit pour la catalyser.^{61,128} Ainsi, en présence de faibles quantités d'amines primaires, la *métathèse* des imines se produit à température ambiante dans des conditions non acides.

L'évolution du mélange équimolaire des imines A et B en présence de 0.5 mol% de butylamine a été suivie par RMN ^1H (Figure 117).⁶¹ Les imines C et D se forment progressivement et après 1h20 à température ambiante, l'équilibre est atteint avec une proportion relative équimolaire des 4 imines (1 : 1 : 1 : 1). La cinétique de la *métathèse* suit un ordre 1 en fonction de la concentration en butylamine introduite, indiquant que la *transimination* catalyse la *métathèse* des imines.

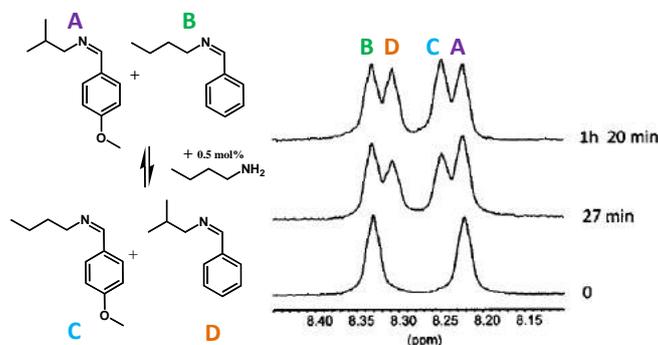


Figure 117 : Suivi ^1H RMN de la *métathèse* d'un mélange équimolaire de N-(p-méthoxybenzylidène)isobutylamine (A, 60mM) et de N-benzylidènebutylamine (B, 60mM) en présence de 0.60 mM de butylamine (25°C, CD_3CN , RMN ^1H (200 MHz), région des protons imino $\text{CH}=\text{N}$) (adapté de ⁶¹)

Les réactions de *transimination* et de *métathèse* des imines, contrairement à la réaction d'hydrolyse, ont lieu sans l'intervention de l'eau et sans rupture de la liaison $\text{C}=\text{N}$ en amine et composé carbonyle libres. C'est une des raisons pour lesquelles la liaison imine $\text{C}=\text{N}$ est très utilisée pour former des objets, *dynamères* ou réseaux, à chimie covalente réversible (DCC, *Dynamic Covalent Chemistry*).

1.4. La liaison $\text{C}=\text{N}$: une liaison dynamique

Le caractère dynamique de la liaison $\text{C}=\text{N}$ a été mis à profit pour former des *dynamères* mais également des réseaux comme des hydrogels réversibles avec le pH ou bien des réseaux auto-cicatrisants ou autoréparables et/ou recyclables.^{129,130}

1.4.1. Les dynamères

Les *dynamères*, développés par J. M. Lehn,¹¹¹ sont des polymères dynamiques dont les unités sont liées entre elles par des connections réversibles. Ils ont ainsi la capacité de modifier leur composition par échange et réarrangement entre leurs unités. De nombreux *dynamères* ont été développés en s'appuyant sur la réversibilité de la fonction imine et de la fonction acylhydrazone.

1.4.1.1. Les dynamères imines

Des *dynamères* polyimines ont été réalisés en masse¹¹⁵ et en solution^{114,113} à partir de diamines et de dialdéhydes. Sur la Figure 118, la diamine Am1 et le dialdéhyde Ald1 sont des oligomères téléchéliques de PEG (polyéthylène glycol) et la diamine Am2 et le dialdéhyde Ald2 des oligomères polysiloxanes téléchéliques.¹¹³ Les *dynamères* P1 et P2 sont formés respectivement à partir des oligomères Am2 et Ald1, formant le domaine P1d, et des oligomères Am1 et Ald2, formant le domaine P2d. Le mélange des

deux *dynamères* P1 et P2 dans CDCl_3 en présence d'un catalyseur acide (acide pentadécafluorooctanoïque, 1%), conduit, à température ambiante, à la formation de deux nouveaux domaines, P3d et P4d issus de l'échange entre oligomères. Le domaine P3d est constitué de la diamine Am1 et du dialdéhyde Ald1 et le domaine P4d des oligomères Am2 et Ald2. Dans CDCl_3 , les quatre domaines P1d, P2d, P3d, P4d sont en équilibre dans les proportions suivantes : 30 / 30 / 20 / 20. Après évaporation du solvant à 80°C , le mélange n'est plus constitué que des *dynamères* P3 et P4. En effet, en masse, alors que les *dynamères* P1, P2 et P3 sont des liquides isotropes, le *dynamère* P4 est cristallin. Sa précipitation déplace donc l'équilibre dans le sens de sa formation et de celle du *dynamère* P3.

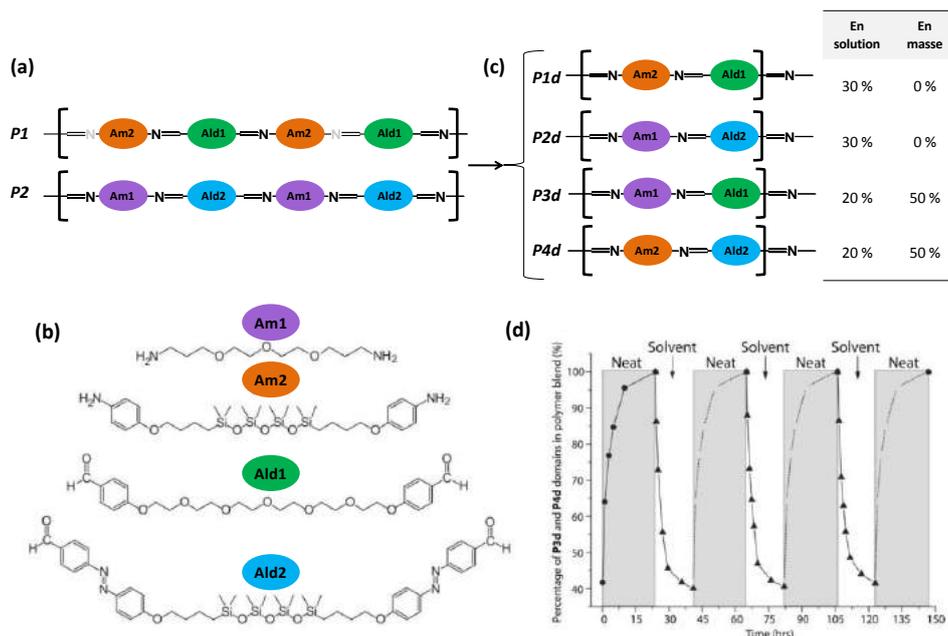


Figure 118 : (a) Les *dynamères* P1 et P2 formés par condensation de (b) diamines, Am1 et Am2, et de dialdéhydes, Ald1 et Ald2 (P1 = Am2 + Ald1 ; P2 = Am1 + Ald2). (c) Réorganisation des *dynamères* P1 et P2 par échange d'oligomères conduisant à deux nouveaux domaines P3d et P4d. (d) Les proportions relatives des 4 *dynamères* dépendent de façon réversible de leur environnement, en solution ou en masse, comme le montrent plusieurs cycles dissolution (CDCl_3)/évaporation (80°C).

Ainsi, les liaisons $\text{C}=\text{N}$ permettent, d'une part, la synthèse de longues chaînes linéaires à partir d'oligomères difonctionnels, et d'autre part leurs échanges et recombinaisons entre chaînes *dynamères*.

1.4.1.2. Les *dynamères* acylhydrazones

La fonction acylhydrazone, formée par la condensation d'un hydrazide et d'un dérivé carbonyle (Figure 119 (a)), présente l'avantage d'être très stable à l'hydrolyse grâce à l'effet mésomère qui diminue le caractère électrophile de la liaison imine $\text{C}=\text{N}$.¹²¹ Comme les fonctions imines, les fonctions acylhydrazones sont capables de s'échanger soit avec un dérivé carbonyle (Figure 119 (b)) soit avec un hydrazide (Figure 119 (c)).

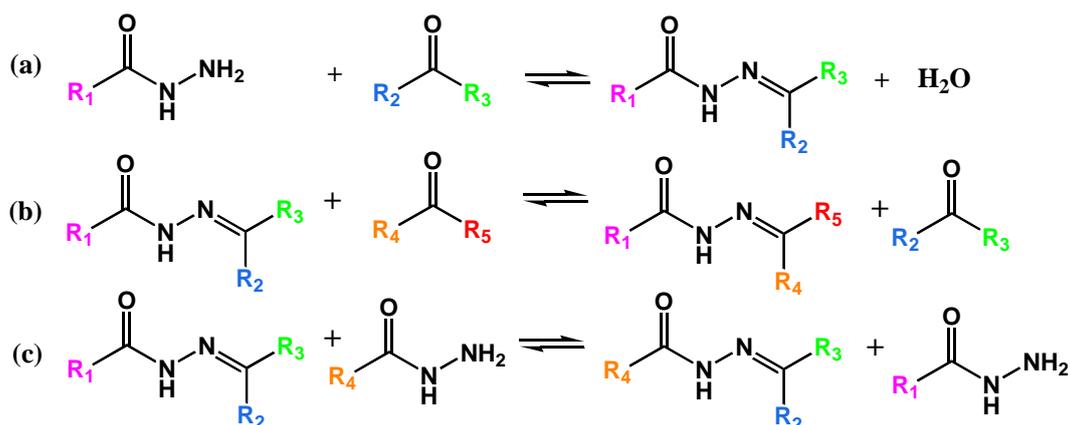


Figure 119 : Processus réversibles impliquant la liaison acylhydrazone (a) formation / hydrolyse d'une acylhydrazone, (b) réaction d'échange d'une acylhydrazone avec un dérivé carbonyle et (c) d'une acylhydrazone avec une hydrazide

La réorganisation des *dynamères* par échange entre leurs unités monomères a également été mise en évidence en introduisant des fragments fluorescents (Figure 120).¹³¹ Un motif de chat, créé par la superposition de deux films de *dynamères* P1 et P2 non fluorescents, a été chauffé au pistolet chauffant à environ 160-170°C pendant 5 minutes. Aux endroits où les films sont en contact, les *dynamères* P1 et P2 se recombinaient par échange entre leurs monomères et forment deux nouveaux *dynamères* P3 et P4. La recombinaison conduisant à P3 permet la formation d'un motif fluorescent observable sous UV.

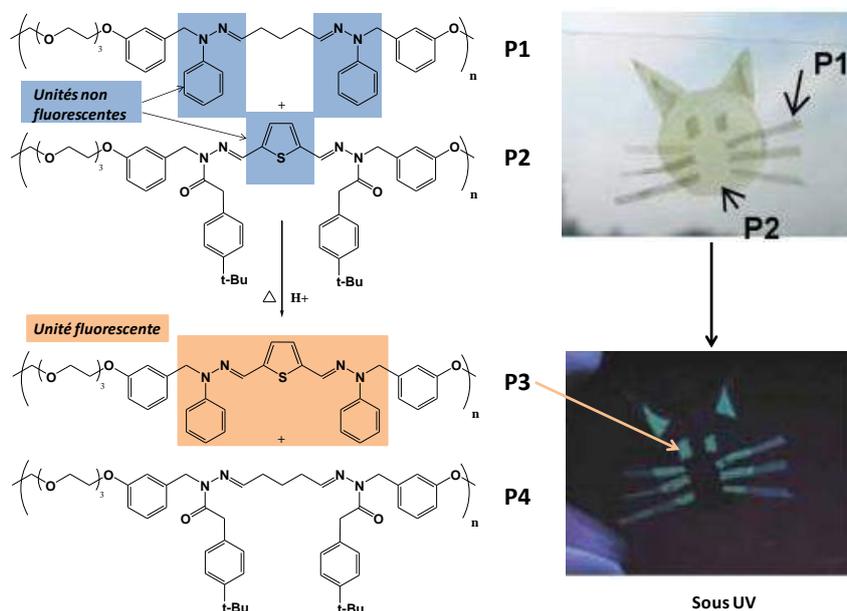


Figure 120 : Les réorganisations des *dynamères* P1 et P2, non fluorescents par échange de leurs unités monomères conduit à la formation de deux nouveaux *dynamères* P3 et P4, P3 contenant un motif fluorescent. (Adapté d'après ¹³¹)

Après polymérisation en solution, les *dynamères* linéaires polyacylhydrazones sont capables de réorganiser leur structure mais également d'incorporer de nouveaux monomères (dicarboxyles ou dihydrazides) dans la chaîne en présence d'un catalyseur acide.^{132,133,134} Selon la nature des monomères

incorporés, les propriétés mécaniques des *dynamères* peuvent être modulées : le *dynamère* initialement mou et flexible devient dur par incorporation de monomères rigides (Figure 121).¹³⁴

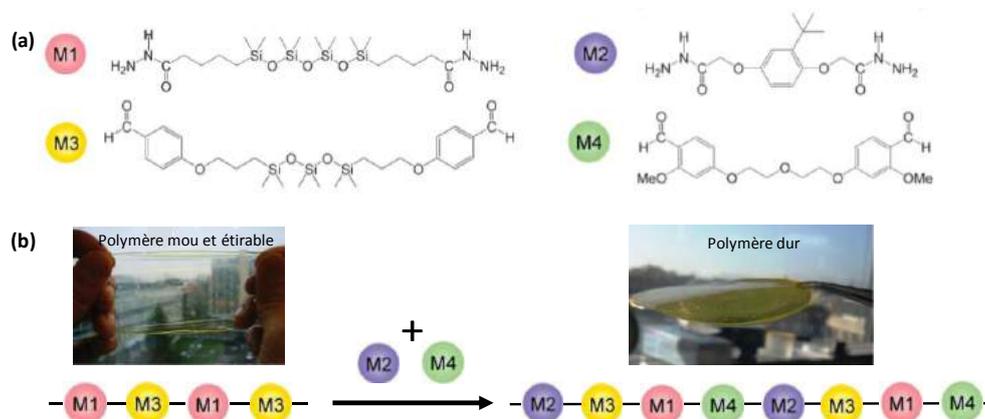


Figure 121 : (a) Monomères difonctionnels : dihydrazides M1 et M2, dialdéhydes M3 et M4. (b) Un *dynamère* mou et flexible ($T_g = 1^\circ\text{C}$, $E' (25^\circ\text{C}) = 15 \text{ MPa}$) est obtenu par polycondensation des monomères M1 et M3. L'incorporation de monomères M2 et M4 (50 mol%) permet d'obtenir un matériau plus rigide ($T_g = 46^\circ\text{C}$, $E' (25^\circ\text{C}) = 1,1 \text{ GPa}$). (Adapté d'après ¹³⁴)

La chimie dynamique des acylhydrazones peut également être agrémentée de liaisons non covalentes comme des liaisons hydrogène.^{111,112} La condensation d'un oligomère polysiloxane téléchélique fonctionnalisé par des unités benzaldéhydes et d'un carbohydrazide conduit à un *dynamère* contenant des motifs échangeables uréido. Le motif urée permettant de réticuler les chaînes *dynamères* par liaisons hydrogène, un film est obtenu (Figure 122).¹¹²

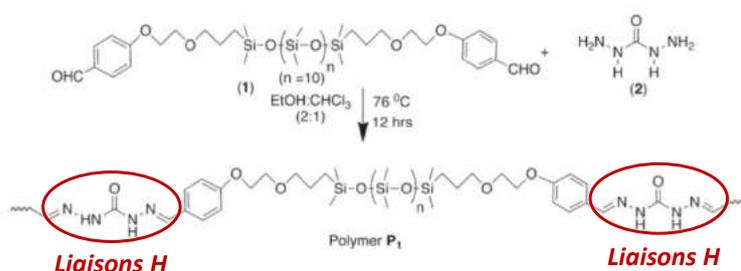


Figure 122 : Synthèse d'un *dynamère* capable de liaisons hydrogène par polycondensation des composants 1 (*bis*-aldéhyde) et 2 (carbohydrazide) (adapté d'après ¹¹²)

Le film polysiloxane obtenu (d'une épaisseur de 0.4 mm) présente des propriétés mécaniques similaires au caoutchouc synthétique ($E \sim 0.12 \text{ GPa}$, similaire à celui de caoutchoucs commerciaux) et son auto-cicatrisation est efficace : après 4h à température ambiante, l'échantillon auto-cicatrisé a récupéré 90% de son élongation à la rupture initiale.

1.4.2. Formation de réseaux par liaisons imines

La liaison échangeable imine $\text{C}=\text{N}$ permet également de former des réseaux auto-cicatrisants ou auto-réparants et/ou recyclables, et dont les propriétés peuvent être modulées.

1.4.2.1. Synthèse d'hydrogels aux propriétés modulables

Des hydrogels, réticulés par des liaisons imines et contenant 92-96 wt% d'eau, ont été obtenus par condensation de chitosane avec un poly(éthylène glycol) (PEG) téléchélique fonctionnalisé par des benzaldéhydes (Figure 123).¹¹⁶ Compte tenu de l'équilibre dynamique entre les fonctions imines et les fonctions amines et aldéhydes, les hydrogels sont sensibles à de nombreux stimuli comme le pH, la présence d'acides aminés ou de dérivés de vitamines B6. Par réactions d'échange avec les fonctions résiduelles amines et aldéhydes, les gels sont auto-cicatrisants. Par ailleurs, le chitosane pouvant être digéré par des enzymes, il est possible de relarguer de manière contrôlée des molécules actives (rhodamine B ou lysozyme) encapsulées dans l'hydrogel.

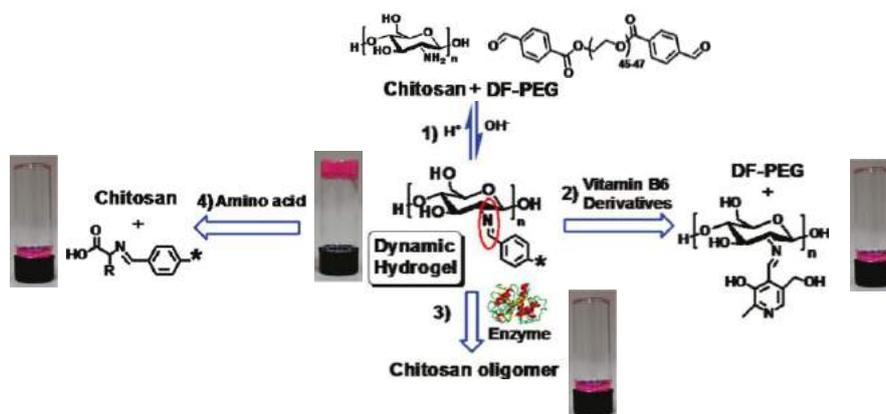


Figure 123 : Hydrogels dynamiques répondant à différents stimuli (adapté d'après ¹¹⁶)

Des gels réversibles avec le pH ont été obtenus par condensation d'oligomères portant deux fonctions hydrazides et des tri-aldéhydes (Figure 124).¹¹⁷ À un pH apparent donné, les gels sont dynamiques ce qui permet leur remise en forme et leur auto-cicatrisation. À pH acide (pH<4), l'équilibre est déplacé vers la rupture de la liaison acylhydrazone et le système est liquide. Par ajout de base, le gel se reforme. La réversibilité est totale et des cycles liquide/gel peuvent être réalisés par ajouts successifs d'acide chlorhydrique et de triéthylamine.

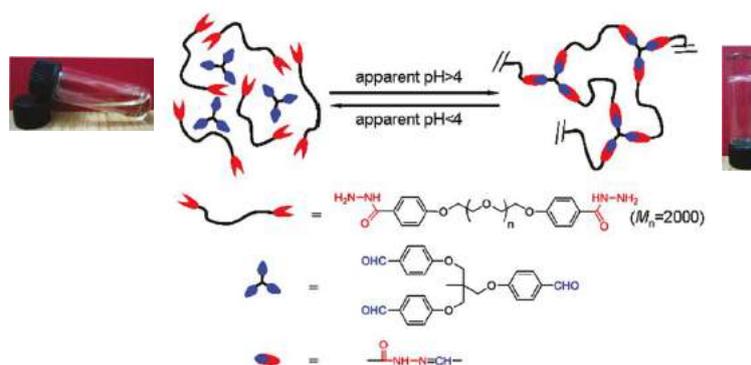


Figure 124 : Hydrogels obtenus dans le diméthylformamide (DMF) par condensation de tri-aldéhydes et d'oligomères téléchéliques di-hydrazides (Adapté d'après ¹¹⁷)

Cette liaison acylhydrazone a également permis de synthétiser des hydrogels à dégradation modulable.¹¹⁸ Le temps de dégradation dépend de la structure de l'hydrazide initial et donc de la stabilité de l'acylhydrazone formée. En milieu tamponné (pH = 5.5) à 37°C et en présence de cellules

encapsulées (5000 / μL), l'hydrogel issu de l'adipohydrazide (PEG-ADH, Figure 125 (a)) se dégrade en moins de 24h alors que 4 à 5 jours sont nécessaires pour que celui issu de la carbohydrazide (PEG-CDH, Figure 125 (b)) ne se dégrade complètement. En combinant des liaisons réversibles acylhydrazones et non réversibles oximes (PEG-CDH + PEG-AO, Figure 125 (c)), la stabilité de l'hydrogel peut-être durablement prolongée : pour un rapport PEG-CDH/PEG-AO inférieur ou égal à 1 aucune dégradation n'est observée après plus de 6 jours et les cellules restent encapsulées.

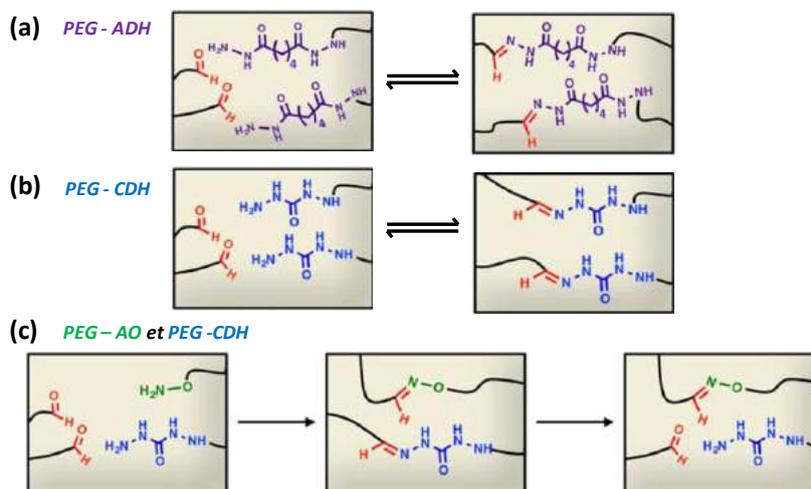


Figure 125 : Hydrogels PEG réversibles issus de la condensation (a) d'un aldéhyde et d'un adipohydrazide (PEG-ADH), (b) d'un aldéhyde et d'un carbohydrazide (PAG-CDH). (c) L'incorporation d'une fonction non réversible oxime (PAG-AO) permet d'augmenter la stabilité des hydrogels. (Adapté d'après ¹¹⁸)

1.4.2.2. Synthèse de matériaux auto-cicatrisants ou auto-réparants et/ou recyclables.

Lei et al.⁶⁹ ont mis en évidence que la *métathèse* d'imines aromatiques pouvait se faire sans catalyseur et à température ambiante en étudiant l'échange de molécules modèles (**1** : benzylidèneaniline, **2** : N-(4-méthylbenzylidène)-3-chloroaniline) (Figure 126). À température ambiante, on observe la disparition progressive des deux imines de départ et l'apparition des produits d'échange (**3** : N-(4-méthylbenzylidène)aniline), **4** : N-benzylidène-3-chloroaniline) jusqu'à atteindre un équilibre après 8h.

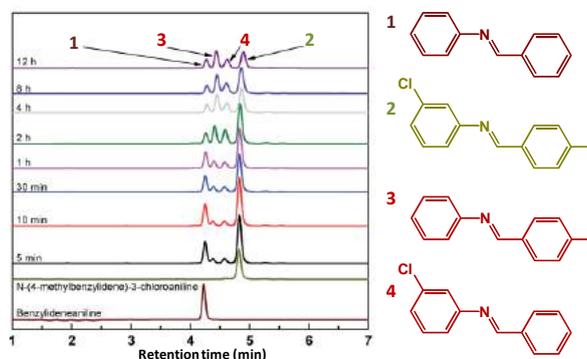


Figure 126 : Suivi de la *métathèse* d'imines aromatiques dans le méthanol à 25°C par chromatographie HPLC. Le mélange initial de benzylidèneaniline (**1**) et de N-(4-méthylbenzylidène)-3-chloroaniline (**2**) est équimolaire (0.005mol/L) (Adapté d'après ⁶⁹)

Cet échange dynamique a été mis à profit pour synthétiser un réseau polyacrylate insoluble et infusible, capable de s'auto-réparer et d'être remis en forme à température ambiante. Le réseau est formé par réticulation d'un polyacrylate porteur de fonctions benzaldéhydes pendantes avec une diamine aromatique (Figure 127-1). Le matériau réduit en petits morceaux peut être remis en forme à température ambiante sous une pression de 4.5 MPa (Figure 127-2). L'échantillon peut ainsi être recyclé plusieurs fois sans perdre ses propriétés mécaniques : l'échantillon recyclé 3 fois recouvre 93% de son élongation à la rupture initiale.

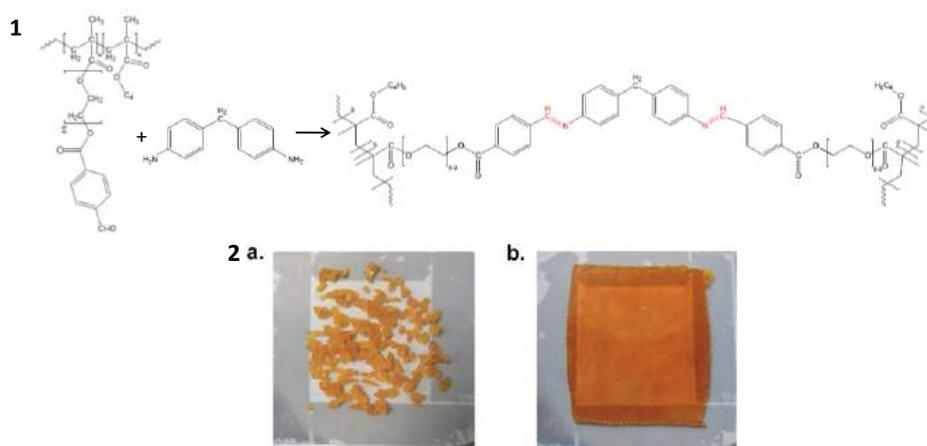


Figure 127 : (1) Synthèse du polyacrylate réticulé par des liaisons imines aromatiques. (2) Après avoir été coupé en petits morceaux, le réseau obtenu peut-être remis en forme à température ambiante sous une pression de 4.5 MPa (Adapté d'après ⁶⁹)

Plus récemment, Taynton et al.⁵⁴ ont formé des réseaux polyimines par condensation de téréphtaldéhyde avec des di- et des tri-amines, tous disponibles commercialement (Figure 128). Les matériaux obtenus, durs et vitreux ($T_g \sim 56^\circ\text{C}$), sont malléables et recyclables.

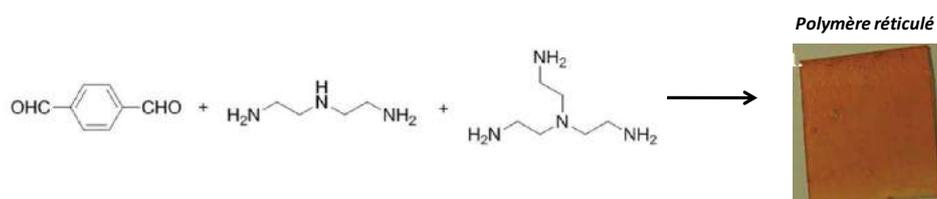


Figure 128 : Synthèse du polymère réticulé polyimine à partir de téréphtaldéhyde, de diéthylènetriamine et de triéthylènetétramine. (Adapté d'après ⁵⁴)

La relaxation de contraintes de ces matériaux suit une loi d'Arrhenius. À 80°C , il faut 30 min pour relaxer 90% des contraintes alors qu'il faudrait environ 480 jours à température ambiante. Le matériau recyclé présente des propriétés mécaniques semblables à celle du matériau d'origine et seule une légère baisse du module d'Young indique que le matériau devient plus flexible après recyclage. Les auteurs attribuent ce comportement à la réaction de *métathèse* d'imines.

La résistance à l'eau de ces matériaux polyimines a également été investiguée. L'augmentation du taux d'humidité les rend plus souples. Immérgé dans de l'eau, le réseau atteint son équilibre de gonflement après 12h, il est alors souple et flexible et ne se dissout pas même après plus d'une semaine immergé à 96°C . La relaxation de contraintes à température ambiante d'un échantillon gonflé d'eau est comparable à celle d'un échantillon sec à 127.5°C , l'eau plastifiant le réseau. Il est donc possible de

remettre en forme à température ambiante le matériau polyimine gonflé dans l'eau et de retrouver un matériau dur et vitreux après évaporation de cette dernière (Figure 129). Cette voie de recyclage présente l'avantage d'être économique et respectueuse de l'environnement.

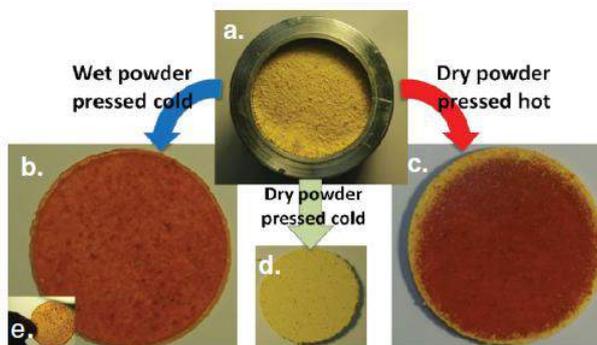


Figure 129 : (a) Poudre de polyimine dans un moule en aluminium, (b) et (e) Matériau obtenu en pressant la poudre mouillée à température ambiante pendant 24h (P=90 kPa), (c) Matériau obtenu en pressant la poudre sèche à 80°C pendant 40 min (P=90 kPa), (d) Polyimine cassant obtenu en pressant la poudre sèche pendant 96h à température ambiante (P=90 kPa) (d'après ⁵⁴)

Selon les auteurs, la relaxation du réseau sec est due à la *métathèse* des imines, et son accélération dans le réseau gonflé d'eau à des réactions plus rapides de *transimination*, rendues possibles par l'hydrolyse partielle des fonctions imines en amines. Cependant, Di Stefano et coll.⁶¹ ont montré que la *métathèse* des imines est très lente et qu'elle ne peut expliquer la relaxation relativement rapide observée pour ces matériaux secs à 80°C (30min). Il est donc plus vraisemblable que la condensation en imine ne soit pas totale et que des amines résiduelles catalysent la réaction d'échange. Comme il a été montré précédemment (cf 1.3), en présence d'eau, le nombre d'amines augmente, la réaction d'échange s'accélère.

Dernièrement, Chao et al.¹³⁵ ont synthétisé, en solvants organiques de polarité différente et en masse, un réseau polyimine PEG par condensation d'un PEG téléchélique fonctionnalisé propylamine et d'un tri-aldéhyde aromatique (1,3,5 triformylbenzène). Les fonctions amines et aldéhydes sont introduites dans les mêmes proportions molaires ([amine] = [aldéhyde] = 0.37 M) (Figure 130). Les gels (réseaux gonflés de solvant) sont malléables et auto-cicatrisants, 30 minutes suffisent au matériau auto-cicatrisé pour retrouver ses propriétés mécaniques initiales (Figure 130 (c)). De plus leur malléabilité est gouvernée par la polarité du solvant qu'ils contiennent : plus le solvant est polaire (acétonitrile > DMF > toluène), plus le gel obtenu est malléable et relâche rapidement les contraintes (Figure 130 (b)). Cette différence s'explique par la cinétique d'échange des liens imines plus rapide en solvants polaires. En revanche, les réseaux obtenus en masse ne sont pas auto-cicatrisants mais auto-réparants : ces derniers sont semi-cristallins et leur température de fusion étant de 40°C, à température ambiante, les chaînes ne sont pas suffisamment mobiles pour permettre les échanges. Ils peuvent être réparés soit en chauffant à 50°C (Figure 130 (d1)), soit en plastifiant l'interface par ajout de solvants organiques comme l'acétonitrile (Figure 130 (d2)). Néanmoins, lorsque ces réseaux sont immergés dans l'eau distillée à température ambiante, ils se dégradent en 4 h (Figure 130 (e)). La cinétique d'échange de ces gels est très rapide, des amines résiduelles catalysent la *métathèse* des imines (Figure 130 (a)). L'eau issue de la condensation de l'amine et de l'aldéhyde n'étant pas éliminée, elle catalyse également

l'échange mais son influence est moindre et dépend de sa miscibilité avec le solvant qui augmente avec la polarité de ce dernier.

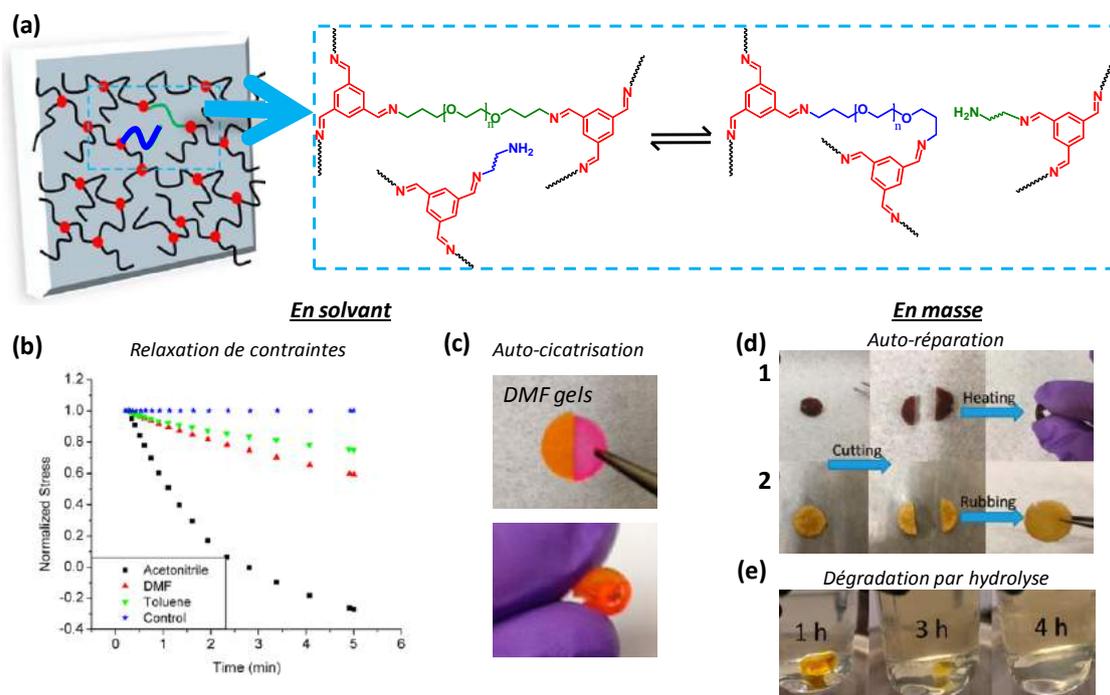


Figure 130 : Réseaux polyimines PEG obtenus dans des solvants de différentes polarités ou en masse. (a) *Transimination*. (b) La polarité des solvants influence la cinétique de relaxation de contraintes et par conséquent la cinétique d'échange. (c) Auto-cicatrisation de gels gonflés au DMF : une moitié contient de la fluorescéine (jaune) et l'autre de la rhodamine B (rose). Après un jour, le gel cicatrisé peut être courbé sans casser. (d) Auto-réparation du réseau obtenu en masse soit (1) en chauffant à 50°C soit (2) en plastifiant l'interface par ajout d'acétonitrile à température ambiante. (e) Le réseau immergé dans l'eau distillée se dissout en 4 h.

1.5. Avantages de la chimie des imines

Les *vitrimères* de première génération¹ requièrent des températures de remise en forme relativement élevées (~ 150°C - 180°C) ainsi que l'utilisation de catalyseurs. Ces derniers complexifient le système, augmentent le coût de production de ces matériaux et peuvent s'altérer, ce qui en limite la durée de vie.

La chimie réversible des imines est une réponse à certaines de ces limitations : la formation de la liaison imine et les réactions d'échange l'impliquant peuvent se faire dans des conditions douces à des températures modérées et sans avoir recours à un catalyseur selon la nature des réactifs. L'incorporation de fonctions imines au sein d'élastomères siloxanes permettrait donc de les former et de les remettre en forme par réaction d'échange dans des conditions douces et sans catalyse, acide ou basique, qui conduit à des réseaux *vivants non vitrimères* (cf Partie 1). D'autre part, la fonction imine peut être totalement dissociée dans certaines conditions, par hydrolyse ou par ajout de molécules compétitrices (excès d'amines par exemple). Il deviendrait alors possible de recycler complètement de tels élastomères siloxanes.

2. Synthèse d'élastomères siloxanes à liens échangeables imines

Dans cette partie, la stratégie de synthèse d'élastomères siloxanes à liens dynamiques imines est présentée. Après avoir choisi les réactifs, polymère et réticulant, les différents systèmes envisagés et leur réalisation sont décrits.

2.1. Choix des réactifs

2.1.1. Le copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane

Pour obtenir un élastomère siloxane présentant de bonnes propriétés mécaniques, à savoir un bon module d'Young ainsi que de bonnes élongation et contrainte à la rupture, il est nécessaire que les chaînes au sein du réseau formé soient enchevêtrées. En effet, si la masse entre points de réticulation est inférieure à la masse critique d'apparition des enchevêtrements M_c , le réseau est tendu et l'élastomère très peu élastique et fragile.

La Figure 131 rassemble différentes études sur l'évolution de la viscosité en masse de poly(diméthylsiloxanes) linéaires en fonction de leur masse moléculaire moyenne en poids, M_w .^{136,137,138,139,140,141,142,143,144}

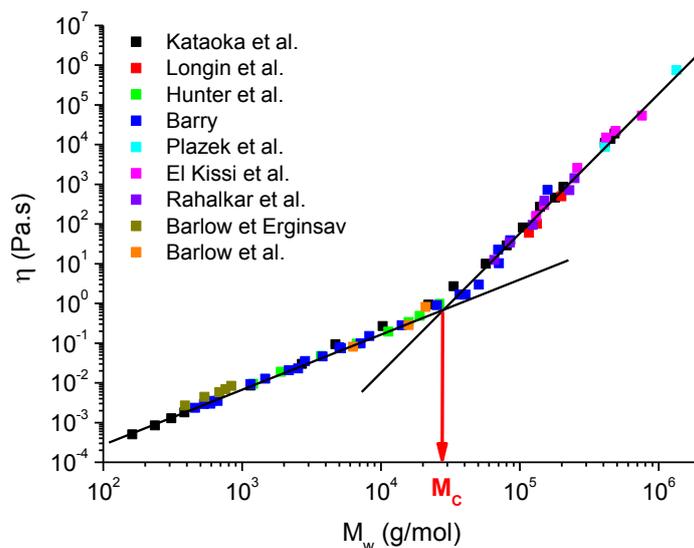


Figure 131 : Variation de la viscosité en masse et à 25°C de poly(diméthylsiloxanes) linéaires en fonction de leur masse moléculaire moyenne en poids (M_w , g/mol) (Compilation d'études).

La viscosité varie avec la masse moléculaire moyenne en poids selon une loi de puissance dont l'exposant change de façon abrupte au passage de la masse critique d'apparition des enchevêtrements, M_c qui vaut environ 29 000 g/mol. Pour $M < M_c$, la pente est d'environ 1.4 et pour $M > M_c$, elle est de 3.6, les valeurs prédites par la théorie de reptation de Doi-Edwards étant respectivement 1 et 3.4.¹⁴⁵ La masse entre points d'enchevêtrements, M_e , correspond à la moitié de la masse critique d'apparition des enchevêtrements, M_c ,¹⁴⁶ soit environ 14 500 g/mol pour les poly(diméthylsiloxanes).

Parmi les copolymères (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane disponibles commercialement (cf. chapitre 1, fournisseur Gelest), seule la référence **AMS 163** présente une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à M_c avec $M_w \sim 50\,000$ g/mol et 6-7 mol% d'unités 3-aminopropylméthylsiloxane. Ce copolymère, représenté en Figure 132, sera utilisé soit sous sa forme amine (désigné *polyamine*) soit sous forme imine (désigné *polyimine*). La fonctionnalisation imine est décrite dans le paragraphe 2.3.1.

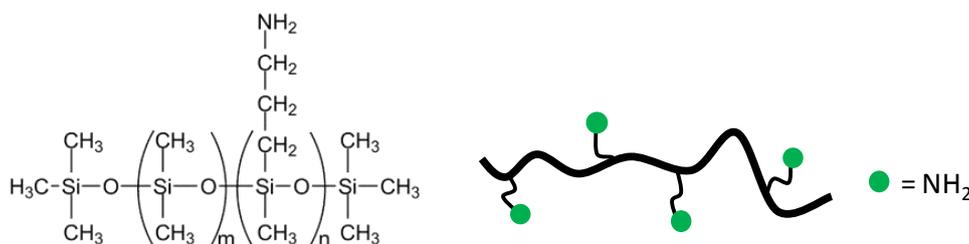


Figure 132 : Structure chimique et représentation schématique du copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane AMS 163

2.1.2. Le réticulant

Comme nous l'avons mentionné, les imines issues d'aldéhydes aromatiques sont les plus stables et peuvent se former quantitativement à plus basse température. Il est donc impératif de privilégier les dialdéhydes aromatiques pour former un réseau dans des conditions douces et sans catalyseur. Le téréphtaldéhyde, disponible commercialement et bon marché, a déjà été utilisé pour la synthèse de réseaux polyimines.⁵⁴ Ce réticulant, présenté Figure 133, sera utilisé soit sous sa forme *dialdéhyde*, soit sous sa forme *diimine*. Sa fonctionnalisation en *diimine* est décrite dans le paragraphe 2.3.2.

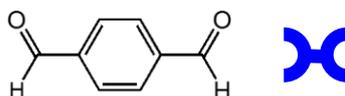


Figure 133 : Structure chimique et représentation schématique du téréphtaldéhyde

2.2. Les différents systèmes envisagés pour la formation des réseaux imines

Les réseaux polyimines peuvent être formés classiquement par la *condensation* du copolymère *polyamine* et du téréphtaldéhyde (Figure 134). Cependant, dans ce cas, de l'eau est générée lors de la formation du réseau, qui dans certaines conditions, peut conduire à l'hydrolyse des fonctions imines et donc à la dissociation de ce dernier.

Pour palier ce problème, il est alors envisageable de former le réseau en s'appuyant sur les deux réactions d'échange des imines : la *transimination*, rapide, qui se produit entre une amine et une imine (Figure 135), et la *métathèse*, lente, qui se produit entre deux imines (Figure 136). Une quatrième voie, faisant intervenir la réaction d'échange entre une imine et un aldéhyde aromatique, est également envisagée (Figure 137).

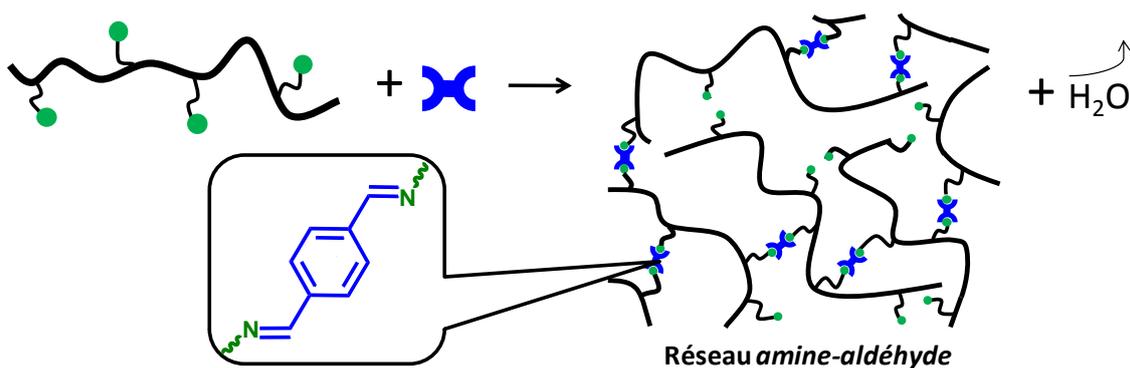


Figure 134 : Schéma de la formation du réseau siloxane *amine-aldéhyde* par condensation du copolymère *polyamine* et du téréphtaldéhyde. L'eau formée doit être éliminée.

La formation du réseau par *transimination* permet de s'affranchir de la présence d'eau mais libère des amines dans le réseau.

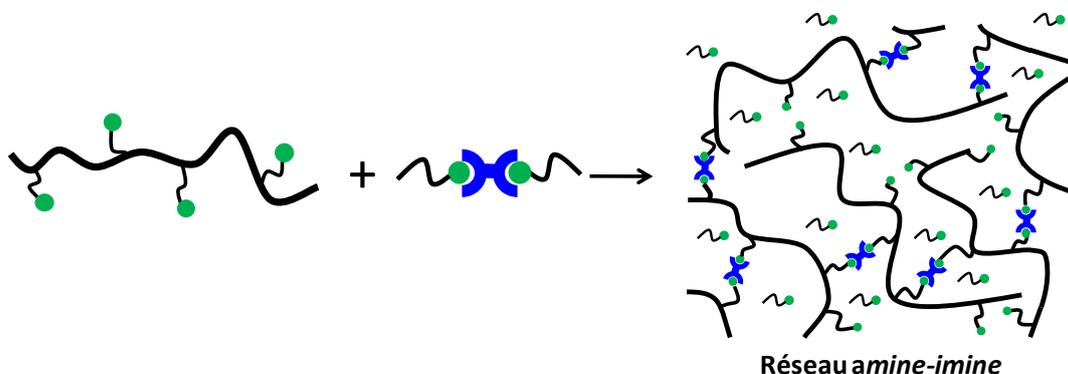


Figure 135 : Schéma de la formation du réseau siloxane *amine-imine* par *transimination* du copolymère *polyamine* et d'une *diimine* aromatique. Des amines sont libérées dans le réseau.

La formation du réseau par *métathèse* entre fonctions imines du copolymère *polyimine* et du réticulant *diimine* conduit à la libération conjointe d'amines et de benzaldéhyde, pouvant réagir entre eux pour former des imines.

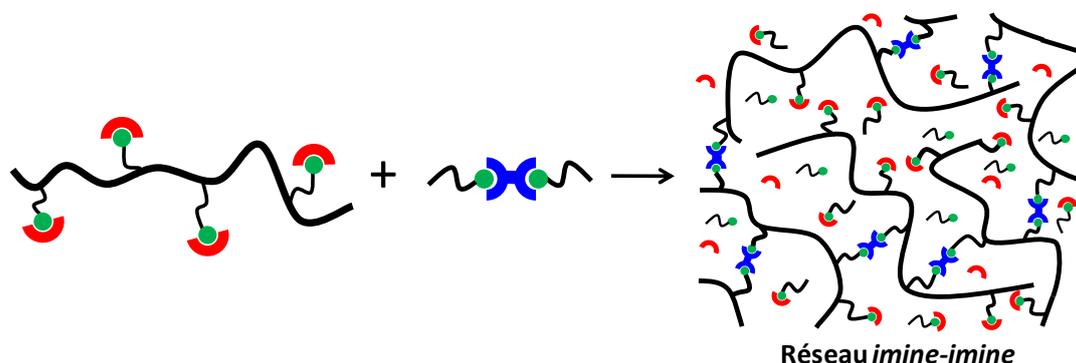


Figure 136 : Schéma de la formation du réseau siloxane *imine-imine* par *métathèse* des fonctions imines du copolymère *polyimine* et du réticulant *diimine*. Des amines et du benzaldéhyde sont libérés dans le réseau.

Enfin, la formation du réseau par échange entre les fonctions imines du *polyimine* et le téréphtaldéhyde conduit à la libération de benzaldéhyde, piégé au sein du réseau formé.^{4,5}

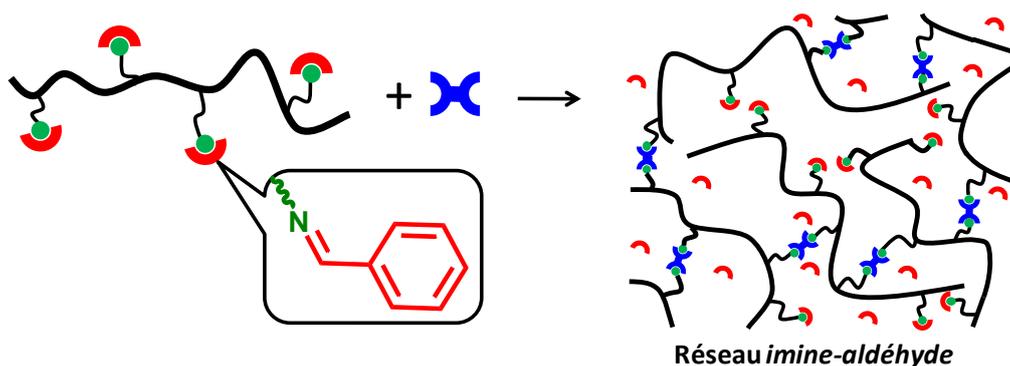


Figure 137 : Schéma de la formation du réseau siloxane *imine-aldéhyde* par réaction d'échange entre le copolymère *polyimine* et le tétréptaldéhyde. Du benzaldéhyde est libéré dans le réseau.

2.3. Synthèse et caractérisation du copolymère *polyimine* et du réticulant *diimine*

Hormis la condensation, la formation des réseaux fait appel à des réactifs imines. Nous avons donc synthétisé le copolymère *polyimine* par condensation du copolymère *polyamine* **AMS 163** avec du benzaldéhyde et le réticulant *diimine* par condensation du tétréptaldéhyde avec de l'octylamine.

2.3.1. Fonctionnalisation du copolymère *polyamine* en *polyimine*

La fonctionnalisation du copolymère *polyamine* **AMS 163** en *polyimine* a été réalisée avec le benzaldéhyde dans le THF et sur sulfate de magnésium afin de piéger l'eau formée au cours de la condensation. Pour assurer une conversion totale, le benzaldéhyde est ajouté en léger excès par rapport aux fonctions 3-aminopropyles (1.05-1.1 éq.). Après agitation à température ambiante pendant 16h, le sulfate de magnésium est éliminé par centrifugation et le solvant évaporé sous pression réduite. Le copolymère *polyimine* est un liquide visqueux transparent, légèrement jaune pâle, noté **AMS 163Benz** (Figure 138). Le protocole détaillé de cette fonctionnalisation se trouve dans la partie expérimentale.

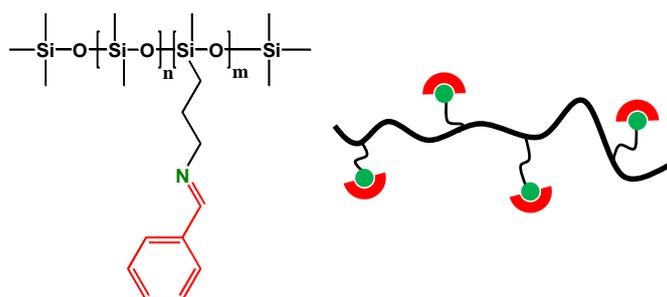


Figure 138 : Formule développée et représentation schématique du copolymère *polyimine* **AMS 163Benz** (benzylidènepropylamineméthylsiloxane)-diméthylsiloxane

L'analyse du spectre RMN ^1H dans CDCl_3 du copolymère *polyimine* **AMS 163Benz** montre que la fonctionnalisation est totale, avec un léger excès de benzaldéhyde (Figure 139). En effet, le signal des protons méthylènes **a** en α de la fonction amine à 2.6 ppm est déplacé à 3.6 ppm quand l'imine est formée. Le signal résiduel à 2.6 ppm observé sur le spectre du *polyimine* **AMS 163Benz** correspond à

une impureté initialement présente dans la *polyamine AMS 163*. En s'appuyant sur l'intégration des différents signaux, nous pouvons déduire que le copolymère *polyimine AMS 163Benz* contient 5.7 mol% d'unités benzylidènepropylamineméthylsiloxanes, soit 37.2 fonctions imines par chaîne polysiloxane.

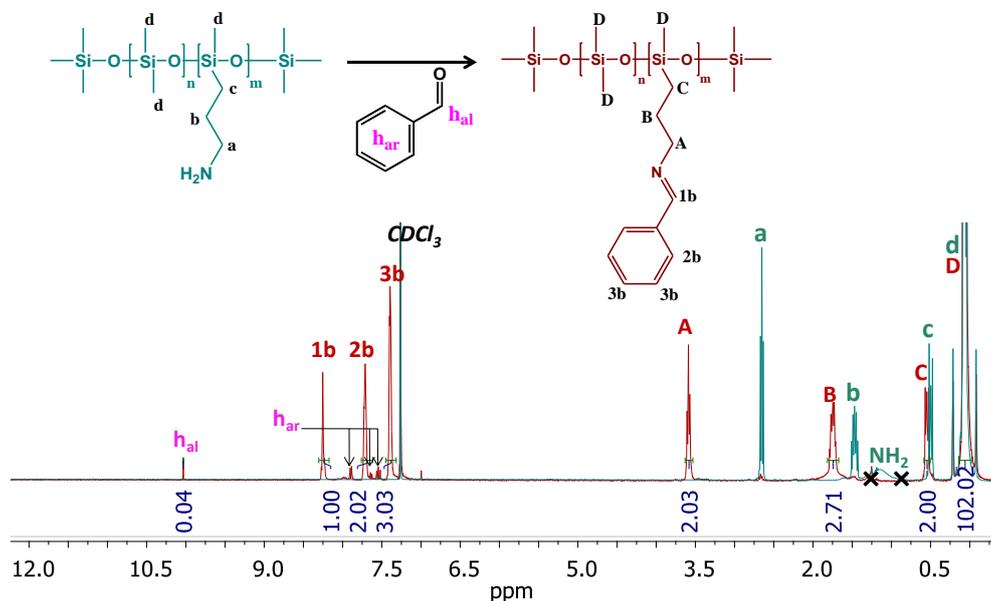


Figure 139 : Spectres RMN ^1H du copolymère *polyamine AMS 163* initial (en bleu) et après sa fonctionnalisation en *polyimine AMS 163Benz* (en rouge) (X : impureté présente dans AMS163), (CDCl_3).

La quantification des fonctions imines peut également être faite par spectroscopies UV-visible et IR. Des calibrations d'une imine aromatique modèle, la benzylidèneoctylamine, ont été réalisées par spectroscopie UV-visible dans le THF CHROMASOLV® anhydre et par spectroscopie IR dans le chloroforme anhydre (cf partie expérimentale pour le protocole détaillé).

En spectroscopie UV-visible, l'imine benzylidèneoctylamine présente trois bandes d'absorption (Figure 140 (a)). La première à 245 nm ($\epsilon \sim 17630 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspond à la transition $\pi\text{-}\pi^*$ du système aromatique, la seconde à 277 nm ($\epsilon \sim 1150 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et la troisième à 287 nm ($\epsilon \sim 810 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) correspondent à des transitions $n\text{-}\pi^*$ de la liaison imine $\text{C}=\text{N}$. À partir de la courbe d'étalonnage (Figure 140 (b)) et de la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon l C$, il est possible de connaître la concentration en fonction imine, estimée pour **AMS 163Benz** à 37.6 fonctions imines par chaîne polysiloxane.

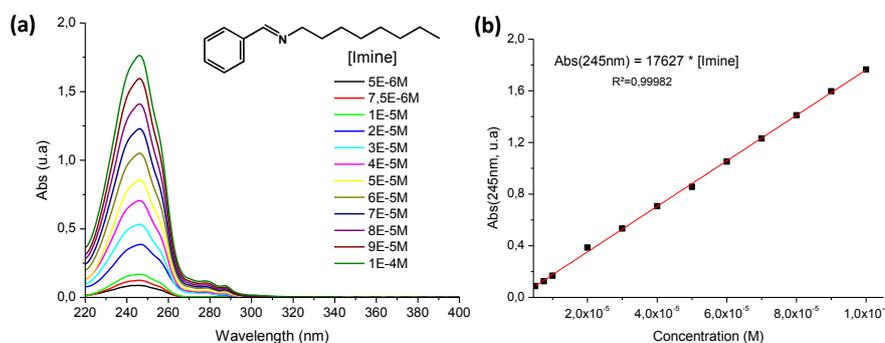


Figure 140 : (a) Spectres d'absorption UV-visible de l'imine benzylidèneoctylamine pour différentes concentrations dans le THF CHROMASOLV® anhydre. (b) Courbe d'étalonnage pour la bande à 245 nm ($\pi\text{-}\pi^*$, $\epsilon \sim 17630 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

En spectroscopie IR, la bande de vibration caractéristique de la liaison imine C=N est à 1645 cm^{-1} (Figure 141 (a)). Comme pour la spectroscopie UV-visible, l'intensité des bandes est proportionnelle à la « concentration en vibreurs », et une courbe d'étalonnage peut être tracée (Figure 141 (b)). À partir de cette courbe, on estime à 37.9 le nombre de fonctions imines par chaîne de copolymère *polyimine AMS 163Benz*.

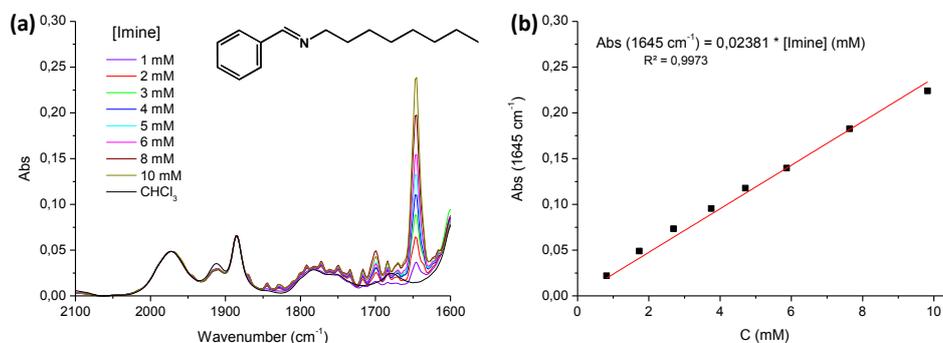


Figure 141 : (a) Spectres IR de l'imine benzylidénoctylamine pour différentes concentrations dans le chloroforme anhydre. (b) Courbe d'étalonnage de l'imine relative à la bande à 1645 cm^{-1}

2.3.2. Synthèse du réticulant diimine, la téréphtalylidène-dioctylamine

La synthèse du réticulant *diimine* a été réalisée dans le THF CHROMASOLV® par condensation du téréphtaldéhyde et de l'octylamine sur sulfate de magnésium pour capter l'eau formée au cours de la réaction. Un léger excès d'octylamine par rapport aux fonctions aldéhydes du téréphtaldéhyde a été utilisé (2.05 éq.). Après 16h sous agitation à température ambiante, le sulfate de magnésium est filtré et le solvant évaporé sous pression réduite. Le réticulant *diimine* obtenu est un solide cristallin jaune pâle (Figure 142). Le protocole détaillé de synthèse se trouve en partie expérimentale.

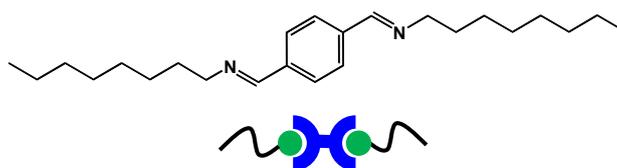


Figure 142 : Formule développée et représentation schématique du réticulant *diimine* téréphtalylidène-dioctylamine

L'analyse du spectre RMN ^1H dans CDCl_3 montre que la fonctionnalisation est totale, le signal des protons méthylènes **c** en α de la fonction amine à 2.6 ppm étant totalement déplacé à 3.62 ppm quand l'imine est formée.

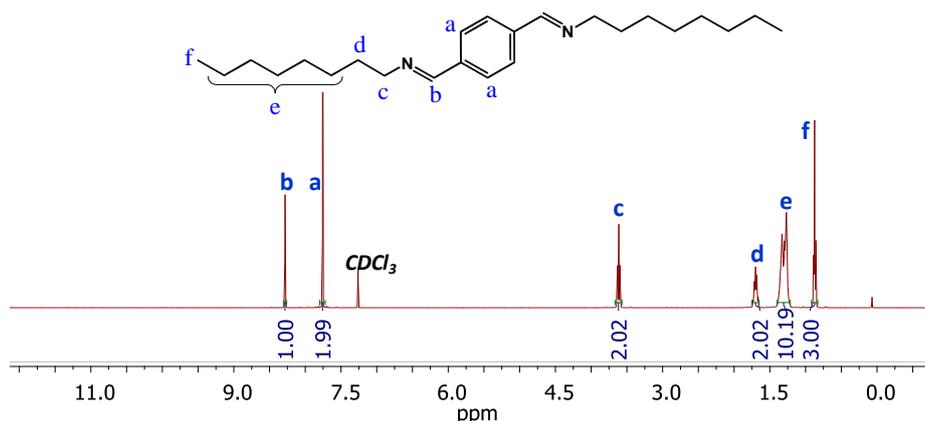


Figure 143 : Spectre RMN ^1H de la diimine téréphthalylidène-dioctylamine, (CDCl_3).

2.4. Synthèse des réseaux siloxanes contenant des liens imines

Les différents réseaux ont été synthétisés selon le protocole général de la Figure 144 (le protocole détaillé pour chaque réseau est donné en partie expérimentale).

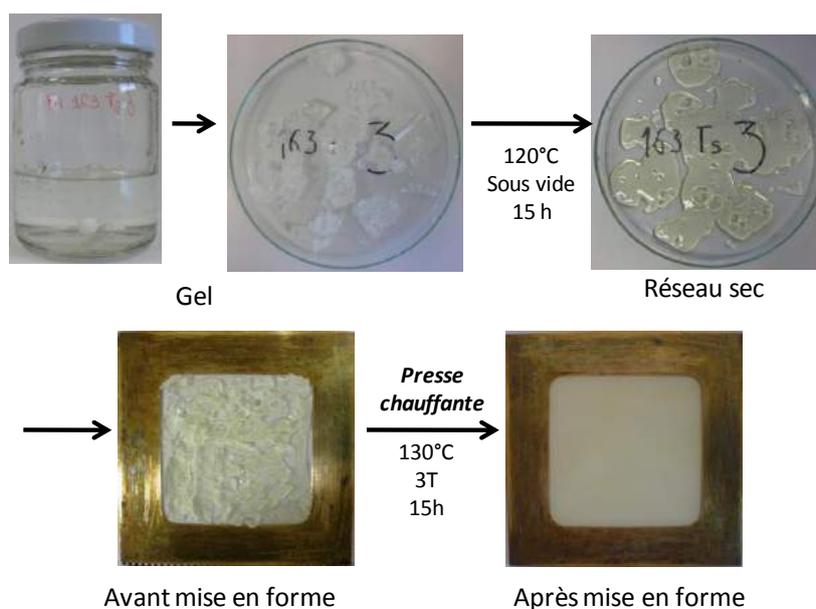


Figure 144 : Protocole de formation et de mise en forme des réseaux siloxanes contenant des fonctions imines

Le copolymère siloxane, *polyamine* ou *polyimine* est dilué avec le THF pour diminuer sa viscosité. Une solution de réticulant dans le THF est ensuite ajoutée à la solution de copolymère sous agitation. Après gélification (moins de deux heures), le solvant est éliminé sous vide à 120°C pendant une nuit, de même que l'eau formée par la réaction de *condensation* dans le cas du réseau *amine-aldéhyde*. Le matériau sec est coupé en morceaux et remis en forme à 130°C sous presse (3-4T) pendant 1h.

Deux taux de réticulation ont été testés pour chaque voie de formation : 3 et 5 réticulants difonctionnels (soit 6 et 10 fonctions réactives) par chaîne de copolymère siloxane. Pour la voie de *condensation polyamine + téréphthalaldéhyde*, réseaux *amine-aldéhyde*, un matériau plus réticulé à 10 réticulants par chaîne polysiloxane a également été synthétisé.

Les réseaux obtenus, rassemblés dans le Tableau 15, sont désignés de la manière suivante :

Copolymère utilisé – Réticulant – Nombre de réticulants par chaîne polysiloxane

Le copolymère *polyamine* commercial **AMS 163** est noté **163**, le copolymère *polyimine* fonctionnalisé par le benzaldéhyde **AMS 163Benz** est noté **163Benz**. Les réticulants utilisés sont le téréphtaldéhyde, noté **T** ou la *diimine* associée, notée **DiI**.

Ainsi, la dénomination **163 T 3** signifie que le réseau a été obtenu en mélangeant le copolymère *polyamine* **AMS 163** avec **3** équivalents de téréphtaldéhyde **T** par chaîne polysiloxane.

Tableau 15 : Nomenclature des réseaux siloxanes contenant des liens imines

Réseaux	Nombre de réticulants par chaîne polysiloxane		
	3	5	10
<i>Amine-Aldéhyde (condensation)</i>	163 T 3	163 T 5	163 T 10
<i>Amine-Imine (transimination)</i>	163 DiI 3	163 DiI 5	
<i>Imine-Aldéhyde (échange imine-aldéhyde)</i>	163Benz T 3	163Benz T 5	
<i>Imine-Imine (métathèse)</i>	163Benz DiI 3	163Benz DiI 5	

Les propriétés mécaniques et *vitrimères* des réseaux sont ensuite étudiées et comparées en fonction de la chimie de leur formation et de leur taux de réticulation.

3. Caractérisation des différents réseaux siloxanes imines

3.1. Du liquide au solide

Afin de caractériser les différents réseaux siloxanes, des expériences de balayage en fréquence en cisaillement ont été réalisées à différentes températures. La température étant constante pendant toute la durée de l'expérience le matériau est sondé à l'équilibre thermodynamique. Une superposition temps-température a ensuite été réalisée afin d'obtenir une courbe maîtresse couvrant une gamme de fréquences plus large.¹⁴⁷ La température de référence choisie est 40°C. Le coefficient de translation thermique a_T ne dépend que de la température T et de la température de référence. Le coefficient de translation vertical b_T tient compte de la variation de volume de l'échantillon avec la température.

3.1.1. Réseau amine-aldéhyde **163 T 5** obtenu par condensation

Les résultats de rhéologie obtenus pour l'échantillon **163 T 5** formé par *condensation* du copolymère *polyamine* **AMS 163** avec **5** équivalents de téréphtaldéhyde **T** sont donnés Figure 145.

Les températures de travail sont largement au-dessus de la température de transition vitreuse des échantillons ($T_g \sim -123^\circ\text{C}$ pour les PDMS), et la variation du coefficient de translation thermique a_T suit une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation d'environ 26 kJ/mol pour le copolymère *polyamine* **AMS 163** et d'environ 40 kJ/mol pour le réseau **163 T 5** : $a_T = A * \exp(\frac{E_a}{RT})$

Macroscopiquement, le copolymère *polyamine* **AMS 163** est un liquide transparent faiblement visqueux. Son comportement rhéologique est celui d'un liquide visqueux : sur toute la gamme de fréquences étudiée, son module de perte G'' est supérieur à son module élastique G' , trop faible pour être mesuré, et la pente est proche de 1 ($G'' \sim \omega^1$).^{148,145}

L'échantillon **163 T 5** est un matériau solide souple, jaune très pâle et transparent. Aux fréquences les plus élevées, c'est-à-dire aux temps les plus courts, son module élastique G' est supérieur à son module de perte G'' et atteint un plateau. Ce plateau est généralement observé pour des réseaux réticulés, soit chimiquement de manière non réversible soit physiquement de manière réversible, et pour des longues chaînes enchevêtrées dans un fondu de polymère.¹⁴⁹ D'après le profil du module de perte G'' du copolymère *polyamine* **AMS 163**, la longueur des chaînes n'est pas suffisante pour créer par enchevêtrements un réseau physiquement fort. La présence d'un plateau pour le matériau **163 T 5** indique donc qu'il s'agit d'un réseau qui percole dans tout l'échantillon, ce dernier étant formé par des liaisons imines.

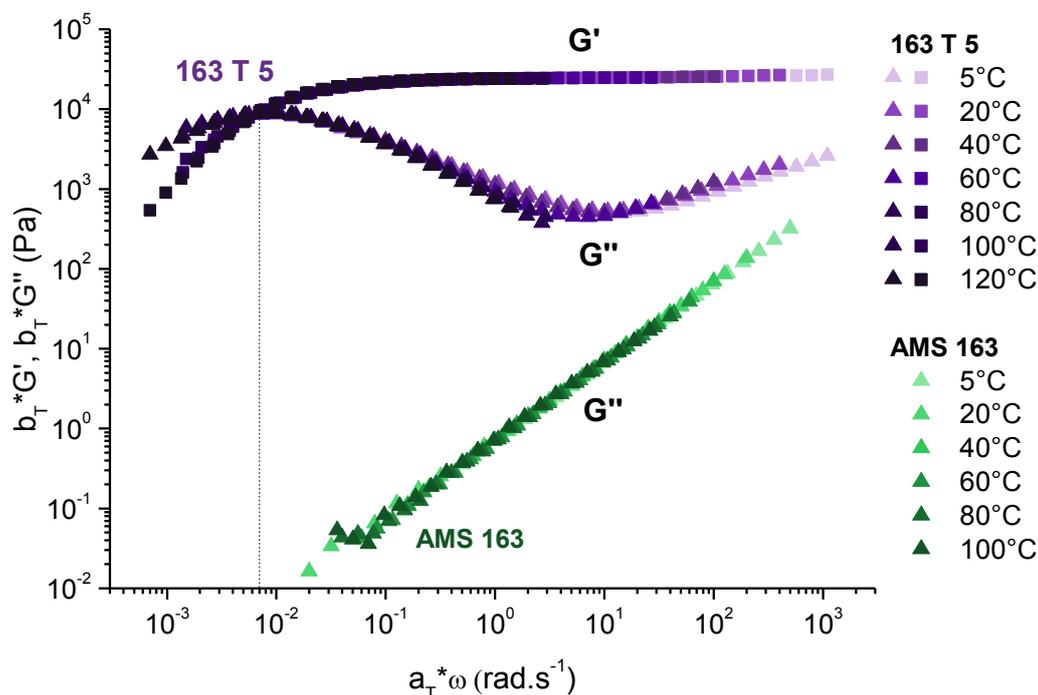


Figure 145 : Superposition temps-température pour le copolymère *polyamine* **AMS 163** et le réseau **163 T 5**.
 $G' \blacksquare, G'' \blacktriangle$ ($T_{\text{réf}} = 40^\circ\text{C}$)

À basse fréquence, les deux courbes $b_T \cdot G'$ et $b_T \cdot G'' = f(a_T \cdot \omega)$ du réseau **163 T 5** se croisent, ce qui est caractéristique du phénomène de relaxation terminale par reptation d'un matériau viscoélastique. Ce comportement est dû aux réarrangements des liaisons dynamiques imines. En effet, pour des sollicitations plus rapides que le temps de vie des liaisons, le matériau se comporte comme un solide

élastique tandis qu'il se comporte comme un liquide viscoélastique pour des sollicitations plus lentes que le temps d'échange entre liaisons. Pour la température de référence (40°C), le temps de relaxation le plus long, pour lequel le module élastique G' est égal au module de perte G'' , vaut environ 900 s ($\omega = 7 \cdot 10^{-3} \text{ rad.s}^{-1}$).

3.1.2. Réseau imine-aldéhyde **163Benz T 5** obtenu par transimination

Les résultats de rhéologie obtenus pour l'échantillon **163Benz T 5** formé par *transimination* entre le copolymère *polyimine* **AMS 163Benz** et **5** équivalents de téréphtaldéhyde **T** sont donnés Figure 146.

Le copolymère *polyimine* **AMS 163Benz** est un liquide visqueux transparent, légèrement jaune pâle. L'étude rhéologique montre qu'il est beaucoup plus visqueux que le copolymère *polyamine* **AMS 163** : à 25°C, $\eta_{\text{polyimine}} = 120 \text{ Pa.s}$ alors que $\eta_{\text{polyamine}} = 0.86 \text{ Pa.s}$. Cette différence de viscosité peut s'expliquer par des interactions faibles de type empilement π entre les groupes benzylidènepropylamine pendants, conduisant à une éventuelle séparation de phase avec le squelette polysiloxane.

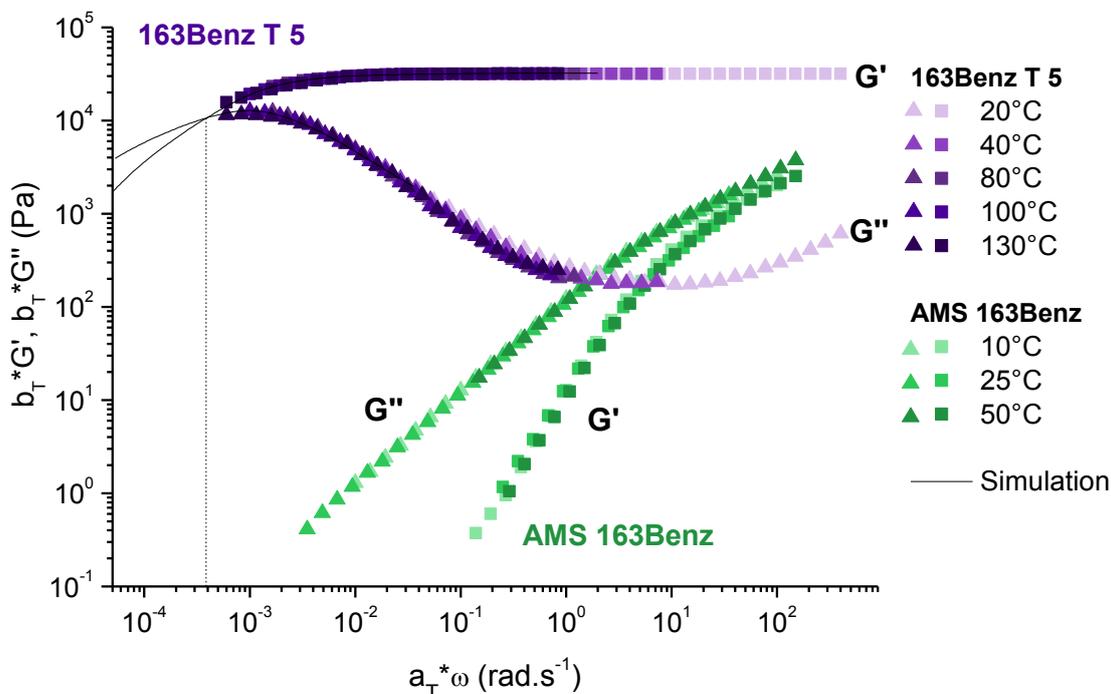


Figure 146 : Superposition temps-température pour le copolymère *polyimine* **AMS 163Benz** ($T_{\text{réf}}=25^\circ\text{C}$) et le réseau **163Benz T 5** ($T_{\text{réf}}=40^\circ\text{C}$). $G' \blacksquare$, $G'' \blacktriangle$

Dans la gamme de fréquences étudiée, le module de perte G'' du *polyimine* **AMS 163Benz** est supérieur à son module élastique G' . Aux basses fréquences, nous retrouvons le régime terminal caractéristique d'un liquide visqueux avec $G'' \sim \omega^1$ et $G' \sim \omega^2$. Aux plus hautes fréquences, les modules G' et G'' suivent la même dépendance avec la fréquence angulaire ($G' \sim G'' \sim \omega^{0.6}$), mais sans atteindre de plateau caoutchoutique. Aux temps courts (domaine des hautes fréquences), les enchevêtrements ne sont pas ressentis et les segments entre deux enchevêtrements relaxent suivant une dynamique de Rouse avec un temps de relaxation le plus long, τ_R valant 0.25 s ($\omega_R \sim 25 \text{ rad/s}$). En appliquant la relation $\tau_R = \tau_0 \times M^2$, avec τ_0 le temps de relaxation de l'unité statistique pris à $\tau_0 \sim 10^{-10} \text{ s}$,¹⁴⁸ nous

retrouvons $M \sim 50\,130$ g/mol, ce qui est en accord avec la masse moléculaire moyenne en poids du copolymère *polyamine* commercial (50 000 g/mol). Les chaînes *polyimines* ne sont donc pas ou très peu enchevêtrées. L'existence d'un régime de Rouse aux hautes fréquences pour le copolymère *polyimine AMS 163Benz* indique qu'il y a plus de frictions moléculaires au sein du *polyimine* qu'au sein du copolymère *polyamine AMS 163*. Ce résultat conforte l'hypothèse de l'existence d'interactions faibles de type empilement π entre les cycles aromatiques pendants, à l'origine de la plus grande viscosité du copolymère *polyimine AMS 163Benz*.

L'échantillon **163Benz T 5** est un matériau solide souple, jaune pâle et transparent, et son comportement rhéologique est similaire à celui du réseau **163 T 5**. Aux hautes fréquences, son module élastique G' est supérieur à son module de perte G'' et présente un plateau caoutchoutique, caractéristique du comportement d'un solide élastique. Cependant, dans la gamme de fréquences étudiée, les deux modules ne se croisent pas. Une simulation, reposant sur le modèle de Maxwell, a été réalisée avec le logiciel *Reptate* pour accéder à des fréquences plus basses. La simulation, parfaitement superposée aux données expérimentales, permet de déterminer le temps de relaxation le plus long qui vaut environ 15 700 s soit $4h20$ ($\omega = 4 \cdot 10^{-4}$ rad.s⁻¹).

3.1.3. Comparaison des réseaux **163 T 5** et **163Benz T 5**

Pour les deux réseaux, une superposition temps-température a pu être construite avec succès. Les processus de relaxation ne dépendent donc que de la température et sont de même nature.¹⁴⁷

Les théories sur l'élasticité caoutchoutique¹⁵⁰ prévoient que le module d'équilibre G_e mesuré au plateau caoutchoutique pour des réseaux réticulés dépende du taux de réticulation ν selon l'équation :

$$(1) \quad G_e \sim 3 \nu k T$$

avec k la constante de Boltzmann et T la température.

L'équation (1) peut être ré-écrite en faisant apparaître M_j la masse entre deux points de réticulation et ρ la masse volumique du polymère :

$$(2) \quad G_e \sim 3 \frac{\rho RT}{M_j}$$

En prenant les valeurs expérimentales du module au plateau G_e et la masse volumique des chaînes polysiloxanes à 0.97 g/cm³, on peut estimer le taux de réticulation ν et la masse entre deux points de réticulation M_j pour les deux réseaux :

Réseaux	$G_{e,exp}$ (Pa)	ν (mmol/L)	M_j (g/mol)
163 T 5	25 000	10.1	32 000
163Benz T 5	31 800	13.2	25 200

Les masses entre points de réticulations M_j sont supérieures à celles attendues théoriquement. En effet, les chaînes de copolymère ayant une masse d'environ 50 000 g/mol avec 37 unités réactives, on peut estimer à environ 1 390 g/mol la masse entre deux fonctions réactives. Le réticulant n'étant introduit qu'à hauteur de 5 équivalents par chaîne polysiloxane, la masse entre deux points de réticulation serait alors d'environ 12 500 g/mol. Cette différence entre valeurs théorique et

expérimentale peut s'expliquer par le fait que certaines molécules de réticulant réagissent avec deux fonctions amines ou imines de la même chaîne siloxane, formant ainsi des boucles.

L'existence d'un plateau caoutchoutique confirme la formation des réseaux **163 T 5** et **163Benz T 5**. Leur comportement de liquide visqueux aux basses fréquences est dû aux échanges entre liaisons dynamiques imines. Le temps de relaxation terminal, mesuré à l'intersection des deux courbes G' et G'' , étant corrélé au temps de demi-vie de la liaison imine,^{149,55} on peut en conclure que les échanges dans le réseau *imine-aldéhyde* sont plus lents que ceux du réseau *amine-aldéhyde* (4h20 pour **163Benz T 5** vs 15 min pour **163 T 5**). En effet, dans le premier réseau, les échanges ne sont possibles, a priori, que par *métathèse* entre imines (Figure 147 (b)) tandis que dans le second réseau, les échanges se font par *transimination* (Figure 147 (a)), réaction beaucoup plus rapide.

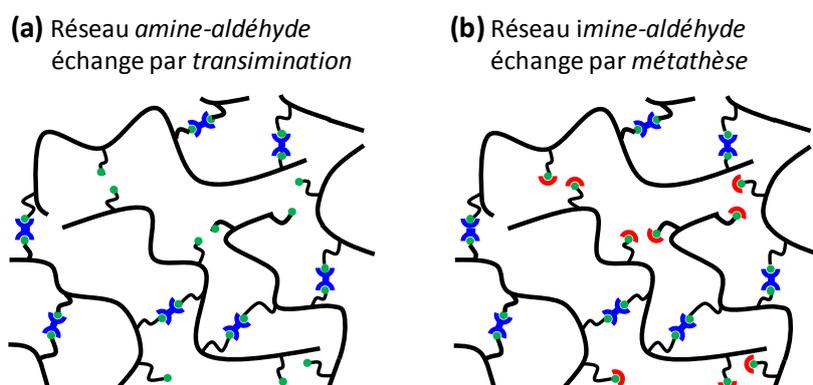


Figure 147 : Processus de réarrangement des réseaux siloxanes : (a) *transimination* dans le réseau *amine-aldéhyde*, (b) *métathèse* dans le réseau *imine-aldéhyde*

3.1. Propriétés mécaniques des réseaux siloxanes imines

Pour qu'un élastomère présente de bonnes propriétés mécaniques, à savoir une très grande élongation à la rupture ϵ_R ainsi qu'un bon module d'Young E et une bonne contrainte à la rupture σ_R , il est nécessaire que les chaînes soient enchevêtrées au sein du réseau. Les chaînes polysiloxanes de cette étude ont une masse moléculaire moyenne en poids de 50 000 g/mol, et les taux de réticulation étant de 3, 5 et 10 réticulants par chaîne polysiloxane, la masse entre points de réticulation théorique est inférieure à la masse critique d'apparition des enchevêtrements M_c de 29 000 g/mol. De fait, les réseaux formés sont peu élastiques et assez cassants. Afin de quantifier et de comparer leurs propriétés mécaniques, des expériences de traction uniaxiale ont été réalisées.

Les réseaux **163 T 3** et **163 DiI 3** étant extrêmement collants, un seul échantillon a pu être testé en traction. L'échantillon **163 T 3** ne casse pas durant l'expérience même après une déformation supérieure à 6. Pour tous les autres réseaux, trois essais ont été réalisés. La vitesse de la traverse a été fixée à 10 mm/min. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 16. La Figure 148 donne les courbes de traction obtenues pour le réseau **163Benz T 3**, les courbes des autres réseaux sont rassemblées en partie expérimentale.

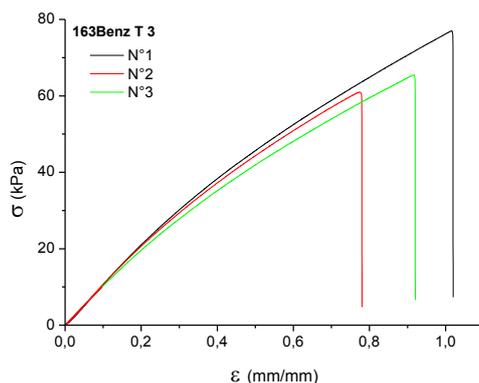

 Figure 148 : Courbes de traction obtenues pour le réseau 163Benz T 3 ($v=10$ mm/min)

Tableau 16 : Propriétés mécaniques des différents réseaux siloxanes en fonction de leur taux de réticulation

Réseaux	Taux de réticulation		
<i>Amine-Aldéhyde</i>	163 T 3	163 T 5	163 T 10
E (kPa)	7	188 ± 8	1042.5 ± 0.7
σ_R (kPa)	-	79 ± 9	220 ± 64
ϵ_R (mm/mm)	-	0.62 ± 0.08	0.24 ± 0.08
<i>Amine-Imine</i>	163 DiI 3	163 DiI 5	
E (kPa)	19	154 ± 11	
σ_R (kPa)	9	51 ± 14	
ϵ_R (mm/mm)	1.04	0.47 ± 0.18	
<i>Imine-Aldéhyde</i>	163Benz T 3	163Benz T 5	
E (kPa)	104 ± 1	344 ± 18	
σ_R (kPa)	68 ± 8	142 ± 26	
ϵ_R (mm/mm)	0.9 ± 0.1	0.54 ± 0.15	
<i>Imine-Imine</i>	163Benz DiI 3	163Benz DiI 5	
E (kPa)	67 ± 1.7	278 ± 3	
σ_R (kPa)	54 ± 11	111 ± 15	
ϵ_R (mm/mm)	2.0 ± 0.8	0.54 ± 0.08	

Pour tous les réseaux, le module d'Young E et la contrainte à la rupture σ_R augmentent avec le taux de réticulation tandis que la déformation à la rupture ϵ_R diminue.

Pour un même taux de réticulation, le module d'Young des réseaux issus du *polyimine* (réseaux *imine-aldéhyde* **163Benz T x** et réseaux *imine-imine* **163Benz DiI x**) est plus élevé que celui des réseaux issus du copolymère *polyamine* (réseaux *amine-aldéhyde* **163 T x** et réseaux *amine-imine* **163 DiI x**). Ce renforcement peut être attribué à la clusterisation des benzylidènes pendants par interactions π qui créent des points de réticulation physique dans le réseau.

De la même façon, les réseaux obtenus par échange avec le réticulant *diimine*, *amine-imine* **163 DiI x** et *imine-imine* **163Benz DiI x**, sont légèrement plus mous que leurs homologues obtenus par condensation ou échange avec le téréphtaldéhyde. En effet, lors de la formation de ces réseaux, de l'octylamine et de la N-benzylidèneoctylamine sont respectivement libérées. Compte tenu de leur point d'ébullition, ces molécules ne peuvent être éliminées complètement lors de l'étape de séchage, et plastifient le réseau. Il se peut également que toutes les molécules de *diimines* introduites ne réticulent pas les chaînes, la *diimine* pouvant n'être liée à la chaîne siloxane que par une extrémité, l'autre restant connectée à l'octylamine.

Quels que soient leur chimie et leur taux de réticulation, les propriétés mécaniques des élastomères siloxanes sont cependant insuffisantes. Il conviendrait d'augmenter la masse des chaînes de copolymères siloxanes afin que leur masse entre points de réticulation dépasse la masse critique d'apparition des enchevêtrements M_c . Cette solution sera présentée au chapitre 5. Les propriétés *vitrimères* des réseaux sont maintenant étudiées.

3.2. Tests de gonflement

La permanence des réseaux a été étudiée en réalisant des expériences de gonflement dans le THF anhydre à température ambiante. Le protocole détaillé est donné en partie expérimentale et les résultats sont rassemblés dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Expériences de gonflement sur les réseaux siloxanes réalisées dans le THF anhydre

Réseaux	Taux de réticulation		
	<i>Amine-Aldéhyde</i>	163 T 3 se solubilise après 10h	163 T 5 se solubilise après 18h
<i>Amine-Imine</i>	163 DiI 3 se solubilise après 10 h		163 DiI 5 se solubilise après 20h
<i>Imine-Aldéhyde</i> (après 24h)	163Benz T 3 Q ~ 1 538% R ~ 29.6%	163Benz T 5 Q ~ 646% R ~ 9.8%	
<i>Imine-Imine</i> (après 24h)	163Benz DiI 3 Q ~ 2 360% R ~ 32%	163Benz DiI 5 Q ~ 647% R ~ 11.2%	

Les réseaux obtenus à partir du copolymère *polyamine* **AMS 163**, soit par *condensation* avec le téréphtaldéhyde (**163 T x**) soit par *transimination* avec la *diimine* (**163 DiI x**) se dissolvent d'autant plus vite que leur taux de réticulation est faible. Dans ces réseaux, la quantité de réticulant étant toujours inférieure à celles des fonctions amines du copolymère, les réactions d'échange se font par *transimination*. L'étude rhéologique réalisée précédemment a montré que ces réactions sont rapides et qu'une molécule de réticulant peut réagir avec deux fonctions d'une même chaîne siloxane et ainsi

former une boucle. Il est donc vraisemblable qu'en solvant, le réarrangement rapide du réseau par *transimination* conduise à une dépolymérisation du réseau sous forme de micro-gels solubles dans le THF. Après évaporation du solvant, un solide se reforme au fond du flacon.

En revanche, les réseaux obtenus à partir du copolymère *polyimine* **AMS 163Benz**, soit par réaction d'échange avec le téréphtaldéhyde (**163Benz T x**) soit par *métathèse* avec la *diimine* (**163Benz DiI x**), gonflent sans se dissoudre, et ce d'autant plus qu'ils sont moins réticulés. Pour 5 réticulants par chaînes siloxanes, les deux réseaux présentent la même fraction soluble R et des taux de gonflement Q identiques. Nous avons mis en évidence par étude rhéologique que les fonctions imines pendantes sont clustérisées et que la réaction d'échange, *a priori* la *métathèse* entre imines, est très lente. Par ailleurs, les fonctions peu polaires benzylidènes étant peu solubles dans le THF, polaire, il est probable que les clusters soient peu solubilisés. La formation de boucles par réarrangement entre liaisons imines, et par conséquent la dissolution du réseau sous forme de micro-gels, sont donc limitées même sur des temps de gonflement très longs (aucune dissolution après 1 mois).

Avec 3 réticulants par chaîne siloxane, le réseau **163Benz DiI 3** présente un taux de gonflement Q et une élévation à la rupture ϵ_R plus importants que le réseau **163Benz T 3** (2 360 % vs 1 538 % pour Q et 2 vs 0.9 pour ϵ_R). Cette différence peut être due à la présence de benzylidènoctylamines libres dans le réseau, en équilibre avec les autres fonctions imines du réseau, les benzylidènepropylamines pendantes de la chaîne *polyimine* et les ponts *diimines* aromatiques (Figure 149). Ainsi, une molécule de téréphtaldéhyde pouvant être sous forme de pont *diimine* (réticulant) ou d'imine pendante (la seconde extrémité étant liée à l'octylamine), le taux de réticulation effectif est inférieur au taux de réticulation théorique. Il en résulte que les réseaux **163Benz DiI x** sont moins réticulés que leur homologues **163Benz T x**, ce que traduisent leurs modules d'Young plus faibles (Tableau 16).

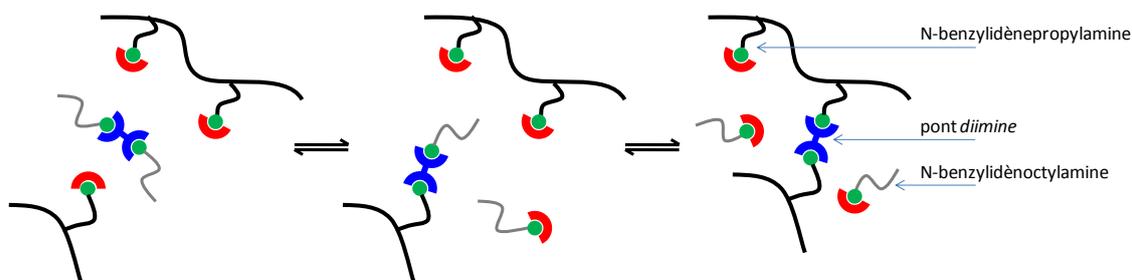


Figure 149 : Equilibre entre les fonctions benzylidènoctylamines libres, les ponts *diimines* aromatiques et les fonctions benzylidènepropylamines du *polyimine* pour les réseaux 163Benz DiI x conduisant à un taux de réticulation effectif moins important.

3.2.1. Solubilisation des réseaux amine-aldéhyde

Afin de mieux comprendre pourquoi les réseaux obtenus à partir du copolymère *polyamine* se solubilisent, des tests de gonflement ont été réalisés et suivis *in situ* par spectroscopie UV-visible dans le THF anhydre CHROMASOLV®. L'échantillon est placé au fond de la cuve de sorte que, même en gonflant il ne puisse pas être traversé par le faisceau UV-visible. On s'assure ainsi que seul le surnageant est analysé.

Les réseaux *amine-aldéhyde* **163 T x**, obtenus par *condensation*, ne peuvent produire que de l'eau (absorbée par le sulfate de magnésium pendant la synthèse) et des ponts *diimines* aromatiques (Figure 134). Les réactions d'échange sont des *transiminations* entre amines pendantes et ponts *diimines*. Le milieu étant anhydre et les fonctions amines en très large excès, on ne devrait donc pas observer de téréphtalaldéhyde libre. Ainsi, les seules espèces susceptibles d'être détectées par spectroscopie UV-visible sont le téréphtalaldéhyde et la *diimine*.

Le téréphtalaldéhyde présente trois bandes d'absorption (Figure 150 (a)). La première à 259 nm ($\epsilon \sim 21\ 800\ \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) et la deuxième à 267 nm ($\epsilon \sim 20\ 180\ \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) correspondent à des transitions $\pi-\pi^*$ alors que la troisième à 299 nm ($\epsilon \sim 2\ 080\ \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) correspond à une transition $n-\pi^*$. La courbe d'étalonnage a été établie pour la bande à 259 nm (Figure 150 (b)).

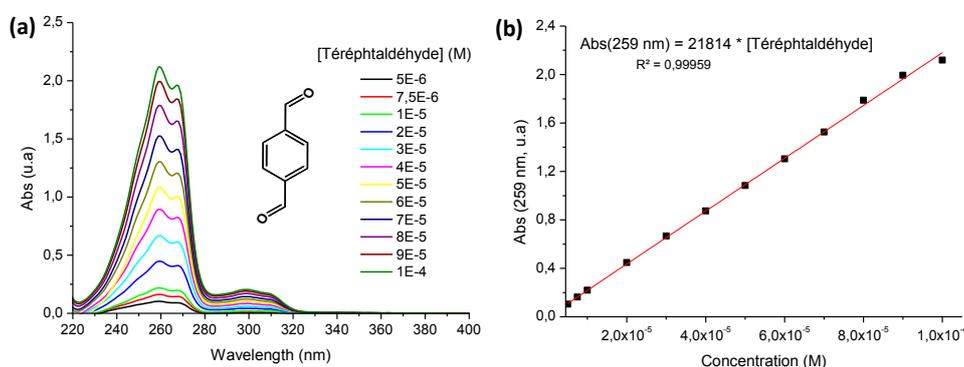


Figure 150 : (a) Spectres d'absorption UV-visible du téréphtalaldéhyde pour différentes concentrations dans le THF anhydre CHROMASOLV®. (b) Courbe d'étalonnage du téréphtalaldéhyde relative à la bande à 259 nm.

La bande d'absorption caractéristique du pont *diimine* a été identifiée sur le réticulant *diimine* à 274 nm ($\epsilon \sim 32\ 120\ \text{mol}^{-1}.\text{L}.\text{cm}^{-1}$) (Figure 151 (a)). Cette bande correspond à la transition $\pi-\pi^*$ du système aromatique. Une courbe d'étalonnage dans le THF anhydre CHROMASOLV® a également été établie (Figure 151 (b)).

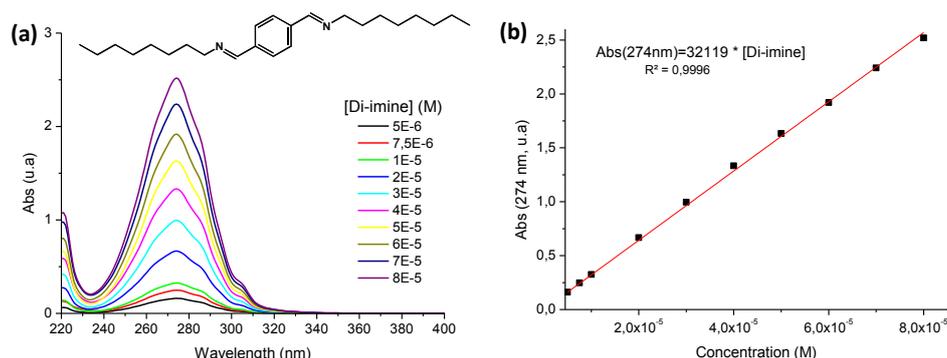


Figure 151 : (a) Spectres d'absorption UV-visible de la *diimine* pour différentes concentrations dans le THF anhydre CHROMASOLV®. (b) Courbe d'étalonnage de la *diimine* relative à la bande à 274 nm

Pour les réseaux *amine-aldéhyde* **163 T x**, quelque soit le taux de réticulation **x**, seule la bande de la *diimine* à 274 nm est observée (la forme de la bande est identique, Figure 152).

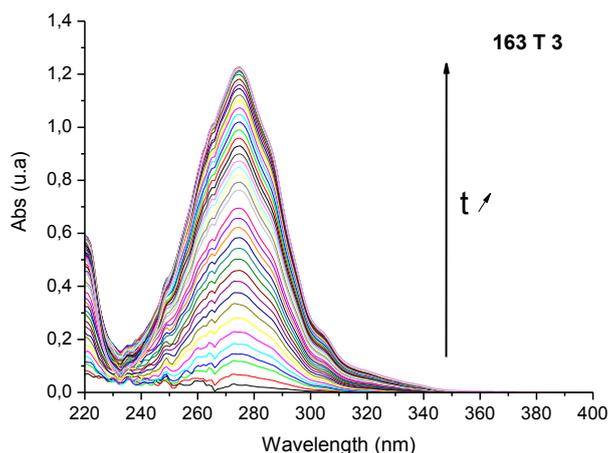


Figure 152 : Spectres d'absorption UV-visible en fonction du temps ($\Delta t = 1h$) du réseau 163 T 3 dans du THF CHROMASOLV® anhydre

En utilisant la courbe de calibration (Figure 151 (b)), on peut tracer l'évolution de la concentration en *diimine* dans le surnageant en fonction du temps (Figure 153). Pour pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différents taux de réticulation x , la concentration en *diimine* a été normalisée par sa concentration maximale, calculée à partir de la masse d'échantillon introduite dans la cuve UV et du pourcentage massique de téréphtaldéhyde utilisé pour former le réseau.

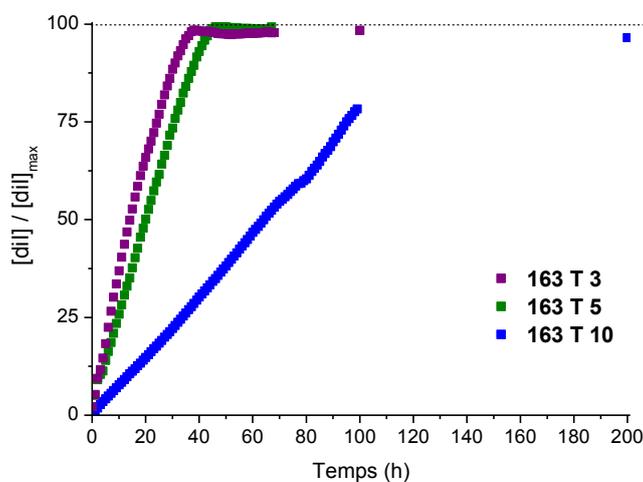


Figure 153 : Évolution de la concentration en *diimine* en fonction du temps mesurée par spectroscopie UV-visible lors du gonflement des réseaux 163 T x réalisé *in situ* dans du THF anhydre CHROMASOLV®.

La concentration en *diimine* dans le surnageant croît d'autant plus rapidement que le réseau est moins réticulé. En d'autres termes, la dissolution est d'autant plus lente que le taux de réticulation est grand. Pour vérifier qu'aucune molécule de téréphtaldéhyde n'ait été libérée, ses bandes caractéristiques en UV-visible pouvant être masquées par celles de la *diimine*, un test de gonflement dans du THF- d_8 a été réalisé. Après dissolution complète, le spectre RMN 1H confirme l'absence de fonction aldéhyde (aucun signal à $\delta = 9.97$ ppm) et l'unique présence de la *diimine* (Figure 154).

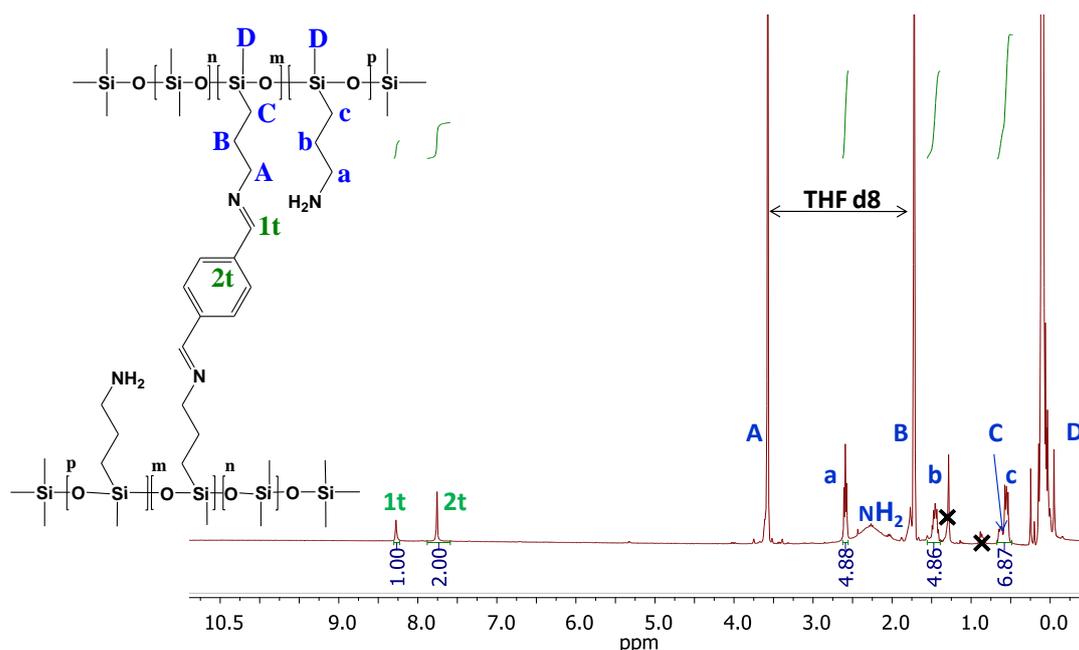


Figure 154 : Spectre RMN ^1H du réseau 163 T 5 après dissolution complète dans le THF- d_8 (X : impuretés présentes dans AMS 163)

Par comparaison de l'intégration du signal de la *diimine* à $\delta = 8.28$ ppm (proton **1t**) et de celle des protons méthyléniques **a** en α de la fonction amine pendante, on retrouve la proportion de téréphtaldéhyde introduite initialement pour former le réseau (29 mol%).

Ainsi, la dissolution des réseaux *amine-aldéhyde* ne provient pas de l'hydrolyse des ponts *diimines* en téréphtaldéhyde : le réticulant reste sous sa forme *diimine*, c'est-à-dire connecté aux chaînes polysiloxanes. Nous interprétons la dissolution de ces réseaux par le fait que les réactions d'échange sont suffisamment rapides à température ambiante pour que le réseau relaxe les contraintes au fur et à mesure qu'il gonfle. Les réactions d'échange pouvant conduire à la formation de boucles, le réseau gonflé finit par exploser en une multitude de micro-gels réticulés, indiscernables à l'œil. Après évaporation du solvant, le réseau se reforme au fond du flacon.

3.2.2. Gonflement des réseaux imine-aldéhyde

Afin d'identifier les espèces libérées dans le surnageant au cours du gonflement du réseau *imine-aldéhyde* **163Benz T 5** dans le THF anhydre CHROMASOLV®, l'expérience a été suivie par spectroscopie UV-visible selon le protocole précédent.

Les réseaux *imine-aldéhyde* **163Benz T x** sont obtenus par réaction d'échange entre le téréphtaldéhyde et les imines pendantes (Figure 137).

Le téréphtaldéhyde réagit donc avec les imines pendantes du *polyimine* : en réagissant avec une première fonction imine, une molécule de benzaldéhyde est libérée, lorsqu'il forme un pont *diimine* deux molécules sont libérées (Figure 155). Le téréphtaldéhyde se retrouve ainsi en équilibre avec ses dérivés *monoimine* et *diimine*. Si le benzaldéhyde libéré n'est pas complètement éliminé lors de la phase de séchage (120°C sous vide pendant 16h), il est présent au sein de réseau et participe à l'équilibre précédent.

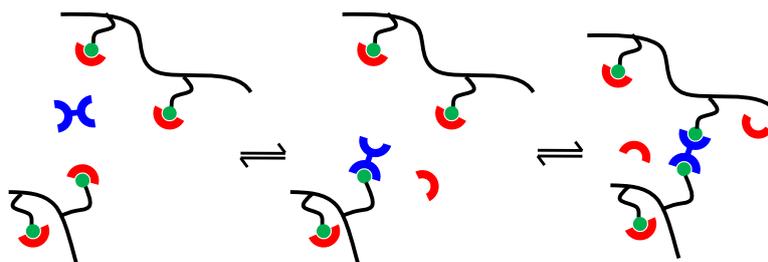


Figure 155 : Equilibre entre les benzaldéhydes libres et les ponts *diimines* aromatiques pour les réseaux 163Benz T x

Les espèces détectables par spectroscopie UV-visibles susceptibles de se retrouver dans le surnageant THF anhydre CHROMASOLV® sont le benzaldéhyde, le téréphtaldéhyde ainsi que leurs imines respectives. Les bandes d'adsorption les plus intenses du téréphtaldéhyde (259 nm, Figure 150), de l'imine benzylidènoctylamine (245 nm, Figure 140) et de la *diimine* (274 nm, Figure 151) correspondent à la transition π - π^* du système aromatique.

Le benzaldéhyde présente deux bandes d'absorption, l'une à 244 nm (transition π - π^* du système aromatique, $\epsilon \sim 12\,660 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) et l'autre à 280 nm (transition n - π^* de la liaison carbonyle C=O, $\epsilon \sim 1\,265 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure 156 (a)). La courbe d'étalonnage a été réalisée à partir de la bande la plus intense à 244 nm (Figure 141(b)).

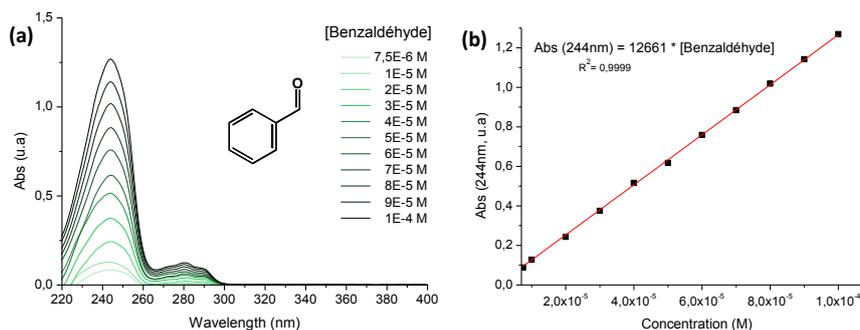


Figure 156 : (a) Spectres d'absorption UV-visible du benzaldéhyde pour différentes concentrations dans le THF anhydre CHROMASOLV®. (b) Courbe d'étalonnage du benzaldéhyde relative à la bande à 244 nm.

Au cours du gonflement des réseaux *imine-aldéhyde* 163Benz T x, une bande à 245 nm apparaît (Figure 157), pouvant être attribuée aussi bien aux fonctions imines pendantes qu'à du benzaldéhyde libre.

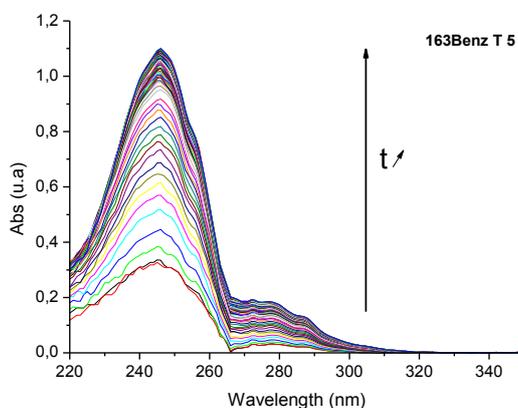


Figure 157 : Spectres d'absorption UV-visible en fonction du temps ($\Delta t = 10 \text{ min}$) du réseau 163Benz T 5 dans le THF anhydre CHROMASOLV®.

Afin d'identifier la ou les espèces libérées, un gonflement a été réalisé dans le THF- d_8 anhydre et le surnageant analysé en RMN 1H (Figure 158). On observe un signal à 8.25 ppm, correspondant au proton imine du benzylidène pendant (**1b**), avec un léger épaulement à 8.27 ppm correspondant au proton imine des ponts *diimines* aromatiques (**1t**). La proportion relative de réticulant imine détectée dans le surnageant (protons **1t** et **2t**) est comparable à celle du téréphtaldéhyde introduite initialement pour former le réseau. Ainsi, une certaine proportion de chaînes siloxanes, contenant des ponts *diimines* intra et/ou inter-chaînes, sont libres de diffuser en solution, soit parce qu'elles n'ont pas été incorporées pendant la formation du réseau, soit parce qu'elles se sont *détachées* du réseau par les réactions de réarrangement pendant le gonflement. Assez logiquement, la proportion de chaînes libres dans le surnageant diminue quand la quantité de réticulant augmente : $R_{163Benz T_3} = 29.6\%$ et $R_{163Benz T_5} = 9.8\%$ (Tableau 17). Sur le spectre RMN, on observe des traces d'eau à 2.46 ppm, bien que le THF- d_8 ait été séché sur tamis moléculaire et que le gonflement et le spectre RMN 1H aient été réalisés en présence de tamis moléculaire. Ces traces d'eau suffisent à amorcer l'hydrolyse des benzylidènes pendants en benzaldéhyde + amine pendante. Ainsi les réactions d'échange (*métathèse*) sont catalysées par des traces d'amines libres (*transimination*).

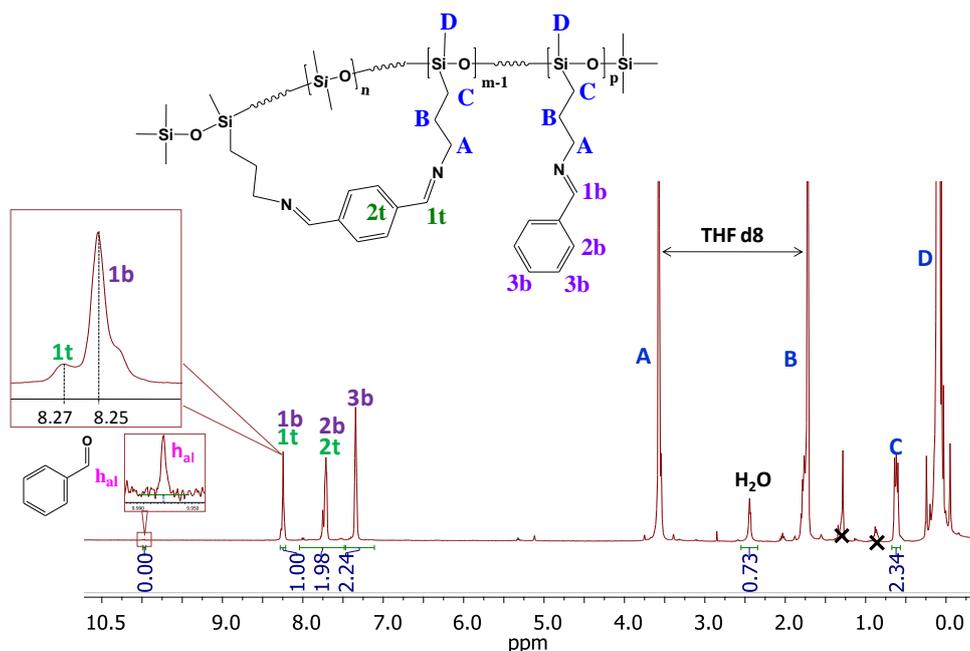


Figure 158 : Spectre RMN 1H du surnageant de gonflement dans le THF- d_8 de 163Benz T 5 (24h)

Le gonflement du réseau **163Benz T 5** a également été étudié dans des solvants de polarités différentes, anhydres ou non, tous bons solvants des chaînes polysiloxanes. Les taux de gonflement Q et les fractions solubles R obtenus après 24h d'immersion sont rassemblés dans le Tableau 18.

Tableau 18: Résultats du gonflement du réseau 163Benz T 5 dans différents solvants après 24h d'immersion.

Solvants	acétate d'éthyle	THF anhydre	CHCl ₃ anhydre	CH ₂ Cl ₂	toluène	heptane
Q (%)	749	646	se	se	2 052	662
R (%)	20.7	9.8	solubilise	solubilise	27	17.3

Le réseau se dissout après 24 h dans les solvants chlorés, qu'ils soient anhydres ou non, mais gonfle dans tous les autres solvants quelque soit leur polarité. Après plus d'un mois dans le THF, l'échantillon est toujours intact.

Les solvants chlorés commerciaux contiennent une faible quantité de stabilisant (0.5 à 1 % d'éthanol, de méthanol ou d'amylène) pour prévenir leur dégradation en phosgène $\text{Cl}_2\text{C}=\text{O}$ et en acide chlorhydrique HCl . Le chloroforme utilisé dans cette étude est pur à 99-99.4%. Selon le fournisseur (Sigma-Aldrich), il contient environ 0.6 - 1% d'éthanol, 0.01% d'eau ainsi que des traces de chlorures libres ($< 1 \text{ mg/kg} \sim 0.00001\%$), d'acides ($\text{HCl} < 0.00005\%$) et de composés carbonyles ($< 0.01\%$). Le dichlorométhane utilisé est pur à plus de 99% (Sigma Aldrich), il est stabilisé par de l'amylène (25 mg/L) et contient des ions chlorure ($< 0.0001\%$), des acides comme HCl ($< 0.001\%$) et de l'eau ($< 0.02\%$).

La solubilisation du réseau dans les solvants chlorés pourrait donc s'expliquer par les traces d'acides et d'eau présentes, capables d'hydrolyser les imines et de libérer des amines accélérant la réorganisation du réseau et aboutir à sa dissolution sous forme de μ -gels.

Un test de gonflement dans du CDCl_3 a été réalisé. Après dissolution complète, le spectre RMN ^1H confirme la présence de traces de benzaldéhyde (signal à $\delta = 10.04 \text{ ppm}$ et $\delta_{\text{CHO-téréphtaldéhyde}} = 10.13 \text{ ppm}$, Figure 159) et d'eau. De plus la proportion de ponts *diimines* (29 mol%) correspond à celle de téréphtaldéhyde introduite pour réticuler (27 mol%). La présence plus importante de benzaldéhyde dans CDCl_3 par rapport au THF d_8 confirme que la présence d'acide associée à la présence d'eau favorise l'hydrolyse des fonctions benzylidènes, libérant ainsi du benzaldéhyde et des amines.

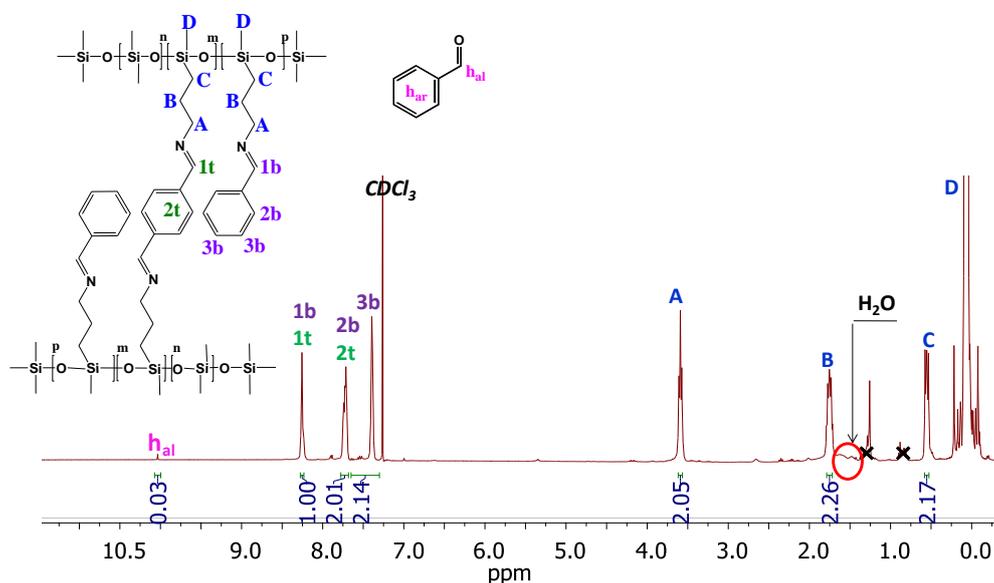


Figure 159 : Spectre RMN ^1H après dissolution du réseau 163Benz T 5 dans CDCl_3 (X : impuretés présentes dans AMS 163)

Afin d'estimer la cinétique d'hydrolyse de l'imine et de la *diimine* en solvants chlorés, des solutions à 10 mM ont été réalisées dans le chloroforme anhydre en présence de MgSO_4 . Ces dernières ont été analysées par spectroscopie IR directement après leur préparation et ensuite 13 à 14 jours plus tard (Figure 160). En 14 jours, l'imine a été hydrolysée à 64 mol% et la *diimine* à 15 mol% après 13 jours.

Ceci montre que les fonctions imines en *para* sont stabilisées par conjugaison sur l'ensemble de la molécule et sont donc moins sensibles à l'hydrolyse. C'est donc principalement le benzylidène pendant qui sera hydrolysé, formant des amines susceptibles de s'échanger avec des ponts *diimines* voisins (*transimination*) et de former des boucles, conduisant ainsi à une dépolymérisation du réseau. Dans le chloroforme, ces réactions (hydrolyse et *transimination*) sont accélérées par la présence des traces acides.

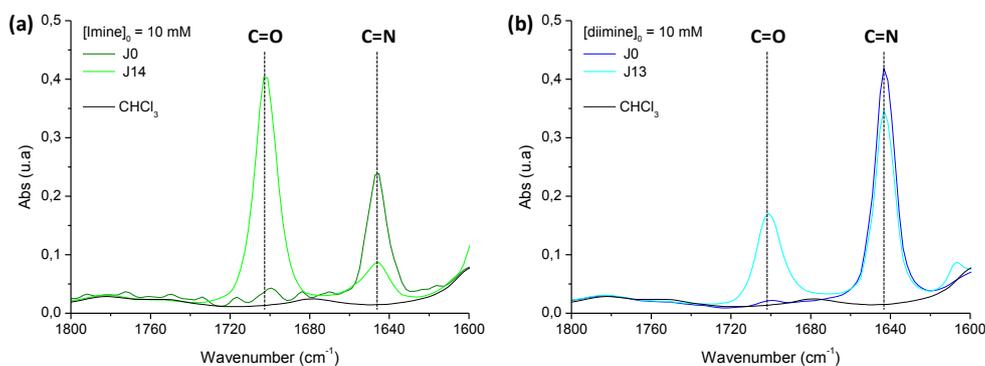


Figure 160: Spectres IR de solutions (a) d'imine benzylidèneoctylamine et (b) de diimine dans le chloroforme anhydre ($C_0 = 10$ mM) fraîchement préparées et 13 ou 14 jours après ($C=N$: 1645 cm^{-1} pour l'imine et 1643 cm^{-1} pour la diimine ; $C=O$: 1701 cm^{-1})

Dans les solvants non chlorés, le taux de gonflement Q et la fraction soluble R sont similaires quelque soit leur polarité, à l'exception du toluène pour lequel le taux de gonflement est particulièrement important. Les études rhéologiques ont permis de conclure que la viscosité élevée du copolymère *polyimine* **AMS 163Benz** était due à une clusterisation par interaction π des benzylidènes pendants des chaînes polysiloxanes. De même, l'étude des propriétés mécaniques des réseaux a mis en évidence que ces interactions faibles entre cycles aromatiques engendraient une réticulation physique à l'origine du renforcement observé pour les réseaux obtenus à partir du copolymère *polyimine* (**163Benz T x** et **163Benz DiI x**). En effet, pour un même taux de réticulation, ces derniers présentent un module d'Young plus élevé que leurs homologues issus du copolymère *polyamine* (**163 T x** et **163 DiI x**), la clusterisation des imines aromatiques pendants créant des points de réticulation physique dans le réseau. Le toluène étant un excellent solvant des molécules aromatiques, il solvate ces clusters et supprime ces points de réticulation physique. Étant moins réticulé, le réseau peut gonfler davantage. Ce résultat confirme donc que les réseaux issus du copolymère *polyimine* sont non seulement réticulés par des liaisons covalentes échangeables imines mais aussi par des clusters physiques dus aux interactions π entre benzylidènes pendants.

3.2.3. Résistance à l'hydrolyse du réseau **163Benz T 5**

La résistance à l'hydrolyse du réseau **163Benz T 5** a été testée en effectuant des tests de gonflements dans l'eau à différents pH (3, 7, 10 et 14) sur de longues périodes d'immersion (minimum 5 mois).

A pH acide (pH = 3), l'échantillon initialement circulaire ($d = 10$ mm) se déforme et se désagrège au fond du flacon (formation d'une couche blanche recouvrant le fond) (Figure 161 (b)). A pH basique (pH=14), l'échantillon ne gonfle pas et reste transparent. Aux pH intermédiaires (pH = 7 et 10), les

échantillons gonflent très légèrement ($Q_{pH7} \sim 35.4\%$ et $Q_{pH10} \sim 5.5\%$) et blanchissent. Après séchage, ils redeviennent transparents. (Figure 161 (c)).

L'eau est un très mauvais solvant des polysiloxanes (hydrophobes). À pH acide, les liens imines s'hydrolysent et conduisent à un matériau dispersé, les fonctions amines étant sous leur forme acide ammonium. À pH basique, les liens imines sont stables, de même que les amines résiduelles éventuelles. Entre pH7 et pH10, les imines peuvent s'hydrolyser et les amines résultantes se protoner. Il en résulte que l'eau peut alors diffuser dans le matériau pour les solvater, et ce d'autant plus que la proportion d'ammonium est grande (pH7). Le gonflement du matériau est alors plus important tout comme son blanchiment à la fois dû à la non miscibilité de l'eau avec les siloxanes et à une différence d'indice optique ($n_{eau} = 1.33$ vs $n_{PDMS} \sim 1.52$ à $20^\circ C$).¹⁵

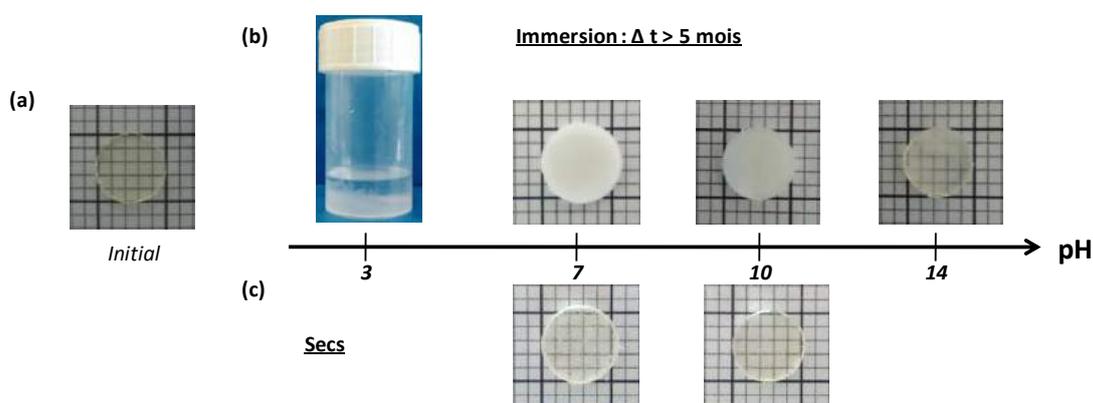


Figure 161 : Tests de gonflement du réseau 163Benz T 5 dans l'eau (a) échantillon circulaire initial ($d = 10$ mm), échantillons après plus de 5 mois dans 10 mL d'eau à différents pH (b) après immersion et (c) après séchage.

Les polysiloxanes étant hydrophobes, l'eau ne pénètre pas ou très peu dans les réseaux (revêtements imperméables). En revanche, parce que le squelette siloxane est capable de former des liaisons hydrogène, ils sont perméables à la vapeur d'eau (revêtements imper-respirants), et le coefficient de perméabilité P_e à l'eau d'un poly(diméthylsiloxane) est de $3600 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (par comparaison, $P_e(\text{PDMS, toluène}) = 913 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$).¹⁵ Un échantillon a été placé dans une atmosphère saturée d'eau (pH = 7) (Figure 162 (a)). Après 10 mois, l'échantillon a blanchi et gonflé 3 fois plus que par immersion directe ($Q \sim 99.3\%$ vs 35.4% et $R \sim 6\%$ pour les deux). Après séchage, il ne redevient qu'en partie transparent et a jauni, cette coloration étant sans doute due à une oxydation des fonctions imines.

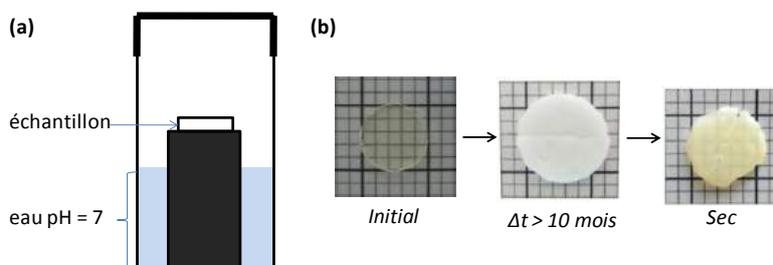


Figure 162 : Exposition à la vapeur d'eau du réseau 163Benz T 5 pendant plus de 10 mois. (a) Dispositif expérimental, (b) photos de l'échantillon avant et après exposition et après séchage.

En immersion dans l'eau, le gonflement du matériau peut être contrôlé par le pH, jusqu'à une dissociation totale en conditions acides. La perméabilité à la vapeur d'eau est également efficace mais ne conduit pas à sa dégradation. On peut donc imaginer qu'il constitue un bon candidat pour le relargage contrôlé de principes actifs, soit par action du pH, soit par le degré d'hygrométrie.

3.3. Relaxation de contraintes des réseaux siloxanes imines

Des expériences de relaxation de contraintes ont été menées sur les réseaux siloxanes contenant des liens dynamiques imines pour évaluer leur capacité à réorganiser leur topologie sous contrainte. Les échantillons circulaires étudiés ont un diamètre de 50 mm pour optimiser la mesure.

Les courbes de relaxation de contraintes sont limitées à 0.1 s, les artefacts observés aux temps courts ($t < 0.1$ s) étant attribués à l'inertie du rhéomètre avant application de la déformation. La dilation thermique des polysiloxanes (coefficient de dilation thermique $\alpha \sim 9.0 - 9.6 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ pour des températures comprises entre 20 et 200°C)^{15,151} et la difficulté d'appliquer la même force normale, constante d'une expérience à l'autre, complique le contrôle de la valeur du module de cisaillement au plateau. Pour pouvoir être comparées, les courbes de relaxation de contraintes sont donc normalisées par la valeur du module de cisaillement au plateau G_0 obtenue à $t = 0.1$ s.

La Figure 163 (a) montre la dépendance en temps du module de cisaillement normalisé $G(t)/G_0$ du réseau *amine-aldéhyde* **163 T 5** à différentes températures : 25, 50 et 100°C. Après une réponse élastique, où $G(t)$ est égal à G_0 , le module de cisaillement du matériau décroît avec le temps jusqu'à zéro, ce qui est caractéristique d'un liquide viscoélastique.¹⁵² Le réseau relaxe donc entièrement les contraintes et ce, d'autant plus vite que la température est élevée. Le temps de relaxation τ_R , défini comme le temps nécessaire pour que le module normalisé $G(t)/G_0$ atteigne la valeur de $1/\exp(1)$, suit une loi d'Arrhenius (équation (3)) pour les vitrimères :^{1,2}

$$(3) \quad \tau_R = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right).$$

En traçant la variation du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température (Figure 163 (b)), nous obtenons une droite dont la pente nous permet de calculer l'énergie d'activation du réarrangement du réseau **163 T 5** à 45 kJ/mol.

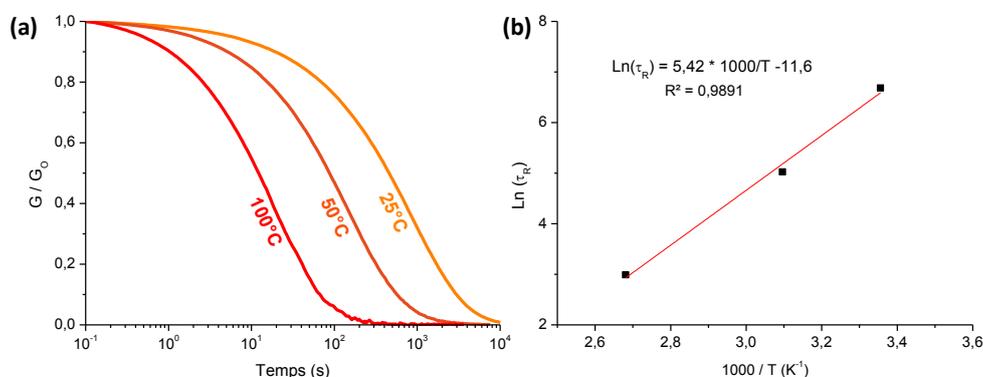


Figure 163 : (a) Courbes de relaxation de contraintes normalisées du réseau **163 T 5** obtenues à différentes températures et (b) variation du logarithme du temps de relaxation avec l'inverse de la température (régression linéaire en rouge)

Les résultats obtenus pour les réseaux issus du copolymère *polyamine*, *amine-aldéhyde* **163 T x** et *amine-imine* **163 DiI x**, sont regroupés Figure 164 et dans le Tableau 19.

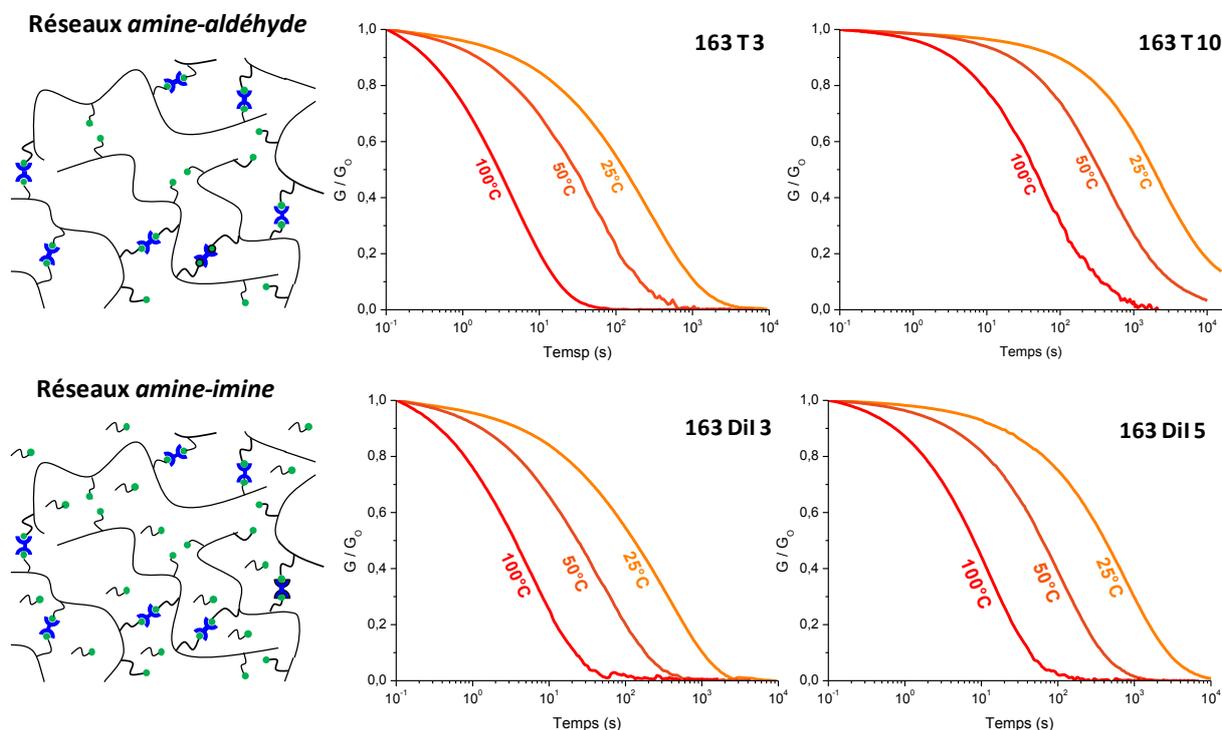


Figure 164 : Courbes de relaxation normalisées des réseaux *amine-aldéhyde* 163 T x (haut) et *amine-imine* 163 DiI x (bas) obtenues à différentes températures.

Tableau 19 : Temps de relaxation et énergies d'activation pour les réseaux *amine-aldéhyde* 163 T x et *amine-imine* 163 DiI x

Réseaux	<i>amine - aldéhyde</i>			<i>amine - imine</i>		
	163 T 3	163 T 5	163 T 10	163 DiI 3	163 DiI 5	
τ_R (s)	25°C	244	800	3300	252	725
	50°C	51.5	152	606	43	106
	100°C	5	19.9	75.6	6.2	13
E_a (kJ/mol)	47.8	45	46.1	45.1	48.8	

Pour un même taux de réticulation x et à une même température, les réseaux *amine-aldéhyde* et *amine-imine* relaxent de façon similaire. De plus, quelque soit la nature du réticulant et le taux de réticulation, les énergies d'activation sont semblables, ce qui confirme que la même réaction d'échange, la *transimination* entre une amine pendante et un pont *diimine* aromatique, se produit dans les deux réseaux et contrôle la cinétique de relaxation de contraintes. Pour une même température, la cinétique de relaxation de contraintes dépend du taux de réticulation x du réseau : plus l'échantillon est réticulé, plus le processus est long (Figure 165), ce qui peut s'expliquer par une diffusion plus lente des amines pendantes dans le réseau par réduction de la mobilité des chaînes siloxanes.

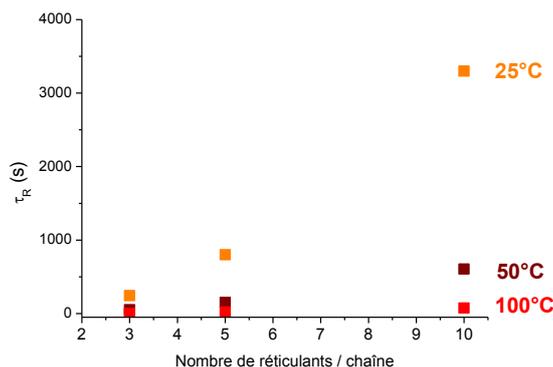


Figure 165 : Évolution du temps de relaxation τ_R en fonction du nombre de réticulants x par chaîne siloxane et de la température pour les réseaux *amine-aldéhyde* 163 T x

Les résultats obtenus pour les réseaux issus du copolymère *polyimine, imine-aldéhyde* 163Benz T x et *imine-imine* 163Benz DiI x , sont regroupés Figure 165 et dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Temps de relaxation et énergies d'activation pour les réseaux *imine-aldéhyde* 163Benz T x et *imine-imine* 163Benz DiI x

Réseaux	<i>imine - aldéhyde</i>		<i>imine - imine</i>		
	163Benz T 3	163Benz T 5	163Benz DiI 3	163Benz DiI 5	
τ_R (s)	25°C	259	1212	180	1290
	50°C	57	296	45.5	330
	100°C	7.5	53.6	5.3	49
E_a (kJ/mol)	43.4	38	43.4	40.1	

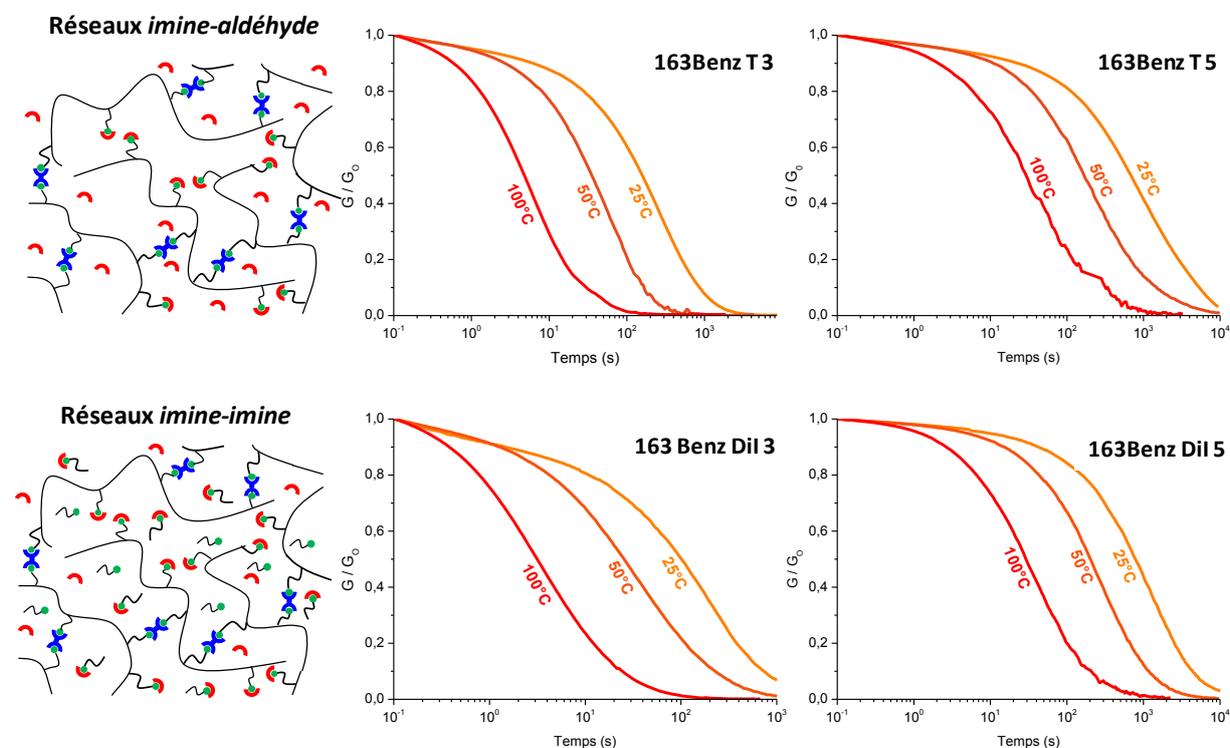


Figure 166 : Courbes de relaxation normalisées des réseaux *imine-aldéhyde* 163Benz T x (haut) et *imine-imine* 163Benz DiI x (bas) obtenues à différentes températures

Comme pour les réseaux issus du copolymère *polyamine*, les réseaux *imine-aldéhyde* **163Benz T x** et *imine-imine* **163Benz DiI x**, ont un comportement similaire : la réaction d'échange est donc semblable et la cinétique de relaxation n'est contrôlée que par le taux de réticulation **x** et la température.

Toutefois, les énergies d'activation sont comparables à celles mesurées pour les réseaux issus du copolymère *polyamine*, où la *transimination* se produit entre amines pendantes et ponts *diimines* aromatiques. Pour les réseaux issus du copolymère *polyimine*, les échanges se faisant, *a priori*, par *métathèse* entre benzylidènes pendants et ponts *diimines* aromatiques, on s'attendrait à une énergie d'activation plus importante, la réaction étant réputée très lente.

Les réseaux *imine-aldéhyde* **163Benz T x** sont formés par réaction d'échange entre les benzylidènes pendants et le téréphtaldéhyde. Nous avons cependant montré que les réseaux sont perméables à l'humidité, et l'analyse des surnageants de gonflement dans le THF-d₈ anhydre en présence de tamis moléculaire montre des traces d'eau, capables d'hydrolyser les fonctions benzylidènes pendantes en amines. En conséquence, les réactions d'échange sont catalysées par des *transiminations* entre amines pendantes et ponts *diimines*.

Les réseaux *imine-imine* **163Benz DiI x** sont formés par *métathèse* entre le copolymère *polyimine* et le réticulant *diimine*, libérant du benzaldéhyde et de l'octylamine qui réagissent pour former des imines N-benzylidènoctylamines. Compte-tenu de leur haut point d'ébullition, ces dernières ne peuvent pas être éliminées lors de l'étape de séchage. Ainsi, l'humidité va hydrolyser ces imines libres et les benzylidènes pendants en amines.

Ainsi, comme il a été observé par di Stefano et al.,^{61,128} la *métathèse* est ici catalysée par les réactions de *transimination*, dues à la présence de traces d'amines pendantes formées par l'humidité ambiante, les siloxanes y étant perméables. Cette hypothèse est confortée par les valeurs des énergies d'activation qui sont identiques pour tous les réseaux, quelque soit leur chimie.

3.4. Recyclage des réseaux siloxanes imines et évolution des propriétés

L'évolution des propriétés *vitrimères* et mécaniques après recyclage du réseau *amine-aldéhyde* **163 T 5** d'une part et des réseaux *imine-aldéhyde* **163Benz T x** d'autre part ont été étudiées. Le recyclage des matériaux est réalisé par remise en forme de petits morceaux à 130°C sous presse (4T) pendant 1h.

3.4.1. Recyclage du réseau *amine-aldéhyde* **163 T 5**

Les courbes de traction avant et après recyclage du réseau **163 T 5** sont présentées en Figure 167 et les résultats regroupés dans le Tableau 21.

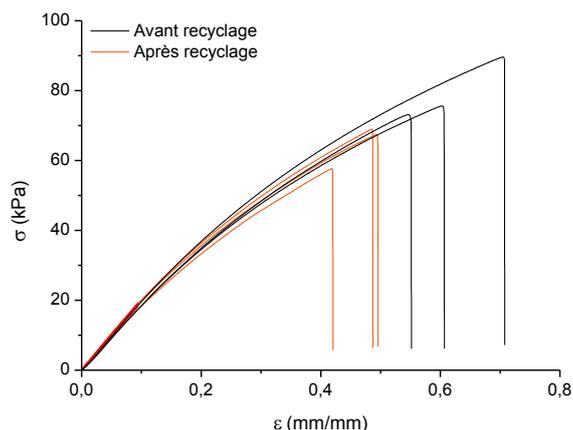

 Figure 167 : Courbes de traction du réseau 163 T 5 avant et après recyclage ($v=10$ mm/min).

Tableau 21 : Propriétés mécaniques du réseau 163 T 5 avant et après recyclage

163 T 5	avant recyclage	après recyclage
E (kPa)	188 ± 8	195 ± 10
σ_R (kPa)	79 ± 9	65 ± 6
ϵ_R (mm/mm)	0.62 ± 0.08	0.48 ± 0.05

Le réseau recyclé présente des propriétés mécaniques très similaires au réseau d'origine, ce qui a déjà été observé pour les *vitrimères* époxy-anhydride et époxy-acide,¹⁻⁵⁵ et démontré par Taynton et al.⁵⁴ (cf 1.4.2.2) pour la liaison dynamique imine. Après 4 recyclages successifs, leurs réseaux polyimines ne présentent pas de dégradation de leur contrainte à la rupture, seule une légère baisse de leur module d'Young indique que le matériau devient plus flexible après recyclage.

Nos résultats confirment la résistance de la liaison imine au recyclage : le matériau recyclé conserve son module d'Young. Néanmoins, sa déformation et sa contrainte à la rupture sont légèrement plus faibles (84 % de celles initiales).

De même, l'évolution des propriétés *vitrimères* du réseau **163 T 5** au cours de son recyclage a été étudiée. Les courbes de relaxation de contraintes avant et après recyclage sont présentées Figure 168 et les résultats regroupés dans le Tableau 22.

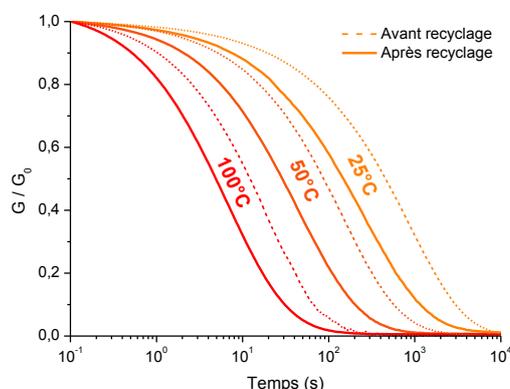


Figure 168 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées du réseau 163 T 5 avant et après recyclage

Tableau 22 : Temps de relaxation et énergies d'activation du réseau 163 T 5 avant et après recyclage

163 T 5		avant recyclage	après recyclage
τ_R (s)	25°C	800	270
	50°C	152	50
	100°C	19.9	8.3
E_a (kJ/mol)		45	42.2

Les énergies d'activation sont identiques, gage que les réarrangements se font selon la même réaction d'échange, la *transimination*, mais le processus de réarrangement est plus rapide pour le réseau recyclé. Cette différence de cinétique pourrait s'expliquer par une diffusion plus rapide des fonctions échangeables, amines pendantes et ponts *diimines* aromatiques. Le découpage fin du matériau, préalable au recyclage, peut couper des chaînes siloxanes de manière irréversible et conduire à une distribution de taille de chaînes plus polydisperse. Les chaînes plus courtes sont alors plus mobiles et permettent une diffusion plus rapide des fonctions échangeables qu'elles portent au sein du réseau. Le module d'Young n'étant pas affecté par le recyclage, le nombre de chaînes ainsi rompues est donc très faible.

3.4.2. Recyclage des réseaux imine-aldéhyde 163Benz T x

3.4.2.1. Recyclage du réseau 163Benz T 3

L'évolution des propriétés *vitrimères* du réseau 163Benz T 3 lors de son recyclage a été étudiée par des expériences de relaxation de contraintes. Les courbes avant et après son recyclage sont présentées en Figure 169 et les résultats regroupés dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Temps de relaxation et énergies d'activation du réseau 163Benz T 3 avant et après recyclage.

163Benz T 3		avant recyclage	après recyclage
τ_R (s)	25°C	259	216
	50°C	57	47
	100°C	7.5	9.3
E_a (kJ/mol)		43.4	38.2

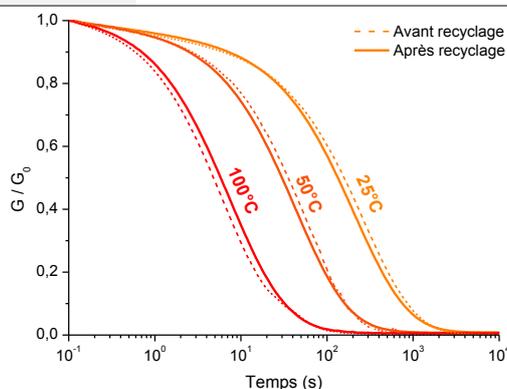


Figure 169 : Courbes de relaxation de contraintes du réseau 163Benz T 3 avant et après recyclage

Les courbes de relaxation de contraintes et les énergies d'activation sont très similaires : le recyclage n'affecte donc pas leur capacité à relaxer les contraintes.

L'évolution des propriétés mécaniques du réseau **163Benz T 3** lors de son recyclage a également été étudiée. Les courbes de traction avant et après recyclage sont présentées Figure 170 et les résultats regroupés dans le Tableau 24.

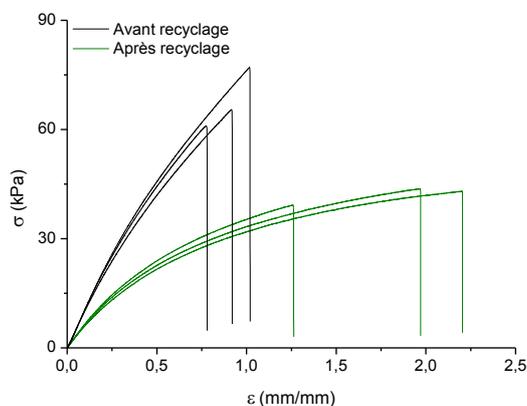


Figure 170 : Courbes de traction du réseau 163Benz T 3 avant et après recyclage ($v=10$ mm/min).

Tableau 24 : Propriétés mécaniques du réseau 163Benz T 3 avant et après recyclage.

163Benz T 3	avant recyclage	après recyclage
E (kPa)	104 ± 1	64.2 ± 2.6
σ_R (kPa)	68 ± 8	42 ± 2.4
ϵ_R (mm/mm)	0.9 ± 0.1	1.81 ± 0.49

Le réseau recyclé présente une diminution de son module d'Young E et de sa contrainte à la rupture σ_R d'environ 38% mais une déformation à la rupture double. Les propriétés mécaniques du matériau recyclé sont alors intermédiaires à celles du réseau **163 T 3** réticulé chimiquement par des liaisons imines et celles de l'échantillon initial réticulé à la fois chimiquement et physiquement. Nous avons vu précédemment que le recyclage du réseau **163 T 5** réticulé chimiquement par des liaisons imines n'affectait pas la valeur de son module d'Young. Ainsi, la diminution du module d'Young et de la contrainte à la rupture du réseau **163Benz T 3** recyclé ne semble pas provenir d'une altération de la chimie dynamique des imines.

Le découpage du matériau en petits morceaux semble donc affecter la réticulation physique des chaînes siloxanes due à la clusterisation des benzyldènes pendants par interaction π . Les réseaux sont formés en bon solvant des chaînes siloxanes mais assez mauvais solvant des benzyldènes pendants. Ainsi, les cycles aromatiques ont tendance à se clusteriser, et ce d'autant plus facilement que les chaînes siloxanes sont mobiles et peu réticulées. Après réticulation, puis évaporation du solvant, les chaînes perdent cette mobilité. Au cours du découpage de l'échantillon, les clusters peuvent être cassés et sont difficiles à reformer, leur diffusion dans la masse des chaînes siloxanes n'étant pas favorisée. Le matériau recyclé perd donc une partie du renforcement dû à la réticulation physique : son module d'Young diminue et sa déformation à la rupture augmente.

La diminution de la densité de réticulation physique lors du recyclage du matériau a donc peu de conséquences sur les propriétés *vitrimeres* mais dégrade ses propriétés mécaniques

3.4.2.2. Recyclage du réseau **163Benz T 5**

Pour vérifier l'étendue de cette perte de renforcement, le réseau **163Benz T 5** a été recyclé 4 fois de suite (Figure 171).

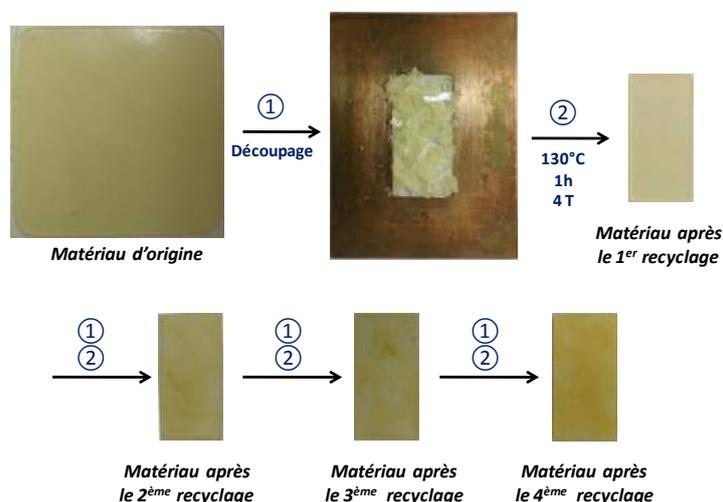


Figure 171 : Aspect du réseau 163Benz T 5 avant et au cours de 4 recyclages successifs.

Le matériau recyclé présente quelques marbrures foncées de plus en plus prononcées avec le nombre de recyclages. Ces dernières sont dues au moule en laiton (85% cuivre et 15% zinc) qui oxyde plus fortement le matériau en contact. Ces bords oxydés sont ensuite réintégrés au sein du matériau lors du recyclage suivant, ce qui lui donne cet aspect marbré de plus en plus marqué à mesure que nous le recyclons.

Les courbes de traction du matériau avant et après chaque recyclage sont présentées Figure 172 et les propriétés mécaniques correspondantes sont rassemblées dans le Tableau 25. L'évolution du module d'Young E et de la déformation à la rupture ϵ_R au cours des recyclages sont illustrées Figure 173.

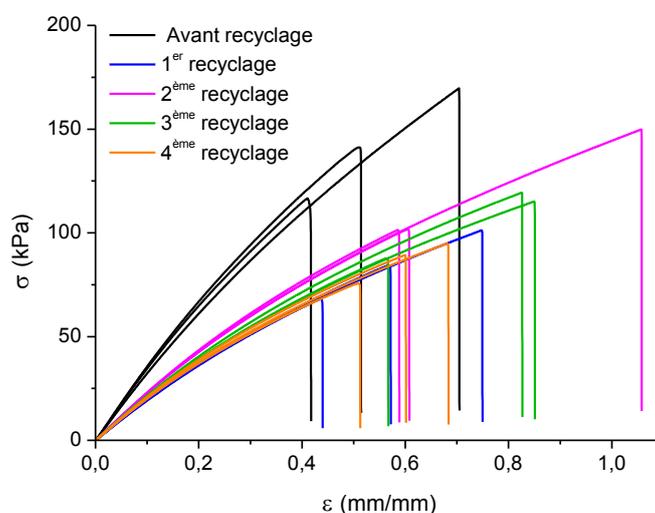


Figure 172 : Courbes de traction du réseau 163Benz T 5 avant et après 4 recyclages successifs ($v=10$ mm/min).

Tableau 25 : Propriétés mécaniques du réseau 163Benz T 5 avant et après 4 recyclages successifs.

163Benz T 5	avant recyclage	1 ^{er} recyclage	2 ^{ème} recyclage	3 ^{ème} recyclage	4 ^{ème} recyclage
E (kPa)	344 ± 18	193 ± 3	231 ± 1	215 ± 3	204 ± 5
σ_R(kPa)	143 ± 16.6	84.5 ± 16.6	117.6 ± 28	107.4 ± 17	86.5 ± 9.8
ϵ_R (mm/mm)	0.54 ± 0.16	0.58 ± 0.16	0.75 ± 0.27	0.75 ± 0.15	0.60 ± 0.09

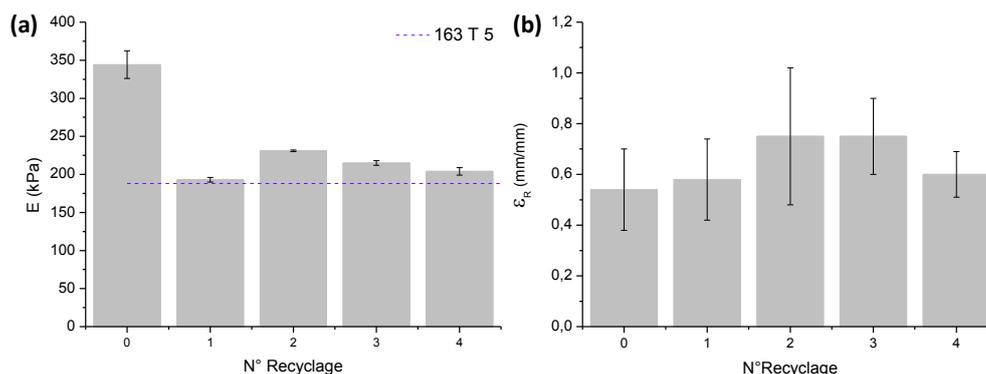


Figure 173 : Evolution (a) du module d'Young E et (b) de la déformation à la rupture ϵ_R du réseau 163Benz T au cours des 4 recyclages successifs. ((a) en pointillés : module d'Young du réseau 163 T 5)

Après le premier recyclage, la dégradation du module d'Young et de la contrainte à la rupture est du même ordre de grandeur que celle enregistrée pour le réseau **163Benz T 3** (environ 40%). Le réseau **163Benz T 5** initial est réticulé à la fois chimiquement par les liaisons imines et physiquement par la clusterisation des benzylidènes pendants par interactions π . Le module des réseaux recyclés est très proche de celui du réseau **163 T 5** ($E = 188 \pm 8$ kPa) uniquement réticulé par la chimie dynamique des imines (Figure 173 (a)). Le découpage a donc bien un effet sur la densité de réticulation physique. De plus, au cours des recyclages successifs, les propriétés mécaniques du matériau n'évoluent quasiment plus : la réticulation physique étant très fortement diminuée, les propriétés mécaniques dépendent essentiellement de la réticulation chimique. Cette diminution de la réticulation physique s'accompagne d'une augmentation de la déformation à la rupture (Figure 173 (b)), les réseaux étant moins réticulés, ils se déforment davantage avant de rompre.

L'évolution des propriétés *vitrimères* a été étudiée par des expériences de relaxation de contraintes sur le réseau **163Benz T 5** à l'issue de son 4^{ème} recyclage et les résultats comparés à ceux du réseau initial. Les courbes de relaxation de contraintes sont présentées Figure 174 et les temps de relaxation ainsi que les énergies d'activation regroupés dans le Tableau 26.

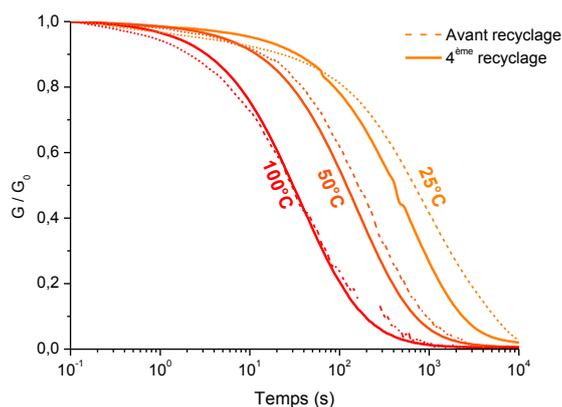


Figure 174 : Courbes de relaxation de contraintes du réseau 163Benz T 5 avant et à l'issue du 4^{ème} recyclage

Tableau 26 : Temps de relaxation et énergies d'activation du réseau 163Benz T 5 avant et après le 4^{ème} recyclage.

163Benz T 5		avant recyclage	après 4 ^{ème} recyclage
τ_R (s)	25°C	1212	680
	50°C	296	193
	100°C	53.6	50
E_a (kJ/mol)		38	33

Comme pour le réseau **163Benz T 3**, les courbes de relaxation de contraintes et les énergies d'activation du réseau **163Benz T 5** avant et à l'issue du 4^{ème} recyclage sont très similaires. Le matériau recyclé relaxe légèrement plus rapidement les contraintes. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la densité de réticulation physique. Un test de gonflement du réseau recyclé 4 fois dans du THF anhydre pendant 24h appuie cette conclusion : son taux de gonflement Q et sa fraction soluble R sont supérieures à ceux du réseau initial ($Q_{\text{recyclé } 4X} = 880\%$ et $R_{\text{recyclé } 4X} = 17.8\%$ vs $Q_{\text{initial}} = 646\%$ et $R_{\text{initial}} = 9.8\%$). L'accélération du processus de réarrangement observé précédemment pour le réseau réticulé chimiquement **163 T 5** a été attribuée à une plus grande mobilité des chaînes plus courtes formées lors du découpage du matériau. Dans le réseau **163Benz T 5**, ces chaînes plus courtes ne sont pas mobiles puisqu'une partie de la réticulation physique persiste, la cinétique de réarrangement n'est de ce fait pas affectée.

Enfin, nous avons tiré profit de la dissolution des réseaux *imine-aldéhyde* en solvants chlorés pour recycler le réseau **163Benz T 5**. Après dissolution complète d'un morceau d'élastomère **163Benz T 5** dans du CHCl_3 , le solvant est évaporé et le résidu séché à 120°C sous vide pendant 16h. Ce dernier est ensuite coupé en morceaux puis remis en forme sous presse chauffante à 130°C pendant 1h (4T). Le matériau ainsi obtenu (Figure 175 (a)) présente une diminution du module d'Young et de la contrainte à la rupture d'environ 20% et une augmentation de la déformation à la rupture (+ 42%) (Figure 175 (b) et Tableau 27). Pour être remis en forme, le résidu sec est coupé en petits morceaux ce qui en diminuant la réticulation physique affecte son module d'Young et sa contrainte à la rupture comme constaté précédemment. Néanmoins, cette diminution est inférieure à celle observée lors du recyclage par découpage de ce même réseau (40%), ainsi le recyclage par dissolution puis remise en forme

permet de conserver une proportion plus importante du renforcement engendré par la réticulation physique.

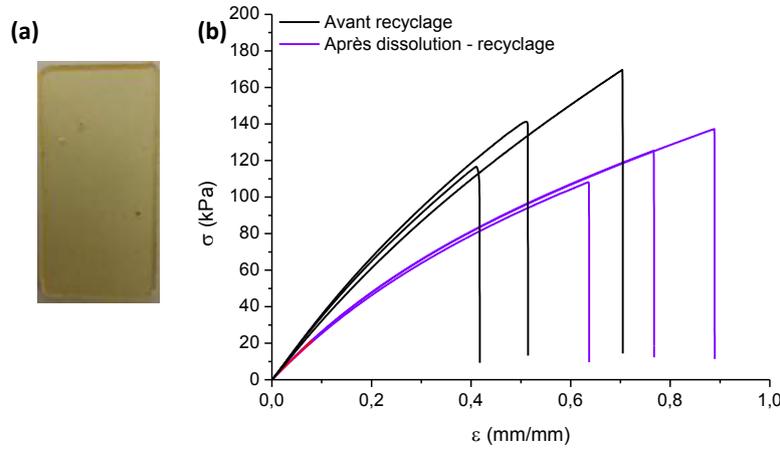


Figure 175 : (a) Réseau 163Benz T 5 recyclé par dissolution dans le CHCl_3 . (b) Courbes de traction du réseau 163Benz T 5 avant et après recyclage par dissolution dans CHCl_3 ($v=10$ mm/min).

Tableau 27 : Propriétés mécaniques du réseau 163Benz T 5 avant et après recyclage par dissolution dans CHCl_3

163Benz T 5	avant recyclage	après recyclage par dissolution dans CHCl_3
E (kPa)	344 ± 18	265 ± 6
σ_R (kPa)	143 ± 16.6	123.6 ± 15
ϵ_R (mm/mm)	0.54 ± 0.16	0.77 ± 0.13

L'évolution des propriétés *vitrimères* a été étudiée par des expériences de relaxation de contraintes sur le réseau **163Benz T 5** recyclé par dissolution dans CHCl_3 . Les courbes de relaxation de contraintes sont présentées Figure 176 et les résultats regroupés dans le Tableau 28.

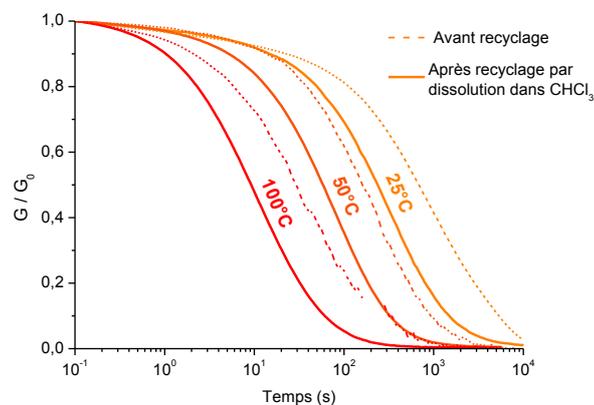


Figure 176 : Courbes de relaxation de contraintes du réseau 163Benz T 5 avant et après recyclage par dissolution dans CHCl_3

Tableau 28 : Temps de relaxation et énergies d'activation du réseau 163Benz T 5 avant et après recyclage par dissolution dans CHCl₃

163Benz T 5		avant recyclage	après recyclage par dissolution dans CHCl ₃
τ_R (s)	25°C	1212	390
	50°C	296	89
	100°C	53.6	15
E_a (kJ/mol)		38	39.7

Les énergies d'activation sont identiques, néanmoins le processus de réarrangement est plus rapide au sein du réseau recyclé. Cette différence de cinétique pourrait s'expliquer par la présence résiduelle d'acide provenant du chloroforme dans le réseau. L'acide résiduel catalyse la réaction d'échange mais peut également engendrer des réarrangements au sein même des chaînes polysiloxanes par *trans-siloxanation*.

Conclusion

Des élastomères siloxanes comportant des liens dynamiques imines ont été obtenus à partir d'un copolymère siloxane portant des fonctions amines pendantes (*polyamine*) et de son dérivé *polyimine* pour lequel toutes les fonctions amines ont réagi avec du benzaldéhyde pour former des imines benzylidènes pendantes. Le copolymère *polyamine* est réticulé soit par *condensation* avec le téréphtaldéhyde (réseau *amine-aldéhyde* **163 T x**), soit par *transimination* avec le dérivé *diimine* du téréphtaldéhyde (réseau *amine-imine* **163 DiI x**). Dans ces réseaux, la réaction d'échange est la *transimination* entre ponts *diimines* et amines pendantes des chaînes siloxanes. Le copolymère *polyimine* est réticulé soit par échange des fonctions benzylidènes pendantes avec le téréphtaldéhyde (réseau *imine-aldéhyde* **163Benz T x**), soit par *métathèse* avec le réticulant *diimine* (réseau *imine-imine* **163Benz DiI x**). Dans ces réseaux, la réaction d'échange est théoriquement la *métathèse* entre ponts *diimines* et benzylidènes pendants.

La présence de plateaux caoutchoutiques sur leurs courbes de balayage en fréquences nous permet de conclure que les systèmes **163 T 5** et **163Benz T 5** sont bien des réseaux réticulés. Cependant, la masse estimée entre points de réticulation étant plus importante que celle attendue, nous supposons qu'une partie du réticulant a réagi avec deux fonctions pendantes d'une même chaîne, ce qui conduit à la formation de boucles. Cette hypothèse est confortée par les résultats de gonflement dans le THF anhydre : les réseaux issus du copolymère *polyamine* se dissolvent. Le suivi cinétique de leur dissolution par UV-visible et l'analyse de la solution par RMN ¹H indique qu'aucun dérivé aldéhyde n'est libéré : les ponts *diimines* sont donc intacts, mais les réactions d'échange conduisent à la formation d'espèces pas ou peu réticulées, probablement des micro-gels comportant des boucles. Après évaporation du solvant, l'élastomère se reforme au fond du flacon.

Quelque soit la chimie de leur formation, et donc la nature de la réaction d'échange susceptible de se produire, les réseaux relaxent complètement les contraintes, et ce d'autant plus vite que le taux de

réticulation est faible et la température élevée. Cependant, l'énergie d'activation est identique pour tous les réseaux, environ 40 kJ/mol. Or la *métathèse* étant réputée très lente devant la *transimination*, l'énergie d'activation mesurée pour les réseaux issus du copolymère *polyimine* devrait être supérieure. L'analyse par RMN ^1H des surnageants de gonflement de ces réseaux dans le THF- d_8 anhydre révèle des traces d'eau. Malgré les précautions expérimentales prises, la présence d'eau est inévitable du fait du caractère imper-respirant des siloxanes, une faible proportion d'imines est donc hydrolysée en amines qui catalysent la *métathèse* par *transimination*.

Les propriétés mécaniques des réseaux augmentent avec le taux de réticulation, mais sont toujours supérieures pour les réseaux issus du copolymère *polyimine*. Ce renforcement est dû à l'existence de clusters de benzylidènes pendants formés par interactions π entre cycles aromatiques. L'existence de ces clusters, à l'origine également de la plus grande viscosité du copolymère *polyimine*, est mise en évidence par une expérience de gonflement du réseau **163Benz T 5** dans le toluène. Alors que dans le THF, bon solvant des chaînes siloxanes mais mauvais solvant des dérivés aromatiques, le taux de gonflement se limite à 646%, il atteint plus de 2 000 % dans le toluène, excellent solvant des cycles aromatiques. Ainsi, les réseaux issus du copolymère *polyimine* sont non seulement réticulés chimiquement par des liaisons covalentes dynamiques (imines) mais aussi physiquement par des clusters de benzylidènes. Les réseaux *amine-aldéhyde* (**163 T x**) et *imine-aldéhyde* (**163Benz T x**) sont recyclables par découpage sans que leurs propriétés *vitrimères* soient affectées. Le recyclage du réseau **163 T 5**, réticulé par des liaisons échangeables imines, a permis de confirmer la résistance de la chimie dynamique des imines envers le recyclage puisque le matériau recyclé conserve sa contrainte à la rupture et son module d'Young. Cependant le recyclage des réseaux **163Benz T x**, réticulés à la fois chimiquement et physiquement, a mis en évidence que la rupture mécanique des réseaux d'origine (par découpage) endommage la réticulation physique qui ne se reforme pas complètement ensuite : les matériaux recyclés présentent une diminution de leur module d'Young et de leur contrainte à la rupture d'environ 40%. Les recyclages successifs conduisent à des matériaux aux propriétés similaires : seule la réticulation chimique gouverne leurs propriétés mécaniques qui deviennent alors comparables à celles du réseau **163 T 5**. Le réseau **163Benz T 5** a également été recyclé par dissolution dans du CHCl_3 puis découpage en petits morceaux et remise en forme sous presse (4T) chauffante à 130°C pendant 1h. Le réseau ainsi obtenu présente une baisse de son module d'Young et de sa contrainte à la rupture. Cette diminution est moins importante que celle observée lors du recyclage par découpage (- 20%). Cette méthode de recyclage par dissolution permet donc de conserver une part plus importante du renforcement engendré par la réticulation physique. Néanmoins, le réseau relaxe plus vite les contraintes. Cette accélération peut-être due à des traces résiduelles d'acides au sein du réseau provenant du chloroforme qui catalysent ainsi la réaction d'échange.

Les élastomères issus du copolymère *polyimine* présentent donc de bonnes propriétés *vitrimères*, mais leurs propriétés mécaniques ne sont pas aussi remarquables que celles des élastomères silicones habituels. Par exemple, le Sylgard 184 (Dow Corning) possède un module d'Young et une contrainte à la rupture qui varient respectivement entre 1.32-2.97 MPa et entre 3.51-7.65 MPa et une élongation à la rupture qui varie entre 9.8 et 1.5 mm/mm suivant la température de réticulation (25 à 200°C).¹⁵³

Ainsi, l'amélioration des propriétés mécaniques de nos élastomères siloxanes à liens imines nécessite des chaînes plus longues afin que la masse entre points de réticulation dépasse la masse critique d'apparition des enchevêtrements ($M_c \sim 29\ 000\ \text{g/mol}$). Aucun copolymère 3-aminopropyl-méthylsiloxane avec une masse moléculaire moyenne en poids supérieure à $50\ 000\ \text{g/mol}$ n'étant disponible commercialement, il faut réaliser des élongations de chaînes en les pré-réticulant en dessous de leur point de gel. La seconde alternative aux renforcements des élastomères siloxanes est l'incorporation de charges, comme des nanoparticules de silice, dans le réseau. Ces deux voies sont explorées dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 5

Amélioration des propriétés mécaniques des élastomères siloxanes *vitrimères* à liens imines

CHAPITRE 5 : AMELIORATION DES PROPRIETES MECANIKES DES ELASTOMERES SILOXANES VITRIMERES A LIENS IMINES.....	183
Introduction	183
1. Branchement de chaînes	183
1.1. Choix de la réaction : ouverture d'un époxyde par une amine primaire	184
1.2. Pré-réticulation sous le point de gel – suivi viscosimétrique du branchement	185
1.3. Synthèse des réseaux.....	186
1.3.1. Fonctionnalisation imine	186
1.3.2. Formation des réseaux.....	187
1.4. Tests de gonflement	187
1.5. Relaxation de contraintes	188
1.6. Propriétés mécaniques.....	191
2. Renforcement par des charges	192
2.1. Zéosil® Z1165MP	193
2.2. Interactions charges/matrice polymère.....	194
2.2.1. Polymère lié	194
2.2.2. Polymère occlus.....	195
2.3. Phénomènes de dissipation d'énergie au sein d'élastomères chargés.....	195
2.3.1.1. Effet Payne	195
2.3.1.2. Effet Mullins	197
2.4. Synthèse des composites siloxanes <i>vitrimères</i> /silice.....	198
3. Propriétés des composites <i>vitrimères</i> /silice	199
3.1. Tests de gonflement	199
3.2. Relaxation de contraintes	201
3.3. Propriétés mécaniques.....	202
3.4. Étude qualitative de l'effet Mullins	204
4. Recyclage des composites <i>vitrimères</i> – Impact sur les propriétés	206
4.1. Recyclage par découpage	207
4.2. Recyclage par dissolution en solvants chlorés.....	209
4.2.1. Le recyclage de la silice Zéosil®.....	210
4.2.2. Le recyclage de la matrice	212
Conclusion.....	214

Chapitre 5 : Amélioration des propriétés mécaniques des élastomères siloxanes *vitrimères* à liens imines

Introduction

Les élastomères siloxanes à liens dynamiques imines présentés au chapitre précédent sont *vitrimères*. Cependant leur propriétés mécaniques sont peu satisfaisantes : ils sont peu élastiques, assez mous et fluent à température ambiante ce qui les amène à se déformer à long terme sous leur propre poids. Ce comportement est dû à la trop faible masse moléculaire moyenne en poids des chaînes siloxanes utilisées (**AMS 163**, $M_w = 50\ 000$ g/mol) qui ne permet pas d'atteindre, et encore moins de dépasser, la masse critique d'apparition des enchevêtrements (29 000 g/mol) entre deux points de réticulation.

Les masses moléculaires moyennes des polysiloxanes commerciaux porteurs de fonctions amines pendantes ne dépassant pas 50 000 g/mol, deux approches ont été envisagées : leur allongement en les pré-réticulant de manière irréversible sous leur point de gel (méthode du *branchement de chaînes*) et la formation de composites par introduction de particules de silice précipitée. Dans les deux cas, les élastomères siloxanes ont été formés selon le protocole donnant les meilleures propriétés mécaniques et *vitrimères*, à savoir les réseaux *imine-aldéhyde* par réaction d'échange des fonctions benzylidènes pendantes des chaînes polysiloxanes *polyimines* avec le téréphtalaldéhyde.

1. Branchement de chaînes

Pour améliorer les propriétés mécaniques, et notamment augmenter la déformation à la rupture, nous avons choisi de pré-réticuler le copolymère commercial **AMS 152** (Gelest) de masse moléculaire moyenne d'environ 8 000 g/mol et ayant 4-5 mol% de fonctions 3-aminopropylméthylsiloxane. Ce choix s'explique par le fait que la pré-réticulation sous le point de gel de chaînes siloxanes plus petites et contenant une proportion de fonctions échangeables moins importante (4-5 mol% pour **AMS 152** vs 6-7 mol% pour **AMS 163**) doit conduire à une plus grande polydispersité des chaînes *allongées*, favorable aux propriétés mécaniques, et à une *dilution* des fonctions échangeables (amine ou imine) dans le réseau, favorable à un ralentissement des réarrangements.

Après avoir exposé la stratégie de synthèse adoptée et estimé le point de gel de ce système, nous présenterons les résultats obtenus pour différents taux de pré-réticulation, la masse moléculaire moyenne des chaînes *pré-branchées* étant estimée par viscosimétrie. La synthèse et les propriétés mécaniques et *vitrimères* des élastomères *allongés* sont étudiées et comparées à celles des élastomères **163Benz T x** présentées au chapitre précédent.

1.1. Choix de la réaction : ouverture d'un époxyde par une amine primaire

La réaction d'une amine avec une fonction époxyde est classiquement utilisée dans les résines commerciales *époxy* et se produit à température ambiante sans catalyseur. L'ouverture d'un cycle époxyde par une amine primaire conduit à la formation d'un alcool secondaire et d'une amine secondaire (Figure 177- (1)). L'amine secondaire peut réagir à son tour avec un second époxyde pour donner une amine tertiaire et deux alcools secondaires (Figure 177- (2)).

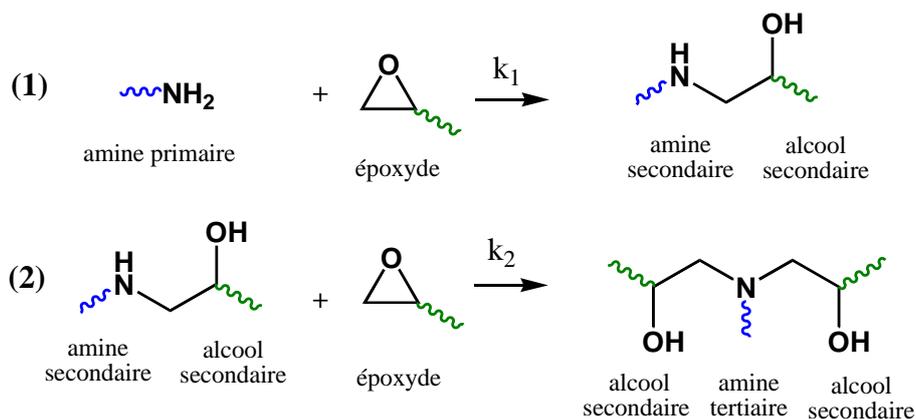


Figure 177 : Réactions se produisant par mélange d'une amine primaire et d'un époxyde. La première ouverture de cycle conduit à la formation d'une amine secondaire susceptible d'ouvrir à son tour un époxyde.

Bien que les deux réactions suivent le même mécanisme,¹⁵⁴ la structure du réseau formé lors de la réticulation dépend des vitesses de réaction relatives des deux amines. La réactivité des amines aliphatiques, plus importante que celle des amines aromatiques car plus nucléophiles, dépend essentiellement de leur encombrement. Le rapport k_2/k_1 est généralement compris entre 0.1 et 1,¹⁵⁵ mais augmente avec la température.¹⁵⁶ Ainsi, selon la température de travail, les propriétés chimiques et physiques des systèmes réticulés peuvent varier.

Les groupements hydroxyles formés peuvent également réagir avec des fonctions époxydes pour former un éther (Figure 178), mais en excès de fonctions amines, cette réaction reste négligeable.

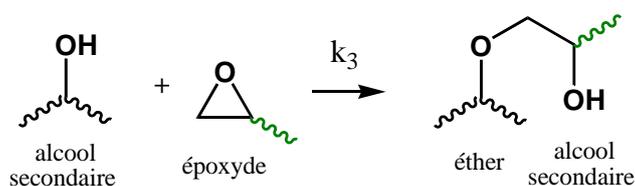


Figure 178 : Réaction secondaire pouvant se produire lors de la réticulation d'un dérivé amine et d'un dérivé époxyde

Le rapport k_2/k_1 de la réaction du γ -aminopropyltriéthoxysilane sur l'éther diglycidyle de bisphénol A (DGEBA) a été estimé à 1.2 à 40°C.¹⁵⁷ L'allongement des chaînes nécessite de favoriser la seule réaction de l'amine primaire (1), la réaction de l'amine secondaire (2) ou des fonctions hydroxyles conduisant à une réticulation. L'élongation de chaînes sera donc effectuée en très large excès de fonctions amines par rapport aux fonctions époxydes et à température ambiante.

Pour pouvoir réaliser la réaction en masse et assurer une bonne miscibilité avec le copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane **AMS 152**, un oligomère siloxane téléchélique fonctionnalisé à chaque extrémité par un époxyde a été choisi (800 g/mol, Figure 179).

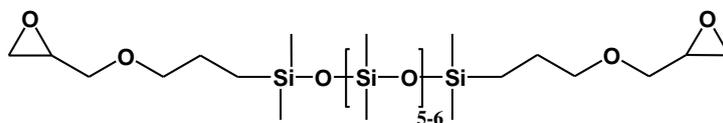


Figure 179 : Structure chimique du α,ω -diglycidyléther-poly(diméthylsiloxane)

1.2. Pré-réticulation sous le point de gel – suivi viscosimétrique du branchement

On cherche à déterminer la quantité d' α,ω -diglycidyléther-poly(diméthylsiloxane) à introduire pour rester sous le point de gel.

La théorie de Flory-Stockmayer définit le point de gel selon l'équation (1) :

$$(1) \quad \rho_{gel} = \frac{1}{\sqrt{r(1-\nu_A)(1-\nu_B)}}$$

avec ρ_{gel} l'avancement du réactif en défaut, r le rapport stœchiométrique des fonctions réactives, et ν_A et ν_B les fonctionnalités moyennes des réactifs.

En posant A, l' α,ω -diglycidyléther-poly(diméthylsiloxane), et B le copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane **AMS 152** (dont la fonctionnalité en amines pendantes a été estimée à 4.4 par RMN ^1H , cf partie expérimentale) et en se plaçant dans le cas limite où une fonction amine peut réagir avec deux fonctions époxydes, on a $\nu_A = 2$ et $\nu_B = 4.4 \times 2 = 8.8$. Pour pré-réticuler les chaînes siloxanes sans atteindre le point de gel, le réactif en défaut, ici l' α,ω -diglycidyléther-poly(diméthylsiloxane) A, doit avoir réagi complètement sans qu'un gel ne se soit formé, donc $\rho_{gel} = 1$. On peut donc tirer de l'équation (1) le rapport stœchiométrique des fonctions r :

$r = \frac{2[A]}{4.4 \times 2[B]} = \frac{1}{(2-1)(8.8-1)} = 0.128$, ce qui donne $[A]/[B] = 0.56$. En se plaçant dans le second cas limite où une fonction amine ne réagit qu'avec une seule fonction époxyde ($\nu_B = 4.4$), nous obtenons $n = [A]/[B] = 0.65$.

Expérimentalement, nous avons fait varier le rapport stœchiométrique $n (= [A]/[B])$ entre 0 et 0.7, valeur limite à partir de laquelle les mélanges ont pris en gel. L'élongation des chaînes en fonction de n est estimée par viscosimétrie en réalisant des expériences d'écoulement des différents mélanges en masse. Pour $n = 0.6$, la solution étant trop visqueuse, la viscosité n'a pas pu être mesurée par écoulement, elle a été approximée grâce à des expériences de cisaillement résolu en temps en enregistrant l'évolution de la viscosité dans le temps pour un taux de cisaillement donné : après un régime transitoire où la viscosité augmente, elle atteint ensuite une valeur plateau. Deux taux de cisaillement ont ainsi pu être testés, la moyenne des valeurs au plateau, bien que n'étant pas une valeur exacte de la viscosité du mélange, nous en donne néanmoins un ordre de grandeur.

En reportant les valeurs de viscosité mesurées sur le graphique de l'évolution de la viscosité des poly(diméthylsiloxanes) en fonction de leur masse moléculaire moyenne en poids (Figure 180),^{136,137,138,139,140,141,142,143,144} on peut estimer la masse moléculaire moyenne atteinte. La viscosité pour

le rapport stœchiométrique $n = 0.6$ ne correspondant qu'à un ordre de grandeur, la ligne correspondante est représentée en pointillé. De plus, le graphique de la Figure 180 ayant été réalisé à partir de poly(diméthylsiloxanes) linéaires non fonctionnels, l'estimation de la masse moléculaire moyenne en poids est approximative puisque l'allongement réalisé correspond à une pré-réticulation, les chaînes *allongées* ne sont pas strictement linéaires.

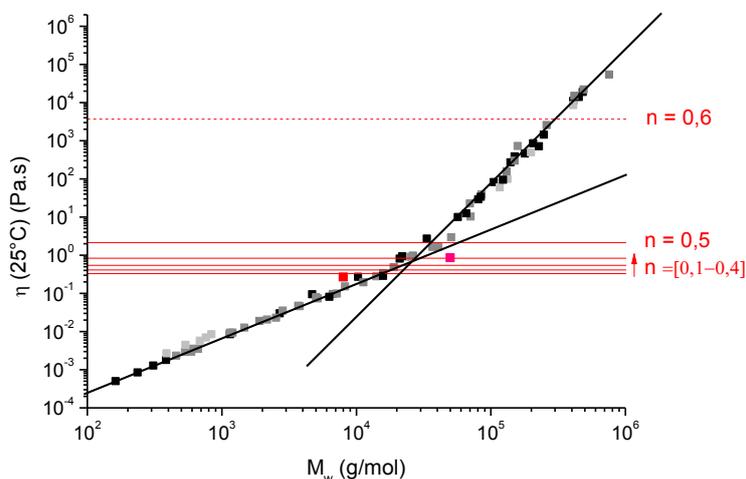


Figure 180 : Évolution de la viscosité de PDMS linéaires avec leur masse moléculaire moyenne en poids. Les viscosités mesurées pour les différents rapports stœchiométriques n sont tracées en rouge. (■ AMS 152, et ■ AMS 163)

La masse critique d'apparition des enchevêtrements pour les poly(diméthylsiloxanes) est $M_c \sim 29\,000$ g/mol. Sur la Figure 180, on observe que cette masse n'est dépassée que si le rapport stœchiométrique n est égal ou supérieur à 0.5. Pour $n=0.6$ la viscosité est très grande, la masse molaire en masse correspondante dépasse largement 50 000g/mol.

1.3. Synthèse des réseaux

L'allongement des chaînes siloxanes est donc réalisé avec des rapports stœchiométriques n de 0.5 et 0.6. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que des réseaux *imine-aldéhyde* obtenus par réaction d'échange entre des fonctions benzylidènes pendantes du *polyimine* et le téréphtaldéhyde présentaient les propriétés mécaniques et *vitrimères* les plus intéressantes. Les réseaux sont formés suivant le même protocole après fonctionnalisation des amines restantes du *polyamine allongé 152+n* en benzylidènes par condensation avec le benzaldéhyde.

1.3.1. Fonctionnalisation imine

La fonctionnalisation en imine s'effectue selon le protocole décrit au chapitre 4, la quantité de THF étant augmentée pour diminuer la viscosité du milieu. Les *polyimines* obtenues seront notées dans la suite **152+0.5Benz** et **152+0.6Benz**. Le protocole expérimental détaillé de la fonctionnalisation est présenté en partie expérimentale.

1.3.2. Formation des réseaux

Le réticulant téréphtaldéhyde est introduit dans les mêmes proportions molaires réticulant par unité diméthylsiloxane (-SiOMe₂-) que pour les réseaux **163Benz T 3** et **163Benz T 5**, obtenus et étudiés au chapitre précédent, c'est-à-dire à 0.44 mol% et 0.74 mol% respectivement, les notations **3** et **5** seront donc conservées.

Les réseaux sont désignés de la manière suivante : **152+n Benz T x**, avec **n** le rapport stœchiométrique [A]/[B], **T** pour signifier que le téréphtaldéhyde a été utilisé comme réticulant, et **x = 3** ou **5** suivant le pourcentage molaire de réticulant introduit (0.44 ou 0.74 mol% respectivement).

Le *polyimine*, **152+0.5Benz** ou **152+0.6Benz**, est solubilisé dans le THF (à 50 et 33 wt% respectivement) pour le fluidifier. Le téréphtaldéhyde est solubilisé dans le THF et ajouté sous agitation à la solution de copolymère. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un gel. Le solvant restant est évaporé sous vide à 120°C pendant une nuit. Le matériau sec est coupé en morceaux et remis en forme à 130°C sous presse (3-4 T) pendant 1h.

Les propriétés mécaniques et *vitrimères* des réseaux sont ensuite étudiées et comparées avec celles des réseaux **163Benz T x** étudiés au chapitre précédent.

1.4. Tests de gonflement

La permanence des réseaux a été étudiée en réalisant des expériences de gonflement dans le THF anhydre pendant 24h (environ 100-130 mg pour 10 mL). Les taux de gonflement Q et les fractions solubles R sont reportés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Résultats des tests de gonflement des réseaux siloxanes *allongés* dans le THF anhydre

Réseaux	152+0.5Benz T 3	152+0.5Benz T 5	152+0.6Benz T 3	152+0.6Benz T 5	163Benz T 3	163Benz T 5
Q (%)	1228	594	957	670	1538	646
R (%)	30.4	17.6	26.4	17.5	29.6	9.8

Les échantillons gonflent sans se dissoudre et reprennent leur forme initiale après séchage ce qui indique que les réseaux formés sont permanents (Figure 181).

Le taux de gonflement et la fraction soluble diminuent avec le taux de réticulation mais ne dépendent pas de l'*allongement* des chaînes, les résultats étant comparables à ceux obtenus pour les réseaux *non allongés* de même taux de réticulation.

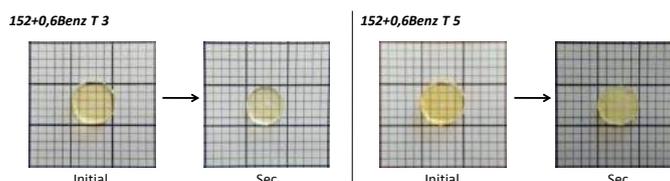


Figure 181 : Échantillons **152+0.6Benz T 3** et **T 5** initiaux et séchés après gonflement pendant 24h dans le THF anhydre.

Alors que les réseaux *non allongés* **163Benz T x** se dissolvaient dans les solvants chlorés (chapitre 4), les réseaux *allongés* **152+nBenz T x** gonflent fortement sans se dissoudre dans le chloroforme anhydre. Les fractions solubles sont similaires à celles obtenues dans le THF anhydre (Tableau 30). Les réseaux peu réticulés **152+nBenz T 3** gonflent énormément et ne reprennent pas leur forme initiale après séchage contrairement aux réseaux **152+nBenz T 5**.

Tableau 30 : Résultats des tests de gonflement des réseaux siloxanes *allongés* dans le chloroforme anhydre

Réseaux	152+0.5Benz T 3	152+0.5Benz T 5	152+0.6Benz T 3	152+0.6Benz T 5
Q (%)	3397	1194	2934	1393
R (%)	29.3	21.9	29.3	26.5

La dissolution des réseaux **163Benz T x** en solvants chlorés a été attribuée à la présence de traces de HCl, qui hydrolysent des fonctions imines pendantes et catalysent la *métathèse* par *transimination*. Ces réactions d'échange conduisent à un réarrangement rapide de la topologie du réseau au fur et à mesure qu'il gonfle, la proportion de boucles augmente (ponts *diimines* intra-chaîne) et le réseau éclate probablement sous forme de micro-gels.

Les réseaux *allongés* **152+nBenz T x** réagissent de façon similaire aux traces de HCl dans le chloroforme : ils gonflent très fortement et ne reprennent pas leur forme initiale après séchage. Néanmoins, l'*allongement* des chaînes sous le point de gel introduit des points de réticulation permanents qui renforcent les réseaux et empêchent leur dissolution sous forme de micro-gels après 24h d'immersion dans les solvants chlorés.

1.5. Relaxation de contraintes

Des expériences de relaxation de contraintes ont été menées sur les réseaux siloxanes *allongés* pour évaluer leur capacité à réorganiser leur topologie. Ces dernières ont été réalisées sur des échantillons circulaires de 50 mm de diamètre afin d'optimiser le signal.

Les courbes de relaxation de contraintes des réseaux **152+0.5Benz T x** sont représentées Figure 182 et celles des échantillons **152+0.6Benz T x** Figure 183. Pour chaque réseau, l'énergie d'activation des réarrangements est déterminée par régression linéaire de la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 31.

Tableau 31 : Temps de relaxation et énergies d'activation pour les réseaux en fonction de l'*allongement* des chaînes siloxanes et du taux de réticulation.

Réseaux	152+0.5Benz T		152+0.6Benz T		163Benz T		
	3	5	3	5	3	5	
τ_R (s)	25°C	950	6850	2080	4550	259	1212
	50°C	310	2450	458	940	57	258
	100°C	80	680	97	92	7.5	22.5
E_a (kJ/mol)	30.2	28.2	37.2	47.8	43.4	49.1	

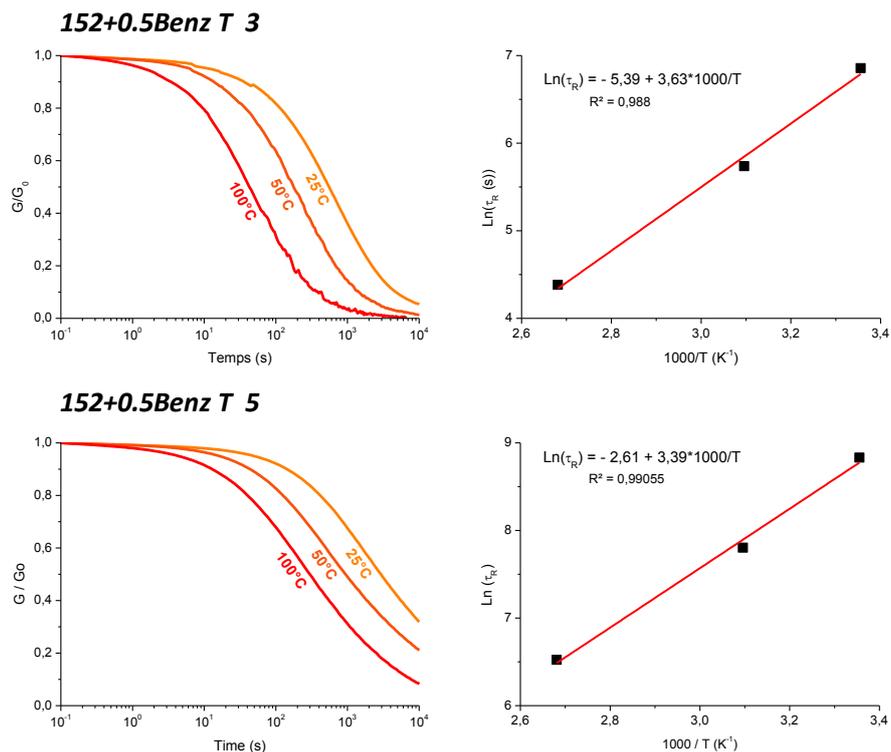


Figure 182 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées des réseaux 152+0.5Benz T x obtenues à différentes températures et variation du logarithme du temps de relaxation avec l'inverse de la température (régression linéaire en rouge)

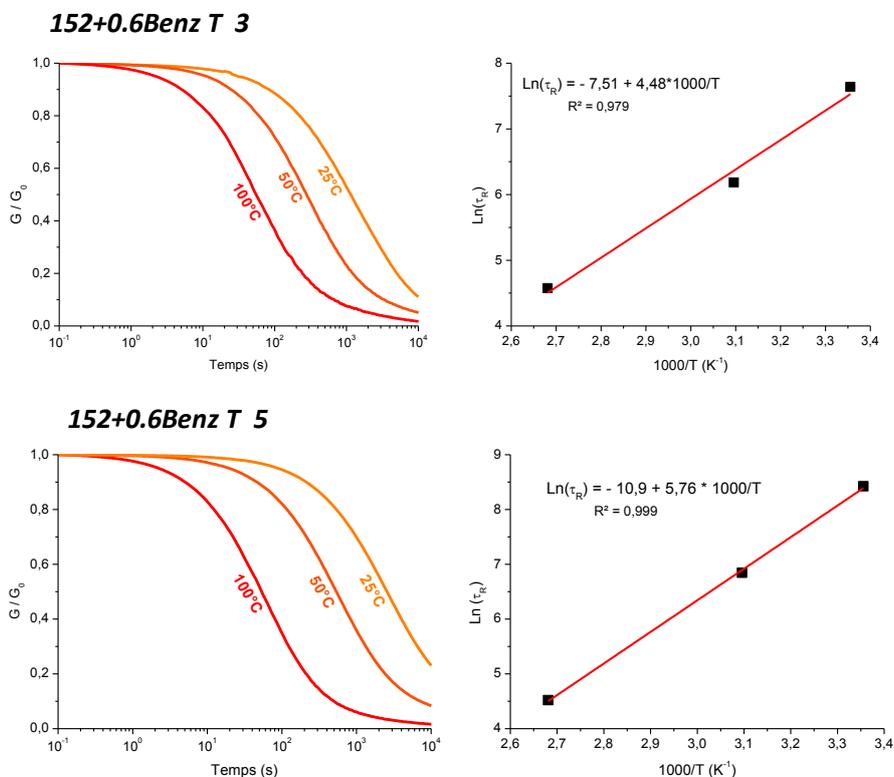


Figure 183 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées pour les réseaux 152+0,6Benz T x obtenues à différentes températures et variation du logarithme du temps de relaxation avec l'inverse de la température (régression linéaire en rouge)

Comme pour les réseaux *non allongés*, les temps de relaxation augmentent avec le taux de réticulation. Les réseaux relaxent presque totalement les contraintes. Pour un même taux de réticulation, les réseaux *allongés* **152+nBenz T x** relaxent plus lentement que le réseau *non allongé* **163Benz T x** correspondant, ce qui s'explique par la *dilution* des fonctions échangeables dans le réseau et une possible réduction de leur mobilité induite par les points de réticulation permanents. Ce ralentissement est d'autant plus marqué que la *dilution* des fonctions échangeables augmente (n = 0.5 à n = 0.6) (à l'exception du réseau **152+0.6Benz T 5** qui relaxe légèrement plus rapidement les contraintes que le réseau **152+0.5Benz T 5**).

Pour une comparaison plus fine des cinétiques de relaxation des différents réseaux, les résultats ont été traités dans le domaine fréquentiel avec le logiciel Reptate. Les relaxations de contraintes sont approchées par un modèle de Maxwell comportant 5 à 8 modes : $G(t) = \sum_{i=0}^{5-8} A_i \exp(-\frac{t}{\tau_i})$, avec τ_i le temps de relaxation du mode i . Les variations de G' et G'' en fonction du taux de cisaillement sont ainsi obtenues pour chaque température, et par une superposition temps-température, une courbe maitresse est construite (Figure 184). Le croisement de G' et de G'' n'a pas lieu au maximum de G'' , ce qui est typique des systèmes associatifs. Le temps correspondant n'est pas le temps de relaxation le plus long puisque le régime terminal est observé pour des fréquences plus basses, en revanche, il nous renseigne sur la dynamique globale du système.

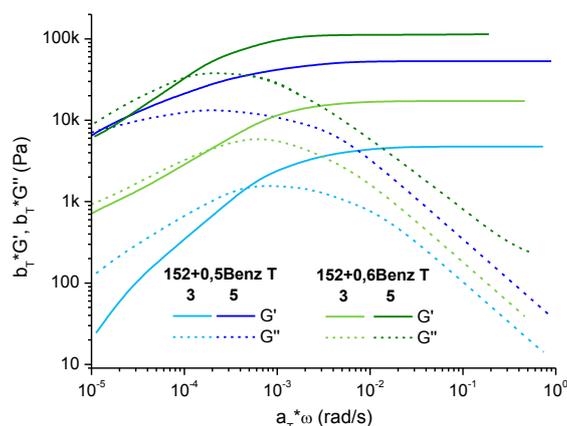


Figure 184 : Balayage en fréquence obtenu à partir des relaxations de contraintes des réseaux **152+nBenz T x** ($T_{\text{réf}} = 25^\circ\text{C}$)

Tableau 32 : Temps de croisement de G' et G'' obtenus à partir des simulations pour les différents réseaux siloxanes ($T_{\text{réf}} = 25^\circ\text{C}$, logiciel Reptate)

Réseaux	152+0.5Benz T		152+0.6Benz T		163Benz T	
	3	5	3	5	3	5
ω (rad/s)	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.32 \cdot 10^{-5}$	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$8.7 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
τ (h)	3.5	132	9.5	20	0,65	4,3

Nous retrouvons, bien évidemment, les mêmes tendances, à savoir que la pré-réticulation sous le point de gel permet de ralentir la cinétique d'échange. De plus, plus c'est réticulé, plus c'est lent.

1.6. Propriétés mécaniques

Afin de quantifier et de comparer les propriétés mécaniques des réseaux *allongés* **152+nBenz T x**, des expériences de traction uniaxiale ont été réalisées.

La Figure 185 regroupe les courbes de traction obtenues pour les réseaux *allongés* **152+nBenz T x** en comparaison avec celles des réseaux *non allongés* de même taux de réticulation **163Benz T x**. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 33.

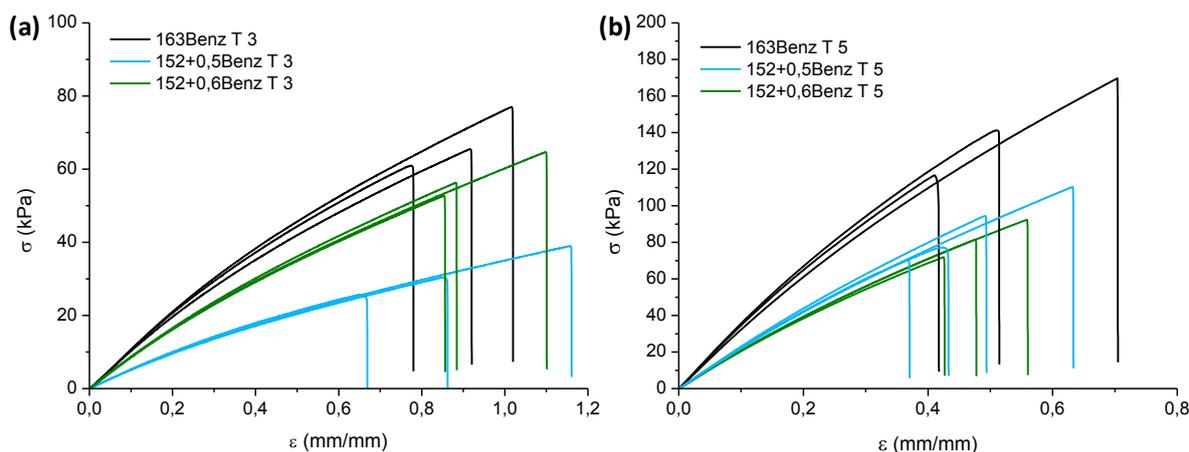


Figure 185 : Courbes de traction obtenues pour les réseaux *allongés* **152+nBenz T x** et *non allongés* **163Benz T x** ($v = 10 \text{ mm/min}$)

Tableau 33 : Propriétés mécaniques des réseaux en fonction de l'allongement des chaînes siloxanes et du taux de réticulation x .

Réseaux	<i>allongés</i>		<i>non allongés</i>
	152+0.5Benz T	152+0.6Benz T	163Benz T
$x = 3$			
E (kPa)	52.3 ± 0.6	86.8 ± 1.3	104 ± 1
σ_R (kPa)	31.7 ± 6.7	57.9 ± 6.1	68 ± 8
ϵ_R (mm/mm)	0.88 ± 0.25	0.94 ± 0.13	0.9 ± 0.1
$x = 5$			
E (kPa)	226 ± 4	207.8 ± 1.8	344 ± 18
σ_R (kPa)	94 ± 16	81.9 ± 10.2	142 ± 26
ϵ_R (mm/mm)	0.51 ± 0.11	0.49 ± 0.07	0.54 ± 0.15

Pour un même taux de réticulation, le module d'Young E et la contrainte à la rupture σ_R des réseaux *allongés* sont plus faibles que ceux du réseau *non allongé* correspondant. Dans le chapitre précédent, la valeur plus élevée du module d'Young des réseaux **163Benz T x** comparés aux réseaux **163 T x** a été attribuée à la clusterisation des benzylidènes pendants par interactions π , créant ainsi des points de réticulation physique qui renforcent le matériau. L'*allongement* des chaînes siloxanes s'accompagne d'une *dilution* des fonctions imines pendantes ($\sim 4 \text{ mol\%}$ de fonctions imines pour les *polyimines* **152+nBenz** vs 6 mol\% pour le *polyimine* **163Benz**) ce qui limite ces interactions. La diminution du

nombre de points de réticulation physique explique alors la diminution du module des réseaux *allongés*.

En revanche, la déformation à la rupture ϵ_R ne varie pas quelque soit le taux d'*allongement* des chaînes. L'*allongement* n'est donc pas suffisant pour atteindre une masse entre points de réticulation suffisamment grande par rapport à la masse critique d'apparition des enchevêtrements et améliorer la ténacité des réseaux siloxanes.

En revanche, le module d'Young du réseau **152+0.6Benz T 3** est supérieur à celui du réseau **152+0.5Benz T 3** alors que ceux des réseaux **152+0.6Benz T 5** et **152+0.5Benz T 5** sont identiques. Cette différence peut s'expliquer par l'existence d'enchevêtrements au sein du réseau **152+0.6Benz T 3** : les chaînes sont suffisamment longues et le taux de réticulation suffisamment bas pour permettre aux chaînes de s'enchevêtrer légèrement. Néanmoins, pour les réseaux plus réticulés ($x=5$), ces enchevêtrements disparaissent : indépendamment de l'*allongement* des chaînes, la masse entre points de réticulation devient alors plus faible que la masse critique d'apparition des enchevêtrements, les réseaux *allongés* ont alors des propriétés mécaniques identiques.

L'*allongement* des chaînes siloxanes ralentit la cinétique de réarrangement en diluant les fonctions échangeables dans le réseau. À l'exception du réseau **152+0.5Benz T 3**, les réseaux *allongés* ne fluent pas sous leur propre poids contrairement aux réseaux *non allongés*. Cependant, les propriétés mécaniques de ces réseaux *allongés* sont décevantes : leurs modules d'Young sont inférieurs à ceux des réseaux *non allongés* **163Benz T x**, la dilution des fonctions benzylidènes pendantes diminuant la densité de réticulation physique, et leurs déformations à la rupture sont similaires, signe que la masse entre points de réticulation est toujours insuffisante pour former suffisamment d'enchevêtrements. Pour obtenir un matériau plus élastique, il faudra donc chercher à allonger encore davantage les chaînes, bien au-delà de la masse critique d'apparition des enchevêtrements M_c . Cependant le point de gel étant ici dépassé pour $n = 0.65$, il faudra repenser le réactif utilisé pour l'allongement, notamment synthétiser un copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane téléchélique avec des fonctions terminales différentes des fonctions amines et ainsi induire un véritable allongement et non une pré-réticulation sous le point de gel. L'utilisation d'un polymère siloxane téléchélique beaucoup plus grand que celui utilisé est également une solution à envisager pour réaliser l'allongement.

On s'intéresse maintenant à la seconde voie de renforcement des élastomères, c'est-à-dire à l'introduction de charges dans la matrice polymère.

2. Renforcement par des charges

Pour améliorer les propriétés mécaniques des élastomères, des particules, *charges* ou *renforts*, sont incorporées dans la matrice polymère,¹⁵⁸ le plus souvent, du noir de carbone,¹⁵⁹ des nanotubes de carbone¹⁶⁰ ou de la silice.¹⁶¹ De nombreuses études ont montré que l'amélioration des propriétés mécaniques (augmentation du module élastique, meilleure résistance à l'abrasion et à la déchirure) était d'autant plus importante que les charges ont une grande surface spécifique (définie comme la

surface de la charge développée par unité de masse). En d'autres termes, l'interface entre la charge et la matrice polymère doit être la plus grande possible.¹⁶²

La silice précipitée est couramment utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques des élastomères, notamment celles des caoutchoucs dans le domaine des pneumatiques. En 1992, Michelin a développé un pneumatique *vert* en remplaçant le traditionnel noir de carbone par de la silice précipitée,¹⁶³ ce qui a permis de réduire la consommation de carburant d'un véhicule de 5 à 7%.¹⁶⁴ Ces silices de précipitation industrielles sont notamment commercialisées par Solvay sous la gamme Zéosil®. Nous avons choisi la Zéosil® Z1165MP qui présente une grande surface spécifique (160 m²/g).

2.1. Zéosil® Z1165MP

La silice amorphe de précipitation est un matériau granulaire qui présente une structure multi-échelle présentée en Figure 186.¹⁶³ La Zéosil® Z1165MP est composée de *particules élémentaires* de 20 nm de diamètre qui coalescent et forment des *agrégats* de 50 nm de diamètre moyen. Ces agrégats s'agglomèrent entre eux pour former des *agglomérats*, amas d'agrégats de taille allant de 0.2 à 30 µm. Enfin, ces agglomérats forment des objets macroscopiques dont la taille peut atteindre le millimètre, les *granules*.

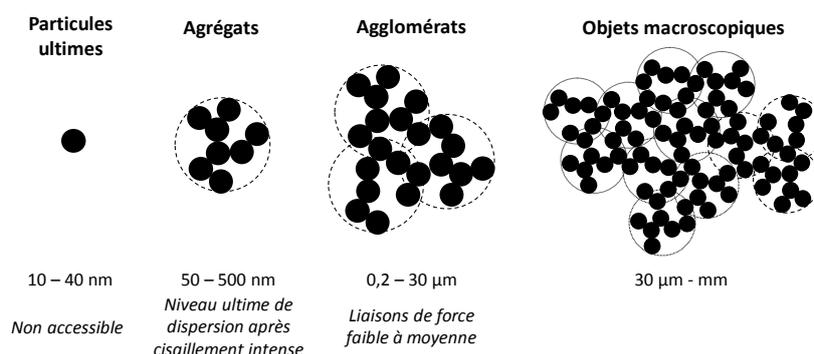


Figure 186 : Les différentes échelles de taille des particules constituant la silice de précipitation. D'après ¹⁶³

Les particules ultimes étant liées entre elles chimiquement, elles résistent à un cisaillement intense, et la plus petite entité accessible est l'agrégat. Les agglomérats se forment par interactions de Van der Waals entre agrégats. A l'échelle des macroparticules (ou *micro-perle*, Figure 187), ces forces devenant trop faibles, ce sont des liaisons hydrogène ou électrostatiques qui sont essentiellement responsables des interactions entre agglomérats.¹⁶⁵

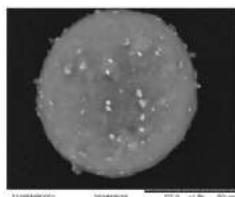


Figure 187 : Image MEB d'une micro-perle de la Zéosil® Z1165MP. D'après ¹⁶⁶

La Zéosil® Z1065MP est commercialisée sous forme de micro-perles poreuses de diamètre 250-300µm, leur porosité ϵ désignant le rapport du volume total des vides sur le volume total de la micro-perle. Ses principales caractéristiques et propriétés sont données dans le Tableau 34.^{166,165}

Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques de la Zéosil® Z1165MP, D'après ^{166,165}

Mesure	Z1165MP
Diamètre des micro-perles (µm)	279 ± 2
Surface spécifique (m ² /g)	160
Masse volumique de la particule élémentaire (g/cm ³)	2.179 ± 0.004
Diamètre des particules élémentaires (nm)	20
Nombre de OH/nm ²	6-8
Diamètre moyen des agrégats (nm)	50
Porosité (%)	80
Diamètre moyen des pores (nm)	29

2.2. Interactions charges/matrice polymère

La bonne dispersion des charges repose essentiellement sur les interactions entre leur surface et la matrice polymère, interactions qui doivent être suffisamment fortes pour contrer celles entre particules. Dans le cas de charges non fonctionnalisées, les interactions avec les chaînes polymères sont faibles (liaisons hydrogène, Van der Waals) mais nombreuses, ce qui rend difficile leur détachement complet. L'adsorption (*physisorption*) des chaînes polymères peut se faire à la surface des charges (*polymère lié*) ou dans les vides de la charge (*polymère infiltré ou occlus*) (Figure 188)).

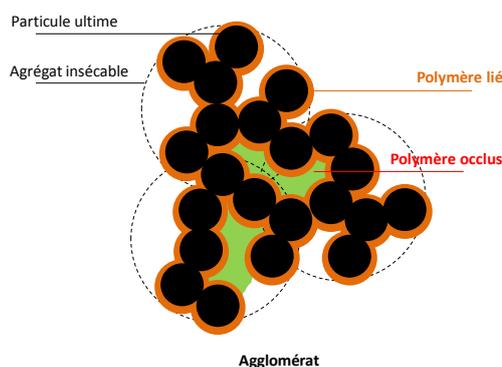


Figure 188 : Représentation schématique du polymère lié et du polymère occlus (d'après ¹⁶⁷)

2.2.1. Polymère lié

Le polymère *lié* est la fraction de polymère qui demeure irréversiblement liée à la surface de la charge après une extraction prolongée aux solvants. Dans le cas d'élastomères siloxanes renforcés par de la silice, les interactions sont des liaisons hydrogène établies entre les groupements silanols en surface de la silice et les atomes d'oxygène du squelette polysiloxane. Ces interactions étant faibles (10 à 40

kJ/mol), l'efficacité de l'adsorption repose sur leur nombre. La quantité de chaînes siloxanes adsorbées dépend donc de la densité de silanols en surface de la silice et de leur masse moléculaire moyenne.¹⁶⁸ Les chaînes peuvent également s'adsorber sur plusieurs particules engendrant ainsi des nœuds de réticulation physique.

La mobilité des chaînes polymères dépend de leur éloignement par rapport à la surface de la charge.¹⁶⁹ Dans le cas d'élastomères de poly(éthylacrylate) renforcés par de la silice, Montes et al.¹⁷⁰ ont ainsi mis en évidence l'existence d'un gradient de T_g autour des particules, pouvant être modulé par le greffage de groupes fonctionnels à leur surface. Ces agents de couplage formant des liaisons covalentes fortes réduisent fortement la mobilité des chaînes au voisinage de la surface.¹⁷¹

2.2.2. Polymère occlus

La Zéosil® Z1165MP, ainsi que les charges renforçantes en général, sont composées d'agrégats ou d'agglomérats qui présentent des vides interparticulaires suffisamment grands pour qu'une partie de la matrice polymère puisse y pénétrer. Dans ce cas, la fraction de polymère *occlus* peut être considérée comme faisant partie intégrante de la charge, ce qui conduit à une augmentation de la fraction volumique en particules solides.¹⁷² De la même façon, l'agrégation de nanoparticules peut engendrer l'occlusion d'une fraction de la matrice polymère, augmentant la fraction volumique effective des charges et ce même à faible fraction volumique.¹⁶¹

2.3. Phénomènes de dissipation d'énergie au sein d'élastomères chargés

Les élastomères chargés dissipent une grande partie de l'énergie qui leur est fournie. La proportion d'énergie dissipée au cours d'un cycle de sollicitation est représentée par le module de perte G'' . Cette dissipation se traduit par l'apparition de deux phénomènes bien spécifiques : *l'effet Payne*¹⁷³ et *l'effet Mullins*.^{174,175} L'effet Mullins peut également être observé pour des élastomères non chargés semi-cristallins ou pouvant cristalliser sous déformation. Dans cette partie, nous ne présenterons que les premiers résultats de l'étude sur l'effet Mullins de nos élastomères siloxanes chargés.

2.3.1.1. Effet Payne

L'incorporation de charges dans les élastomères introduit une non-linéarité de leur comportement viscoélastique aux faibles déformations ($\epsilon < 50\%$). Ce phénomène, mis en évidence en 1971 par A. R. Payne,¹⁷³ se caractérise par une chute du module de conservation G' , lorsque l'élastomère chargé est soumis à une sollicitation périodique d'amplitude γ croissante (Figure 189 (a)).

Aux très faibles déformations, G' est indépendant de la déformation et sa valeur G'_0 augmente fortement avec le taux de charges. Pour des déformations plus grandes, G' chute et atteint une valeur minimale G'_∞ , supérieure à celle du réseau non chargé. L'amplitude de cet effet, $\Delta = G'_0 - G'_\infty$, augmente non linéairement avec le taux de charge. Cette chute du module apparaît pour des plus faibles déformations lorsque le taux de charge augmente.¹⁷⁶ De plus, pour un taux de charge donné,

l'amplitude diminue avec la température. Le module initial G_0' est fortement impacté par la dispersion des charges dans la matrice élastomère : il diminue fortement avec l'amélioration de l'état de dispersion des charges. La chute du module élastique G' s'accompagne d'un maximum du module de perte G'' , traduisant l'aspect dissipatif du phénomène (Figure 189 (b)).

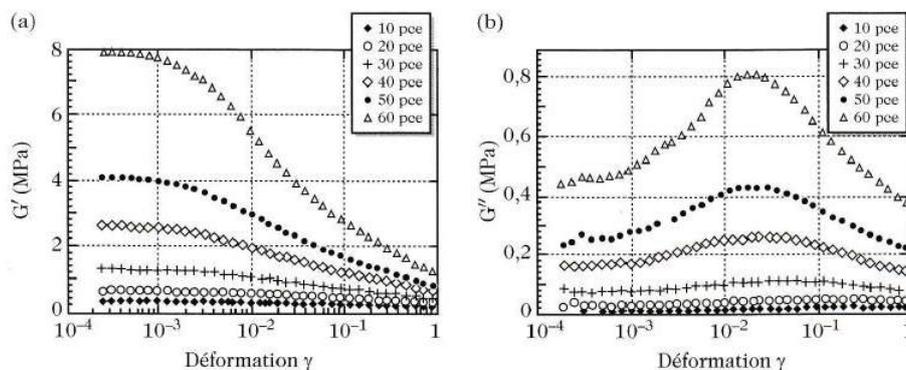


Figure 189 : (a) Module de conservation G' et (b) module de perte G'' à 1 Hz en fonction de l'amplitude de déformation γ pour des composites PDMS-silice à différents taux de charge.¹⁷⁷, pce = partie pour cent parties d'élastomère.

Le mécanisme de ce phénomène non linéaire est toujours sujet à controverse et de nombreuses théories ont été proposées.¹⁷⁸

Certains auteurs attribuent cette chute du module G' à la rupture du réseau de charges. Kraus¹⁷⁹ décrit les interactions entre charges par les forces de Van de Waals. Sous l'effet de sollicitations sinusoïdales, les contacts entre les charges sont continuellement rompus et reformés. Au-delà d'une certaine déformation critique, γ_c , les liens ne se reforment pas et la chute du module est proportionnelle au nombre de liens rompus. Une autre hypothèse portée par Huber et al.¹⁸⁰ relie cet effet à l'existence d'un réseau de charges percolé qui se rompt en entités de plus en plus petites lorsque l'amplitude de la déformation augmente. D'autres théories s'appuient sur les interactions charges/polymère. Maier et al.¹⁸¹ expliquent ces interactions par des phénomènes de physisorption du polymère à la surface des charges. Ces liaisons, selon leur force, peuvent être détruites sous l'effet d'une contrainte mécanique ou d'une élévation de la température. Cependant aucun de ces modèles ne permet de rendre compte de toutes les observations expérimentales : ceux de Kraus et d'Huber n'expliquent pas l'effet de la température et celui de Maier l'effet de la fraction volumique.

Montes et coll.^{170,182} interprètent l'effet Payne par l'existence d'une couche vitreuse autour des particules. Cette couche d'élastomère, d'une épaisseur voisine du nanomètre, va fortement se lier à la surface de la charge par des interactions de Van der Waals de type dipôle-dipôle, des liaisons hydrogène dans le cas de la silice ou des liaisons covalentes dans certains cas. Ainsi immobilisée, cette couche présente une température de transition vitreuse plus élevée que celle de l'élastomère libre. Un gradient de T_g apparaît alors lorsqu'on s'éloigne de la surface de la charge vers la matrice, le polymère passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique (Figure 190). Sous l'effet de la contrainte, la couche vitreuse se plastifie et le module élastique G' diminue. Cette interprétation permet de rendre compte à la fois de l'effet de la température (diminution de l'épaisseur de la couche vitreuse et donc du module) et de l'effet du taux de charge (augmentation du volume des couches perturbées).

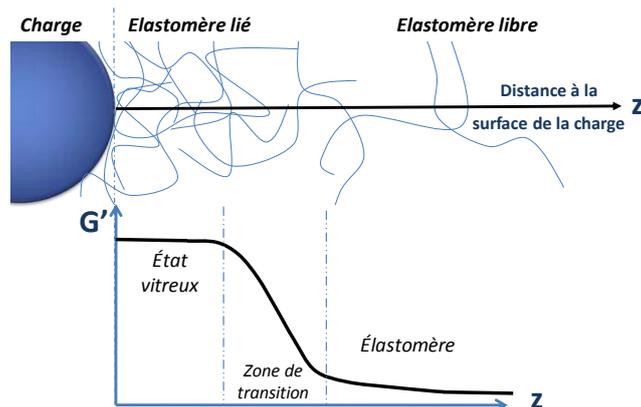


Figure 190 : Schéma illustrant la variation du module élastique d'un élastomère lié à une particule en fonction de la distance à la surface. (Adapté d'après ¹⁸²)

Montes et coll.^{183,167} ont par ailleurs mis en évidence l'influence de l'état de dispersion des charges sur l'amplitude de l'effet Payne et sur la dépendance du module élastique avec la température. Lorsque les particules sont bien dispersées, l'effet Payne disparaît et le module élastique varie peu avec la température (Figure 191 (a)). En revanche, lorsque les particules sont agrégées, l'amplitude de l'effet Payne est plus prononcée et leur module élastique diminue fortement avec la température (Figure 191 (b)).

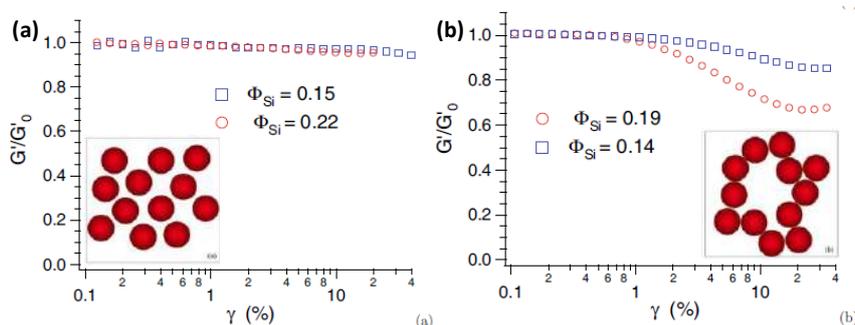


Figure 191 : Influence de l'état de dispersion des charges sur l'amplitude de l'effet Payne (a) bonne dispersion des charges, (b) mauvaise dispersion des charges. D'après ¹⁸³

Ce phénomène reste néanmoins un sujet actuel de controverse comme en témoignent les divergences entre théories sur son origine. Dans leur revue, Allegra et al.¹⁷⁸ précisent qu'il est très difficile de décorrélérer les effets de structure des effets d'interactions, ce qui complique grandement l'interprétation sans ambiguïté de l'effet Payne.

2.3.1.2. Effet Mullins

Aux plus grandes déformations, l'incorporation de charges dans un élastomère fait apparaître une perte de rigidité après la première expérience de traction. C'est l'effet Mullins.¹⁷⁴ Tant que les déformations sont inférieures ou égales à celle de la première traction, les courbes contrainte-déformation se superposent. Pour des déformations supérieures, la courbe complète celle de la première traction et lors de la décharge, une déformation résiduelle persiste.

Le mécanisme à l'origine de ce ramollissement est la rupture des interactions entre les particules et les chaînes de polymère. Au cours de la première traction, les chaînes de polymère se détachent partiellement et/ou glissent à la surface des charges, ce qui conduit à une perte de module. Bueche¹⁸⁴ différencie les zones en fonction de leur concentration en charges. Les zones de faible concentration en charges se déforment davantage que celles de forte concentration, leur module étant plus faible. Les charges, reliées entre elles par des chaînes du réseau, s'éloignent sous la déformation, ce qui crée des contraintes sur les segments les plus courts pouvant aller jusqu'à leur rupture (Figure 192). Une fois rompus lors du premier cycle, ces liens ne contribuent plus au renforcement lors des cycles suivants, d'où la perte de rigidité observée.

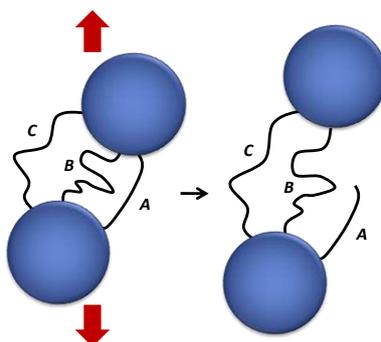


Figure 192 : Schéma illustrant la perte de rigidité d'un élastomère chargé d'après le modèle de Bueche ¹⁸⁴ : la chaîne la plus courte (A) est la première à atteindre son extension maximale, provoquant ainsi son détachement.

La rupture des agrégats de charges a également été proposée comme origine de l'effet Mullins par Kraus et al.¹⁸⁵ qui n'ont pas observé de changement significatif de la densité de réticulation et du volume lors de l'étirement d'élastomères chargés.

La dureté des composites élastomères peut être partiellement restaurée après de longues périodes de repos, à des températures élevées ou par immersion dans un solvant.^{186,187} Dans ces conditions, les chaînes polymères peuvent diffuser et se réabsorber à la surface des particules. Cette réversibilité n'est pourtant pas habituellement observée pour les élastomères siloxanes renforcés par de la silice,¹⁷⁵ même après 26 semaines.¹⁸⁸

2.4. Synthèse des composites siloxanes *vitrimères* /silice

Les élastomères composites ont été réalisés en solvant (THF) selon le protocole suivant. 30 wt% de Zéosil® Z1165MP sont dispersés dans du THF, 30 minutes dans un bain à ultrasons puis 1h sous forte agitation magnétique (1000 rpm). Le copolymère *polyimine (non allongé 163Benz* ou *allongé 152+0.6Benz)* est alors ajouté et l'agitation maintenue pendant 2h (800-900 rpm). Une solution de réticulant dans le THF est ensuite ajoutée sous agitation. Après formation du gel (environ 6h), le solvant est éliminé sous vide à 120°C pendant la nuit. Le matériau sec est ensuite coupé en petits morceaux et remis en forme à 130°C sous presse (4-5 T) pendant 1h.

Tous les élastomères composites sont souples, transparents et légèrement jaune (Figure 193). La transparence des matériaux obtenus suggère une bonne dispersion de la Zéosil® au sein des

différentes matrices siloxanes. Dans la désignation des composites, **30p** indique le pourcentage massique de silice introduit. La composition générale en pce des matériaux synthétisés est détaillée dans le Tableau 35.

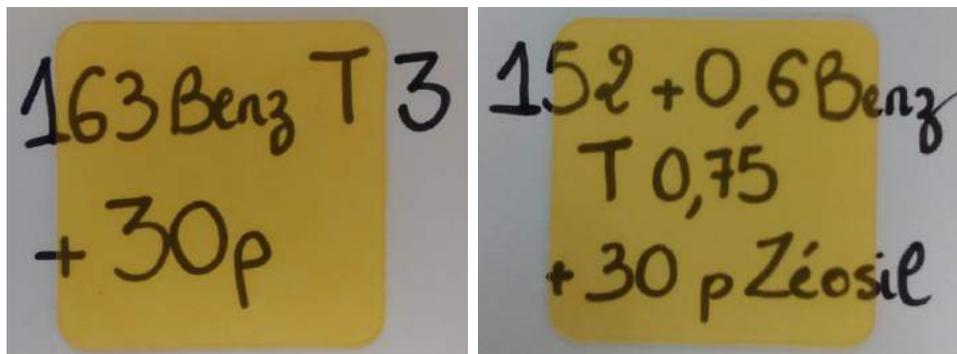


Figure 193 : Composites *vitrimères* siloxanes/silice : *non allongé* 163Benz T 3 + 30p (gauche) ; *allongé* 152+0.6Benz T 3 + 30p (droite)

Tableau 35 : Composition des composites synthétisés en pce (partie pour cent parties d'élastomère)

Composants	pce
polymère	100
Zéosil® Z1165MP	43
téréphtalaldéhyde	0.755

Les propriétés des composites sont étudiées et comparées à celles des matrices correspondantes.

3. Propriétés des composites *vitrimères* /silice

3.1. Tests de gonflement

La permanence des réseaux composites a été étudiée en réalisant des expériences de gonflement dans le THF et dans le chloroforme anhydres pendant 24h. Les résultats obtenus pour le composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p** sont présentés dans le Tableau 36

Tout comme le réseau **163Benz T 3**, le réseau composite **163 Benz T 3 + 30p** gonfle sans se dissoudre en bon solvant inerte, le THF, et reprend sa forme initiale après séchage (Figure 194). On n'observe pas de particules dans le surnageant, ce qui confirme que les particules de silice sont piégées dans le réseau. L'échantillon sec est légèrement plus petit et plus opaque que l'échantillon initial. En bon solvant, les chaînes de siloxanes adsorbées à la surface de la silice vont partiellement se détacher. Au cours du séchage, elle se réadsorbent mais pas de façon sélective, ce qui peut conduire à la formation de petits agrégats (opacité) et de polymère *occlus* (contraction du volume).

Le taux de gonflement du réseau composite **163Benz T 3 + 30p** est très nettement inférieur à celui de la matrice seule, bien que les fractions solubles soient similaires. Ce résultat met en évidence les interactions des chaînes siloxanes avec la surface de la silice qui, même en bon solvant, sont retenues et limitées dans leur déploiement.

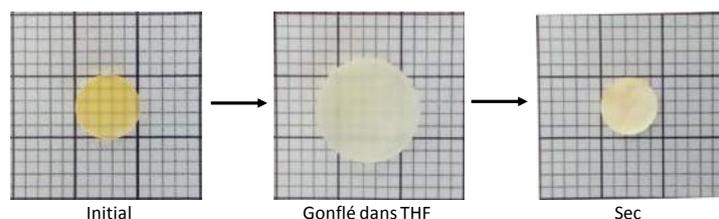


Figure 194 : Gonflement du réseau composite *allongé* 163Benz T 3 + 30p dans le THF anhydre (24h).

Tableau 36 : Résultats des tests de gonflement dans le THF et le chloroforme anhydres après 24h pour les réseaux *non allongés* 163Benz T 3 et 163Benz T 3 + 30p

Solvant	THF		Chloroforme	
Réseaux	163Benz T 3	163Benz T 3 + 30p	163Benz T 3	163Benz T 3+ 30p
Q (%)	1538	488	Dissolution	
R (%)	29.6	32		

De la même manière que la matrice seule **163Benz T 3**, le réseau composite se dissout dans le chloroforme, les liens imines étant partiellement hydrolysés par les traces de HCl, impliquant ainsi une dépolymérisation en microgels. À l'issue du test de gonflement, après dissolution de la matrice, les particules de silice sont agrégées au fond du flacon. Les solvants chlorés ne peuvent donc pas être considérés comme inertes pour ce type de réseaux. Ce résultat sera mis à profit pour le recyclage des composites (cf 4.2).

Les résultats des expériences de gonflement dans le THF et le chloroforme anhydres (24h) pour les composites *allongés* **152+0.6Benz T 3 + 30p** sont présentés dans le Tableau 37.

Tout comme la matrice seule **152+0.6Benz T 3**, le réseau composite gonfle sans se dissoudre aussi bien dans le THF que dans le chloroforme, montrant qu'il est permanent. Comme précédemment, la présence de particules de silice limite le taux de gonflement, et on observe une opacification et une légère contraction du matériau après séchage.

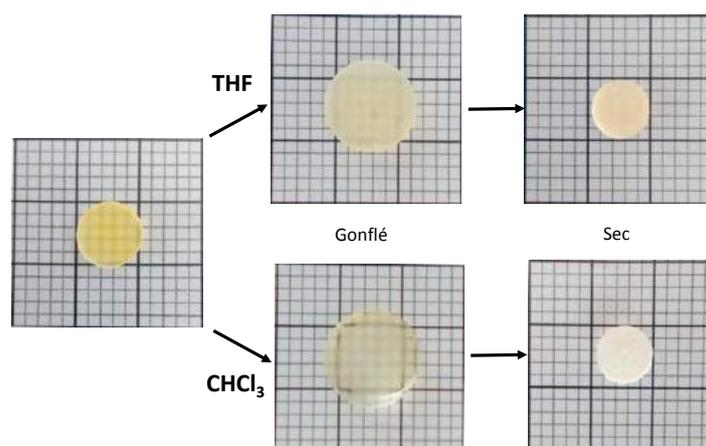


Figure 195 : Gonflement du réseau composite *allongé* 152Benz T 3 + 30p dans le THF (en haut) et le chloroforme (en bas) anhydres (24h).

Tableau 37 : Résultats des tests de gonflement dans le THF et le chloroforme anhydres après 24h pour les réseaux *allongés* 152+0,6Benz T 3 et 152+0,6Benz T 3 + 30p

Solvant	THF		Chloroforme	
	152+0.6Benz T 3	152+0.6Benz T 3 + 30p	152+0.6Benz T 3	152+0.6Benz T 3 + 30p
Q (%)	957	327	2392	1172
R (%)	26.4	28	22	41

3.2. Relaxation de contraintes

Nous allons à présent étudier l'influence des charges de silice sur la capacité des réseaux à réorganiser leur topologie sous contrainte. Des expériences de relaxation de contraintes ont été réalisées sur des échantillons circulaires de 50 mm de diamètre.

Les courbes de relaxation de contraintes des composites *non allongés* 163Benz T 3 + 30p et *allongés* 152+0.6Benz T 3 + 30p sont représentées Figure 196. Pour chaque réseau, l'énergie d'activation des réarrangements est déterminée par régression linéaire de la variation du logarithme du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 38.

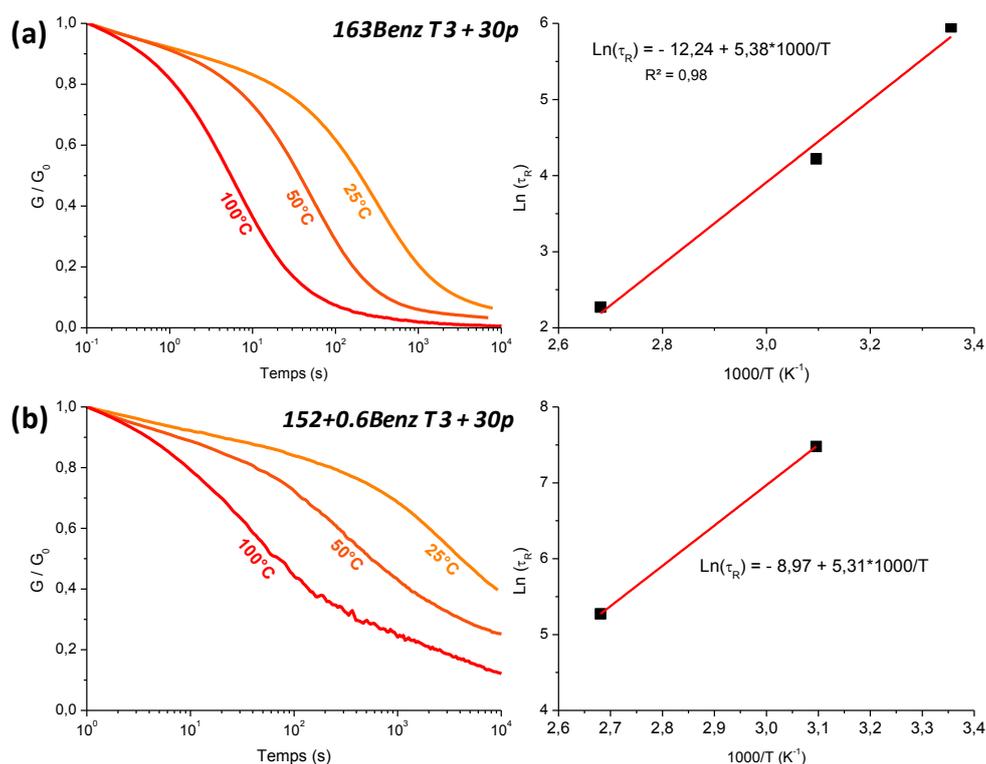


Figure 196 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées des réseaux composites (a) *non allongé* 163Benz T 3 + 30p et (b) *allongé* 152+0.6Benz T 3 + 30p obtenues à différentes températures et variation du logarithme du temps de relaxation avec l'inverse de la température (régression linéaire en rouge)

Tableau 38 : Temps de relaxation et énergies d'activation pour les réseaux composites *non allongés* 163Benz T 3 + 30p et *allongé* 152+0.6Benz T 3 + 30p comparés à ceux des matrices respectives.

Réseaux	<i>non allongés</i>		<i>allongés</i>		
	163Benz T 3 + 30p	163Benz T 3	152+0.6Benz T 3 + 30p	152+0.6Benz T 3	
τ_R (s)	25°C	385	259	>10 ⁴	2080
	50°C	68	57	1768	458
	100°C	9.8	7.5	195	97
E_a (kJ/mol)	45	43.4	44.1	37.2	

Les composites relaxent moins vite les contraintes que leurs matrices correspondantes. En effet, l'incorporation de charges augmente la densité de réticulation effective par adsorption des chaînes siloxanes à la surface des particules. Leur mobilité ainsi réduite ralentit la cinétique des réactions d'échange. Pour le composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p**, le ralentissement des échanges est peu marqué, l'énergie d'activation reste identique et les contraintes sont totalement relaxées. En revanche, l'effet est beaucoup plus important pour le composite *allongé* **152+0.6Benz T 3 + 30p**, non totalement relaxé après 3h à 100°C. Dans ce cas, l'effet conjugué de la dilution des fonctions échangeables et de l'adsorption des chaînes siloxanes à la surface des particules de silice ralentit fortement les propriétés *vitrimères* du composite.

Nous allons maintenant étudier l'effet de la Zéosil® Z1165MP sur les propriétés mécaniques des réseaux composites.

3.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des réseaux composites ont été testées en traction uniaxiale. Les courbes de traction des réseaux composites *non allongé* **163Benz T 3 + 30p** et *allongé* **152+0.6Benz T 3 + 30p** sont présentées en Figure 197 et les résultats correspondants regroupés dans le Tableau 39.

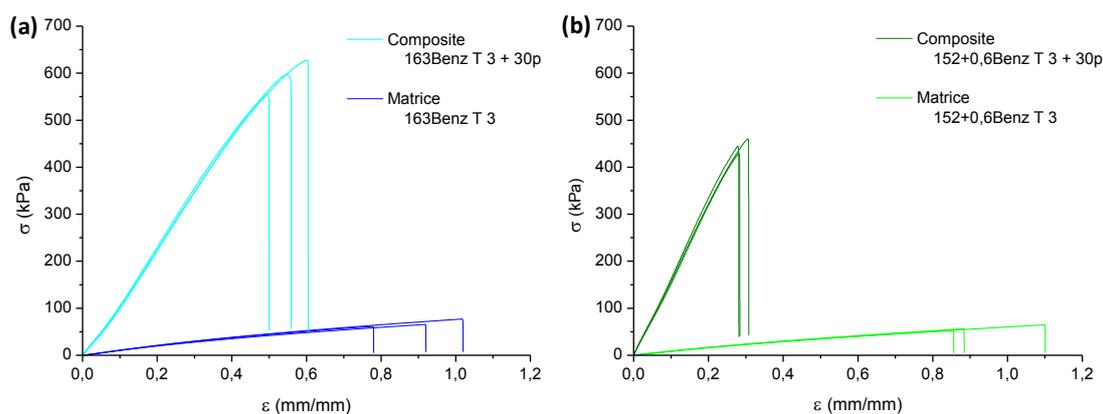

Figure 197 : Courbes de traction des réseaux composites (a) *non allongé* 163Benz T 3 + 30p et (b) *allongé* 152+0.6Benz T 3 + 30p comparées à celles de leur matrice respective ($v = 10\text{mm/min}$)

Tableau 39 : Propriétés mécaniques des réseaux composites *non allongé* 163Benz T 3 + 30p et *allongé* 152+0.6Benz T 3 + 30p comparées à celles de leur matrice respective ($v = 10\text{mm/min}$)

Réseaux	<i>non allongés</i>		<i>allongés</i>	
	163Benz T 3 + 30p	163Benz T 3	152+0.6Benz T 3 + 30P	152+0.6Benz T 3
E (kPa)	962 ± 44	104 ± 1	1557 ± 50	86.8 ± 1.3
σ_R (kPa)	593 ± 37	68 ± 8	445 ± 15	57.9 ± 6.1
ϵ_R	0.55 ± 0.05	0.9 ± 0,12	0.29 ± 0.01	0.94 ± 0.13

L'incorporation de 30wt% de Zéosil® Z1165MP renforce fortement le module d'Young et la contrainte à la rupture des matrices élastomères, de +82% et +77% pour la matrice *non allongée* **163Benz T 3** et de +170% et +67% pour la matrice *allongée* **152+0.6Benz T 3**. En contre partie, la déformation à la rupture des composites est réduite de 40% et 70% respectivement.

Le module d'Young de matériaux composites constitués d'une matrice polymère et de particules sphériques peut être prédit par le modèle de Guth et Gold.¹⁸⁹ Ce modèle, basé sur la théorie d'Einstein de particules rigides dans un régime dilué, prend en compte le module de la matrice E_0 , la quantité et la taille des particules (fraction volumique ϕ) et l'interaction inter-particules (terme quadratique de l'équation (1))

$$(1) \quad E = E_0(1 + 0,67\phi + 1,62\phi^2)$$

Pour le réseau composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p**, E_0 valant 104 kPa et ϕ 0.12, le module d'Young théorique serait de 115 kPa, ce qui est 10 fois plus faible que la valeur expérimentale. En effet, ce modèle, basé seulement sur l'effet géométrique de l'ajout d'une fraction solide dans une matrice molle, ne prend pas en compte les interactions charges/matrice polymère et l'agrégation des particules. Or, le polymère *lié* participe au renforcement,¹⁹⁰ puisque les chaînes siloxanes s'adsorbent à la surface de la silice par liaisons hydrogène avec les silanols de surface. Les particules se comportent donc comme des points de réticulation multifonctionnels. Par ailleurs, les chaînes liées peuvent s'enchevêtrer avec les chaînes libres de la matrice, ce qui a également pour effet d'augmenter la densité de réticulation effective.¹⁹¹ L'agrégation des particules, comme c'est le cas pour la Zéosil® Z1165MP dans sa forme la plus divisée (cf Figure 186), participe également au renforcement. En effet, les vides inter-particulaires des agrégats confinent des chaînes de polymères, formant une fraction de polymère *occlus* non sollicitée lors des déformations et modifiant la fraction effective de la charge (cf Figure 188).¹⁹² De plus, ce polymère confiné entre les charges permet de former un réseau de charges.¹⁹³

Le renforcement est particulièrement important pour le composite *allongé* **152+0.6Benz T 3 + 30p**. La fraction massique de charges introduite étant la même dans les deux types de matrice, cette différence de renforcement ne peut s'expliquer que par une interaction plus efficace entre les charges et la matrice. En effet, l'allongement des chaînes siloxanes du copolymère **AMS 152** ($M_w \sim 8\ 000$ g/mol) sous leur point de gel introduit des fonctions OH et NH au sein du réseau qui peuvent former des liaisons hydrogène avec la charge et ainsi augmenter la fraction de polymère *lié*. D'autre part, la distribution en taille des chaînes allongées est plus polydisperse que celle du copolymère **AMS 163** ($M_w \sim 50\ 000$ g/mol). Les petites chaînes pénètrent plus facilement dans les vides inter-particulaires, la fraction de polymère *occlus* est donc plus grande. Ainsi, les fractions de polymères *lié* et *occlus* étant

plus importantes que pour le réseau composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p**, la densité de réticulation effective ainsi que la fraction volumique effective des charges sont plus grandes, ce qui résulte en un renforcement accru.

3.4. Étude qualitative de l'effet Mullins

Comme nous l'avons exposé précédemment, les composites élastomères présentent un effet Mullins aux grandes déformations, c'est-à-dire qu'ils perdent de leur rigidité après un premier étirement et peuvent présenter une déformation résiduelle pour des déformations plus importantes. Ce phénomène est attribué à une rupture de segments polymères au sein de la matrice et au détachement/glisement des segments adsorbés à la surface des particules. L'effet peut être partiellement supprimé après un temps de repos long, un chauffage du matériau ou par immersion dans un solvant. En effet, dans tous les cas, les chaînes polymères diffusent et se réadsorbent à la surface des particules, restaurant ainsi tout ou une partie du renforcement initial. Cependant, cette récupération n'est généralement pas observée pour les composites siloxanes/silice.^{175,188}

Les expériences de gonflement et de relaxation de contraintes ont démontré que les composites de notre étude sont *vitrimères*. Cette propriété pourrait donc aider à la recouvrance de l'effet Mullins à température ambiante et sur des temps courts.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les composites présentent bien un effet Mullins. Le composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p** a été soumis, à température ambiante, à 3 déformations différentes (20, 40 et 60%), avec 3 cycles consécutifs pour chaque déformation (Figure 196). Le composite casse à environ 85% de déformation. La vitesse de la traverse est fixée à 150 mm/min pour limiter la relaxation de contrainte sur le temps de l'expérience. Les courbes obtenues sont comparées à celle d'une traction simple réalisée à la même vitesse (en rouge, Figure 196). L'effet Mullins est bien visible : il y a un ramollissement de l'échantillon après la première expérience de traction avec l'apparition d'une déformation résiduelle. Pour une même déformation, les courbes sont quasiment superposables et les courbes aux déformations supérieures complètent celles des tractions précédentes. L'enveloppe des différents cycles correspond à la courbe de traction simple.

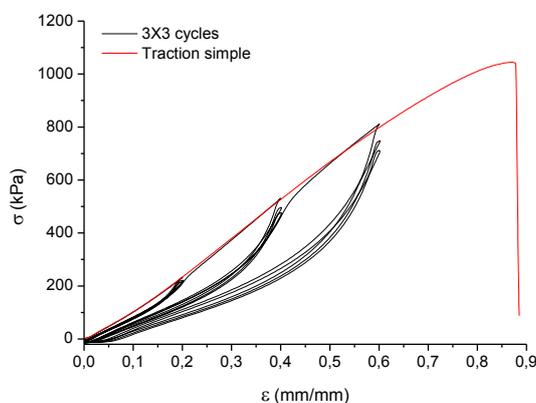


Figure 198 : Courbes de traction obtenues pour le réseau composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p**. En rouge, essai en traction simple, en noir, 3 x 3 cycles à 20, 40, 60 % de déformation ($v=150\text{mm/min}$)

Le composite *allongé* **152+0.6Benz T 3 + 30p** a été étudié de la même façon. Cependant, ce composite relaxant les contraintes plus lentement, la vitesse de la traverse a été fixée à 50 mm/min, et sa déformation à la rupture étant plus faible, les déformations ont été limitées à 5, 10, 15 et 20%. Les courbes représentées Figure 199 et comparées à celle d'une traction simple (en rouge) montrent que ce composite présente également un effet Mullins.

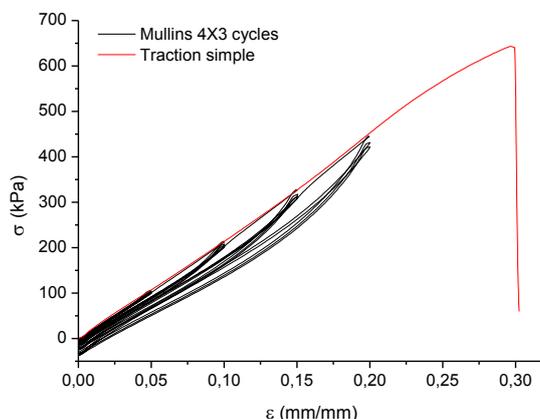


Figure 199 : Courbes de traction obtenues pour le réseau composite *allongé* 152+0,6Benz T 3 + 30p. En rouge, essai en traction simple, en noir, 4 x 3 cycles à 5, 10, 15 et 20% de déformation ($v=50$ mm/min)

Afin d'étudier la recouvrance de l'effet Mullins, le réseau composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p** a été soumis, à température ambiante, à 3 cycles de charge-décharge à 30% de déformation, laissé au repos 40 min puis soumis à un nouveau cycle de charge-décharge de 30% (Figure 200). Après 40 minutes, on observe que la courbe (rouge) se superpose à celle du tout premier cycle, il y a donc recouvrance totale de l'effet Mullins. De la même façon, le réseau composite *allongé* **152+0.6Benz T 3 + 30p**, soumis à la suite de l'expérience précédente (4 x 3 cycles à 5, 10, 15 et 20 % de déformation) à un cycle de charge-décharge à 20% de déformation, recouvre l'effet Mullins en 10 minutes à température ambiante (Figure 200 (b)).

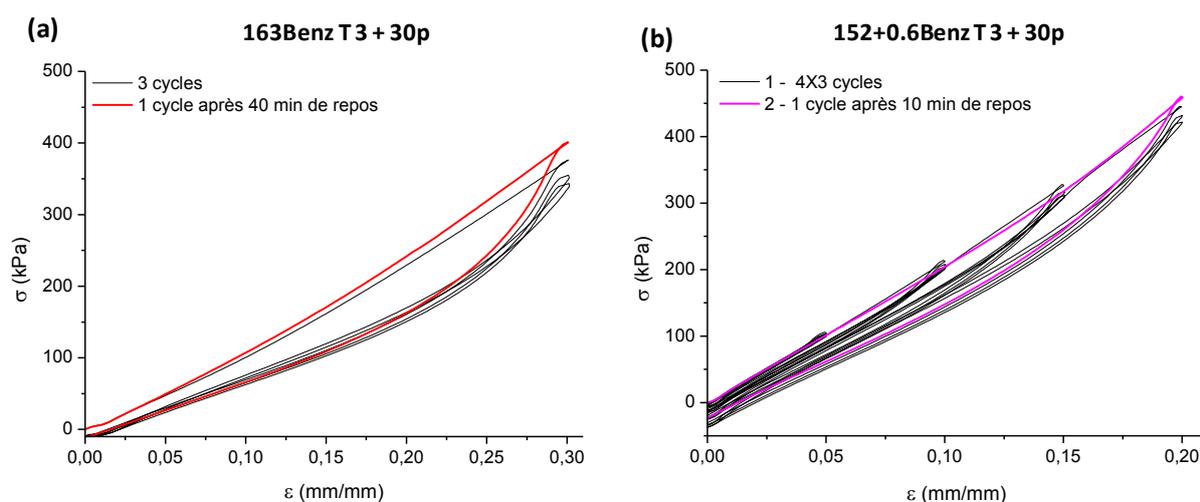


Figure 200 : Courbes de traction obtenues pour les réseaux composites
 (a) *non allongé* 163Benz T 3 + 30p : en noir 3 cycles successifs à 30% de déformation après 40 min de repos ($v=150$ mm/min) ;
 (b) *allongé* 152+0.6Benz T 3 + 30p : en noir 4 x 3 cycles à 5, 10, 15 et 20 % de déformation, et en rose cycle à 20% de déformation après 10 min de repos ($v=50$ mm/min)

Ainsi, les réactions d'échange favorisent, sur des temps courts et à température ambiante, la recouvrance des interactions entre particules et matrice polymère.

Afin de mieux appréhender la cinétique de cette recouvrance, le réseau composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p** a été soumis à plusieurs cycles à 60% de déformation à température ambiante, avec des temps de repos variables entre chaque cycle (Figure 201). Après 3 minutes (courbe rouge), l'effet Mullins est partiellement recouvert. Cependant, après 10 et 30 minutes de repos, les courbes ne se superposent pas à celle du 1^{er} cycle et la contrainte atteinte à 60% de déformation est moindre. Ce comportement met en évidence la relaxation de contrainte. En effet, la première traction induit une déformation résiduelle qui introduit localement des contraintes dans le matériau. Sur des temps suffisamment longs, le matériau relaxe ces contraintes résiduelles en réarrangeant sa topologie. Ce phénomène n'est pas observé pour de plus faibles déformations (recouvrance totale en 40 minutes après 30 % de déformation pour **163Benz T 3 + 30p**), les contraintes résiduelles engendrées par la déformation restant faibles.

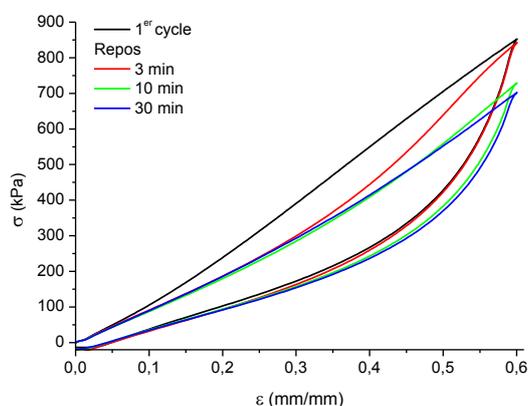


Figure 201 : Courbes de traction obtenues pour le réseau composite *non allongé* 163Benz T 3 + 30p : en noir 1^{er} cycle à 60% de déformation ; en rouge cycle à 60 % de déformation après 3 min de repos ; en vert après 10 minutes et en bleu après 30 minutes de repos. ($v = 150\text{mm/min}$)

D'après ces premières expériences, les composites *vitrimères* sont capables de recouvrir l'effet Mullins, sur des temps courts et à température ambiante, grâce aux réactions d'échange. Lorsque la déformation est faible (20 ou 30 %), la recouvrance est totale. Les déformations plus importantes introduisent localement des contraintes résiduelles qui sont relaxées par ces mêmes réactions d'échange : la recouvrance de l'effet Mullins n'est alors que partielle.

4. Recyclage des composites *vitrimères* – Impact sur les propriétés

Dans cette dernière partie, nous nous intéressons au recyclage des composites *vitrimères* siloxanes/silice, et notamment au recyclage du composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p** qui présente la particularité de se dissoudre dans le chloroforme. Ainsi, le recyclage peut utiliser les propriétés *vitrimères* de la matrice et être réalisé, tel que décrit dans le chapitre 4, par découpage puis remise en forme sous presse. Plus loin, grâce à sa solubilité dans les solvants chlorés, il devient possible de le recycler en séparant ses différents composants et, de réincorporer par exemple les

charges de silice dans une nouvelle matrice. L'évolution des propriétés mécaniques et *vitrimères* du matériau avec le type de recyclage est étudiée.

4.1. Recyclage par découpage

Ce recyclage consiste à couper le matériau initial en petits morceaux et à les remettre en forme à 130°C sous presse (3-4T) pendant 1h. Le composite **163Benz T 3 + 30p** a été recyclé ainsi 4 fois (Figure 202). Après chaque cycle, les propriétés mécaniques du matériau recyclé ont été évaluées en traction (Figure 203). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 40 et comparés en Figure 204.

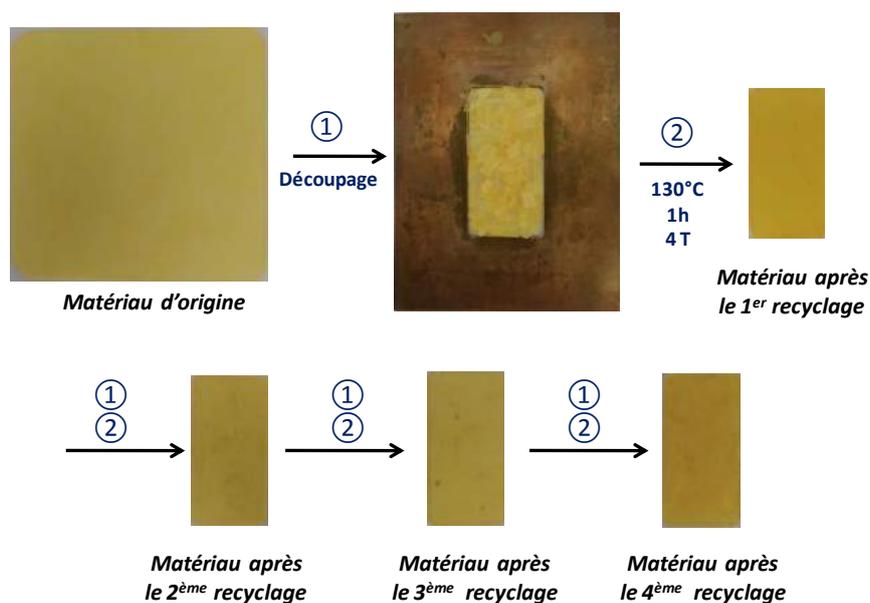


Figure 202 : Recyclages successifs du composite *non allongé* 163Benz T 3 + 30p par découpage et remise en forme sous presse chauffante

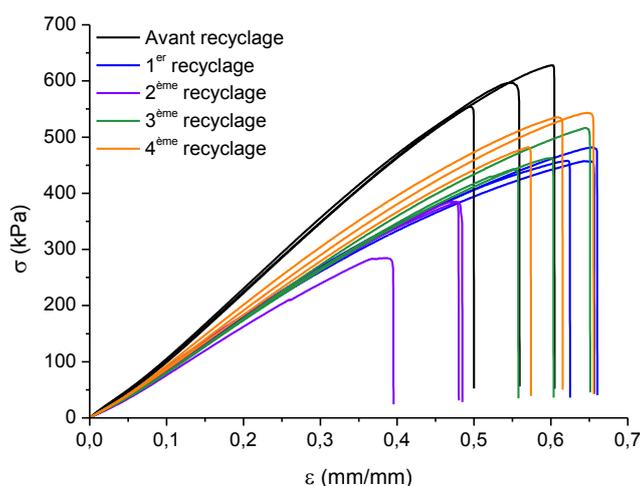
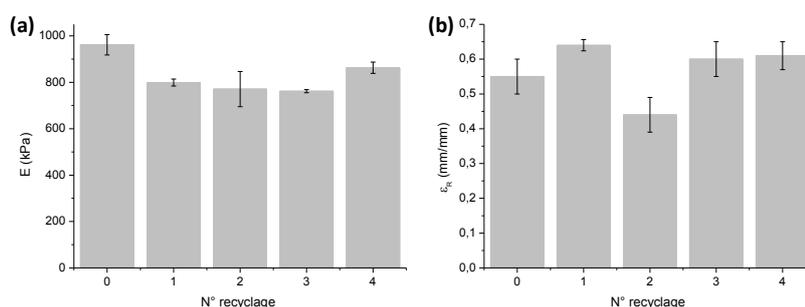


Figure 203 : Courbes de traction du composite *non allongé* 163Benz T 3 + 30p initial et après chaque recyclage ($v = 10\text{mm/min}$)

Tableau 40 : Propriétés mécaniques du composite 163Benz T 3 + 30p avant et après plusieurs recyclages successifs ($v = 10\text{mm/min}$)

Échantillon	Avant recyclage	1 ^{er} recyclage	2 ^{ème} recyclage	3 ^{ème} recyclage	4 ^{ème} recyclage
E (kPa)	962 ± 44	799 ± 15	771 ± 76	762 ± 7	863 ± 24
σ_R (kPa)	593 ± 34	466 ± 14	351 ± 58	474 ± 38	520 ± 34
ϵ_R	0.55 ± 0.05	0.64 ± 0.016	0.44 ± 0.05	0.60 ± 0.05	0.61 ± 0.04

Figure 204 : Evolution (a) du module d'Young E et (b) de l'élongation à la rupture ϵ_R du composite 163Benz T 3 +30p au cours de recyclages successifs

Alors que pour la matrice seule **163Benz T 3** recyclée une fois, on observait une dégradation d'environ 40% du module d'Young et de la contrainte à la rupture accompagnée d'une amélioration de 100% de l'élongation à la rupture après un premier recyclage, les propriétés mécaniques du composite sont peu altérées, même après quatre cycles de recyclage (10 à 20% en moyenne). Par ailleurs, l'altération n'est ni continue ni graduelle sur les cycles : les propriétés après le 4^{ème} recyclage sont très similaires à celles du matériau original. La dégradation des propriétés de la matrice **163Benz T 3** a été attribuée à la diminution de la réticulation physique due à la clusterisation des benzylidènes pendants. Or, dans le composite, l'interaction de la matrice avec les charges limitant la mobilité des chaînes, la réticulation physique est peu impactée par le découpage du matériau, et les légères variations observées d'un cycle à l'autre relèvent plutôt des conditions opératoires du recyclage (tailles des morceaux, température, pression, temps de remise en forme).

Après le 4^{ème} recyclage, une expérience de relaxation de contraintes a été réalisée (Figure 205). Les temps de relaxation et les énergies d'activation mesurées avant et après recyclage sont regroupés dans le Tableau 41.

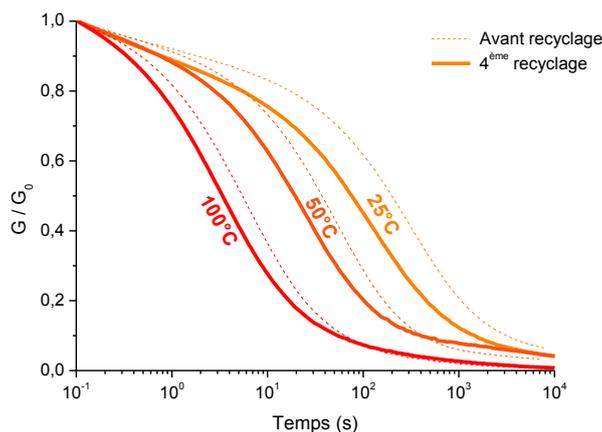


Figure 205 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées obtenues à différentes températures pour le réseau composite 163Benz T 3 + 30p à l'issue du 4^{ème} recyclage et comparée à celles du composite initial.

Tableau 41 : Temps de relaxation et énergies d'activation pour le composite 163Benz T 3 + 30p recyclé 4 fois comparés à ceux du composite initial.

Composite	163Benz T 3 + 30p	163Benz T 3 + 30p recyclé 4 fois
τ_R (s)	25°C	385
	50°C	68
	100°C	9.8
E_a (kJ/mol)	45	40

Comme nous l'avons observé pour la matrice seule **163Benz T 3** (chapitre 4), le composite recyclé relaxe plus vite les contraintes que le matériau initial. Cette accélération de la cinétique peut s'expliquer par la diminution de la densité de réticulation physique.

4.2. Recyclage par dissolution en solvants chlorés

Les tests de gonflement réalisés sur les composites ont montré que le composite **163Benz T 3 + 30p** se dissout dans le chloroforme, les traces de HCl présentes dans le solvant initiant l'hydrolyse des fonctions imines et par conséquent la dépolymérisation du réseau. Cette particularité est utilisée pour recycler le composite selon le protocole suivant. Le composite **163Benz T 3 + 30p** est mis en solution dans du chloroforme pendant 24h. Le mélange est ensuite centrifugé pour séparer les charges de silice de la matrice polymère solubilisée (Figure 206). Les charges sont lavées avec du chloroforme, séchées sous vide à 120°C pendant une nuit, puis réintroduites dans une matrice **163Benz T 3** neuve. La solution de matrice siloxane est évaporée, séchée sous vide à 120°C pendant une nuit puis remise en forme à 130°C sous presse (4 T) pendant 1h.

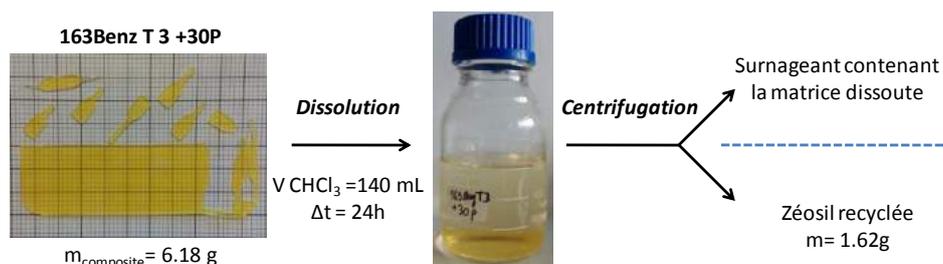


Figure 206 : Recyclage du composite 163Benz T 3 + 30p par dissolution dans le chloroforme.

4.2.1. Le recyclage de la silice Zéosil®

De manière générale, un polymère s'adsorbe à la surface de particules minérales par des liaisons faibles (Van der Waals, liaisons hydrogène) mais très nombreuses. Ainsi, il est impossible de rompre tous ces points d'ancrage en même temps et la désorption du polymère ne peut être réalisée même après une extraction prolongée aux solvants.

La silice Zéosil® Z1165 MP brute est dispersable dans l'eau distillée alors que la silice Zéosil recyclée sèche ne l'est pas (5 wt% de particules), formant des agrégats collés aux parois du flacon (Figure 207). On montre ainsi que la silice recyclée est enrobée d'une couche de matrice siloxane hydrophobe.

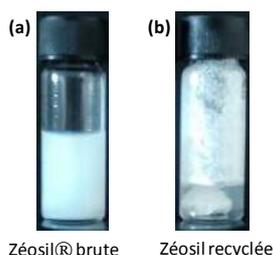


Figure 207 : Dispersions à 5wt% de silice Zéosil® (a) brute et (b) recyclée dans l'eau distillée

Un nouveau composite est alors formé avec 30 wt% de la Zéosil recyclée, noté **163Benz T 3 + 30pr** (Figure 208 (a)). Ses propriétés mécaniques sont évaluées en traction et comparées à celles du composite original **163Benz T 3 + 30p** et de la matrice seule **163Benz T 3** (Figure 207 (b) et Tableau 42).

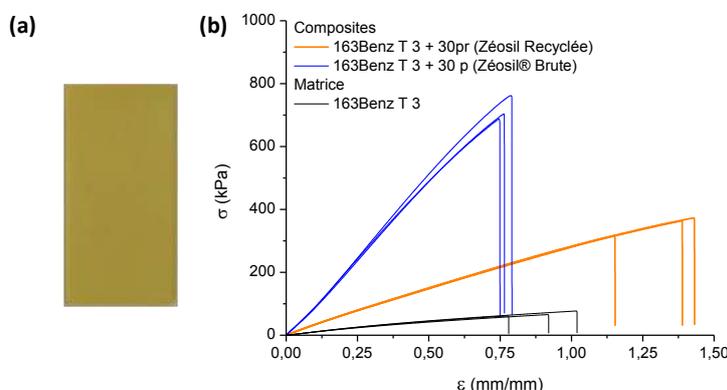


Figure 208 : (a) Composite de silice Zéosil recyclée 163Benz T 3 + 30pr ; (b) courbes de traction des composites *original* 163Benz T 3 + 30p et de silice recyclée 163Benz T 3 + 30pr et de la matrice seule 163Benz T 3 ($v = 10 \text{ mm/min}$)

Tableau 42 : Propriétés mécaniques comparées de la matrice 163Benz T 3 et des composites *original* 163Benz T 3 + 30p et de silice recyclée 163Benz T 3 + 30pr ($v = 10\text{mm/min}$)

Réseaux	163Benz T 3	163Benz T 3 + 30p	163Benz T 3 + 30pr
E (kPa)	104 ± 1	962 ± 44	333 ± 1
σ_R (kPa)	68 ± 8	593 ± 34	335 ± 29
ϵ_R	0.9 ± 0,12	0.55 ± 0.05	1.32 ± 0.15

Le renforcement de la matrice par la silice recyclée est deux à trois fois moins important qu'avec la silice brute. Ceci peut s'expliquer par le fait que la couche de matrice adsorbée à la surface des particules empêche la nouvelle matrice d'interagir directement avec les particules de silice. Bien que cette couche adsorbée et la nouvelle matrice soient de même nature chimique, leurs interactions sont faibles (Van der Waals, forces de dispersion) et la proportion de liens imines susceptibles de les lier est bien trop faible pour être efficace. Par ailleurs, dans le chapitre 1 nous avons vu que la tension de surface critique des siloxanes est plus basse que leur tension superficielle ce qui leur permet de s'étaler facilement sur leur propre film. La couche en surface des particules recyclées a donc un effet lubrifiant qui permet à la nouvelle matrice de glisser à leur surface et de se déformer davantage. De plus, la fraction volumique de charges solides réellement introduite est moindre puisque les 30 wt% de charges introduites prennent en compte la masse de cette couche.

La capacité à relaxer les contraintes du composite recyclé **163Benz T 3+30pr** a également été évaluée et comparée à celle du composite *original* **163Benz T 3+30p** et de la matrice seule **163Benz T 3** (Figure 209 et Tableau 43). Les résultats montrent que le composite de silice recyclée **163Benz T 3+30pr** relaxe exactement comme la matrice seule, ce qui confirme que les charges recouvertes d'une couche de siloxane n'ont quasiment pas d'interactions avec la nouvelle matrice. Les réactions d'échange ne se produisent qu'au sein de la matrice et ne sont pas ralenties par les charges : le caractère lubrifiant de ces dernières permet aux chaînes siloxanes de diffuser librement.

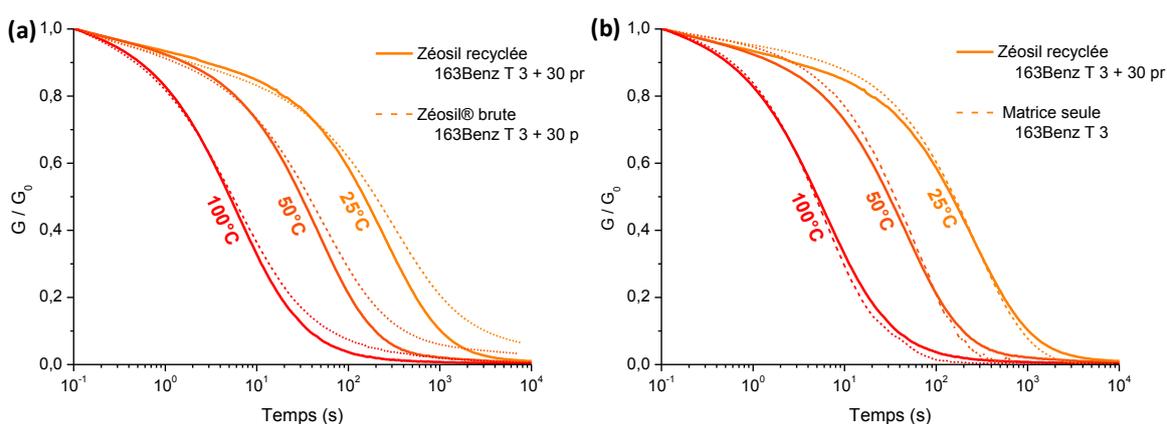


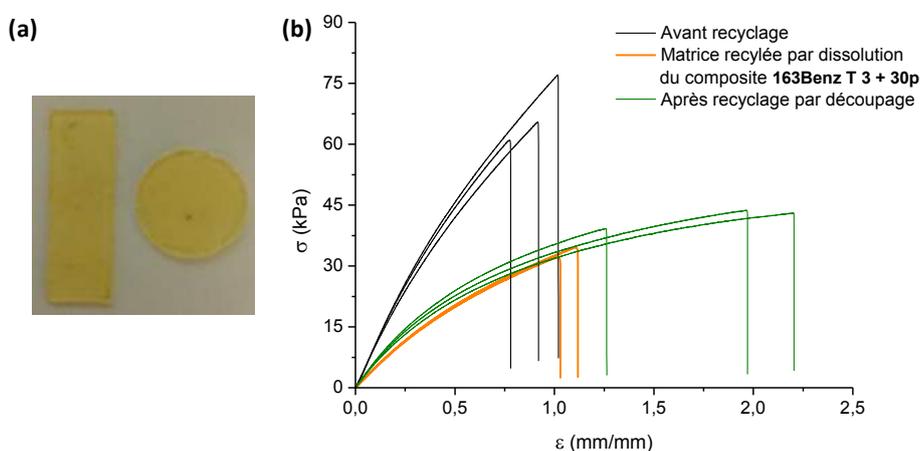
Figure 209 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées obtenues à différentes températures pour le composite de silice recyclée 163Benz T 3 + 30pr comparées à celles (a) du composite *original* 163Benz T 3 + 30p et (b) de la matrice 163Benz T 3.

Tableau 43 : Temps de relaxation et énergies d'activation du composite de silice recyclée 163Benz T 3 + 30p comparés à ceux du composite *original* 163Benz T 3 + 30p et de la matrice 163Benz T 3

Réseaux	163Benz T 3 + 30p		163Benz T 3	
	Zéosil recyclée	Zéosil® brute		
τ_R (s)	25°C	260	385	259
	50°C	51.5	68	57
	100°C	8.3	9.8	7.5
E_a (kJ/mol)	42	45	43.4	

4.2.2. Le recyclage de la matrice

La matrice recyclée et séchée est remise en forme à 130°C sous presse (4 T) pendant 1h (Figure 210 (a)). Ses propriétés mécaniques sont évaluées en traction et comparées à celles de la matrice originale **163Benz T 3** et de la matrice recyclée par découpage (Figure 210 (b) et Tableau 44).

Figure 210 : (a) Matrice recyclée par dissolution dans CHCl_3 et remise en forme sous presse chauffante (130°C, 1h, 4-5 T) ; (b) Courbes de traction de la matrice issue du composite recyclé (orange) comparées à celles de la matrice originale 163Benz T 3 (noir) et recyclée 1 fois (vert) ($v = 10$ mm/min)Tableau 44 : Propriétés mécaniques de la matrice recyclée par dissolution dans CHCl_3 du composite 163Benz T 3 + 30p comparées à celles de la matrice originale 163Benz T 3 et recyclée 1 fois par découpage ($v = 10$ mm/min)

Réseaux	matrice recyclée par dissolution	163Benz T 3	163Benz T 3 recyclée par découpage
E (kPa)	49.5 ± 0.7	104 ± 1	64.2 ± 2.6
σ_R (kPa)	34 ± 1.7	68 ± 8	42 ± 2.4
ϵ_R	1.06 ± 0.06	0.9 ± 0.1	1.81 ± 0.49

Par rapport à la matrice originale **163Benz T 3**, les propriétés mécaniques de la matrice recyclée par dissolution sont un peu plus dégradées que celles de la matrice recyclée par découpage (50% vs 40% pour les modules d'Young). Le matériau est découpé en morceaux avant d'être remis en forme sous presse chauffante, ce qui diminue la densité de réticulation physique. Des traces d'acides au sein de la matrice recyclée par dissolution peuvent également diminuer le taux de réticulation chimique et physique, en hydrolysant les ponts *diimines* et les benzylidènes pendants (moins de clusters).

La capacité de cette matrice recyclée à relaxer les contraintes a également été étudiée et comparée à celles de la matrice originale **163Benz T 3** et recyclée une fois par découpage (Figure 211 et Tableau 45). La matrice recyclée par dissolution relaxe totalement les contraintes mais beaucoup moins vite que celle recyclée par découpage, et avec une énergie d'activation plus faible. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la dissolution apparente de cette matrice est attribuée à l'hydrolyse partielle des fonctions imines par les traces de HCl présentes dans le solvant, qui conduit à la formation de boucles et à une dépolymérisation. Au chapitre précédent, nous avons vu que le réseau **163Benz T 5** recyclé par dissolution dans le CHCl_3 relaxait plus vite les contraintes que le réseau original. Nous avons alors attribué cette accélération à la présence de traces d'acides pouvant catalyser les réactions d'échange et donc accélérer la cinétique, les énergies d'activation étant similaires. Dans le cas de la matrice recyclée par dissolution du composite **163Benz T 3 + 30p**, l'énergie d'activation est inférieure, des réactions irréversibles sont probablement à l'origine de l'altération des propriétés *vitrimères* de la matrice recyclée par dissolution.

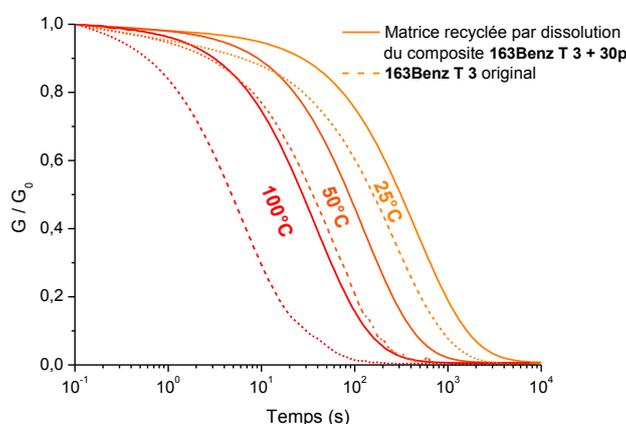


Figure 211 : Courbes de relaxation de contraintes normalisées obtenues à différentes températures pour la matrice recyclée par dissolution

Tableau 45: Temps de relaxation et énergies d'activation pour la matrice recyclée par dissolution dans CHCl_3 du composite **163Benz T 3 + 30p** comparées à celles de la matrice originale **163Benz T 3** et recyclée 1 fois par découpage

Réseaux	Matrice recyclée par dissolution	163Benz T 3	163Benz T 3 recyclée par découpage
τ_R (s)	25°C	495	259
	50°C	136	57
	100°C	43.5	7.5
E_a (kJ/mol)	29	43.4	38.2

Le composite *vitrimère* siloxane/silice **163Benz T 3 + 30p** peut donc être recyclé efficacement, soit par découpage et remise en forme, soit par séparation et recyclage de chacun de ses composants. Dans le premier cas, les matériaux recyclés conservent les propriétés mécaniques du matériau original tout en améliorant ses propriétés *vitrimères*. Dans le second cas, les charges recyclées présentent une couche d'élastomère siloxane adsorbée à leur surface qui leur confèrent un caractère lubrifiant, ce qui permet de retrouver les propriétés mécaniques et *vitrimères* de la matrice seule. Les propriétés de matrice recyclée par dissolution sont en revanche dégradées.

Conclusion

Les élastomères siloxanes *vitrimères* à liens imines obtenus au chapitre 4 étaient peu élastiques, assez mous, et fluaient sous leur propre poids à température ambiante. Deux voies ont été explorées pour les renforcer : la première consistant à allonger les chaînes siloxanes pour dépasser la masse critique d'apparition des enchevêtrements et la seconde à introduire des charges de silice.

La réaction choisie pour réaliser le branchement de chaînes est l'ouverture d'un époxyde par une amine primaire et a été conduite à partir du copolymère commercial **AMS 152** de faible masse (8 000 g/mol) et contenant moins de fonctions amines (4-5 mol% vs 6-7 mol% pour le copolymère *polyamine* **AMS 163**) et d'un polysiloxane téléchélique fonctionnalisé par des cycles époxydes. Le choix de ce copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane de petite taille repose sur la possibilité de pouvoir augmenter la polydispersité des tailles de chaîne polymère, nécessaire à une plus grande ténacité du matériau réticulé, et de diluer les fonctions échangeables pour limiter le fluage à température ambiante. Les rapports stœchiométriques di-époxyde/**AMS 152** permettant d'obtenir des chaînes de masses supérieures à la masse critique d'apparition des enchevêtrements M_c (~29 000 g/mol) ont été déterminés expérimentalement à 0.5 et 0.6.

Les réseaux, formés par réaction d'échange entre les imines pendantes et le téréphtaldéhyde, ne fluent plus sous leur propre poids, les réactions d'échange étant ralenties par la dilution des fonctions échangeables. En revanche, leurs propriétés mécaniques sont plus faibles : cette dilution des fonctions échangeables aromatiques diminue la réticulation physique apportée par leur clusterisation par interactions π . Contrairement aux réseaux siloxanes étudiés au chapitre 4, ces réseaux *allongés* ne se dissolvent pas dans le chloroforme. En effet, la réaction d'allongement réalisée est une pré-réticulation du réseau et conduit donc à la formation de points de réticulation permanents. Si ce pré-branchement est bénéfique pour l'intégrité du réseau en solvant, il est préjudiciable pour sa ténacité : l'élongation à la rupture de ces matériaux reste toujours faible, la masse entre points de réticulation étant en deçà de la masse critique entre enchevêtrements. Pour apporter une réponse à ce problème, la chimie de l'allongement de chaînes doit être repensée. Il serait notamment intéressant de synthétiser un copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane téléchélique avec des fonctions terminales différentes autres qu'amines et ainsi induire un véritable allongement et non une pré-réticulation. L'utilisation d'un polymère siloxane téléchélique beaucoup plus grand que celui utilisé est également une solution à envisager.

Des composites *vitrimères* siloxanes/silice ont été réalisés à partir du copolymère *polyimine* **163Benz** et de 30 wt% de silice précipitée Zéosil® Z1165MP (Solvay). Les propriétés mécaniques de ces composites (module d'Young et contrainte à la rupture) sont fortement améliorées, ce qui s'explique d'une part par les interactions entre les silanols en surface de la silice et les chaînes siloxanes (polymère *lié*), et d'autre part par la structure poreuse de la Zéosil®. En effet, cette silice se présente sous la forme d'agrégats non dissociables comportant des vides interparticulaires où le polymère peut s'insérer. Ce polymère *occlus* augmente la fraction volumique effective des charges du composite et crée un réseau de charges. Le renforcement est encore plus marqué avec la matrice *allongée*

152+0.6Benz. D'une part, les fonctions amines NH et hydroxyles OH formées au cours de la réaction d'allongement interagissent fortement avec la surface de la silice et renforcent l'adhésion interfaciale, ce qui augmente la fraction de polymère *lié*. D'autre part, la polydispersité des chaînes polymères étant plus importante, la proportion de chaînes siloxanes susceptibles de s'insérer dans les vides interparticulaires de la Zéosil® augmente, la fraction de polymère *occlus* bénéfique au renforcement est donc plus importante.

Les interactions, faibles mais multiples, entre la matrice siloxane et la surface de la silice ralentissent les réactions d'échange sans pour autant empêcher les composites de relaxer complètement les contraintes. En solvant inerte, THF, les composites gonflent de manière modérée, le déploiement des chaînes siloxanes étant limité par leurs interactions avec la surface de la silice (liaisons hydrogène). Comme pour la matrice seule, le composite *non allongé* **163Benz T 3 + 30p** se dissout dans le chloroforme. Cette propriété a été mise à profit pour le recycler en séparant ses composants, silice d'une part et matrice siloxane d'autre part. Les propriétés mécaniques et *vitrimères* de la matrice polymère recyclée sont dégradées. La silice Zéosil® recyclée est enrobée d'une couche d'élastomère qui ne peut être enlevée. Cette couche limite les interactions de la silice recyclée avec une nouvelle matrice et joue le rôle de lubrifiant : le renforcement est moins efficace (fraction volumique effective de charge inférieur) mais la déformation à la rupture est améliorée et les propriétés *vitrimères* du composite recyclé sont celles de la matrice seule. Les composites peuvent également être recyclés par découpage et remise en forme sous presse chauffante, sans que leurs propriétés mécaniques ne soient beaucoup altérées et ce, même après plusieurs cycles. La faible altération des propriétés mécaniques constatée pour les composites est due, comme pour les matrices, à une légère diminution de la densité de réticulation physique due à la clusterisation par interaction π des benzylidènes pendants. Ceci est confirmé par la relaxation plus rapide de ces matériaux recyclés.

Enfin, la recouvrance de l'effet Mullins des composites a été étudiée qualitativement. D'après ces premiers résultats, si la sollicitation n'est pas trop grande ($<0,5$) et est plus rapide que le temps de relaxation du matériau, les composites semblent recouvrer complètement l'effet Mullins, la ré-adsorption des chaînes siloxanes sur les charges de silice étant accélérée par les réactions d'échange de la matrice. En revanche, pour des déformations plus grandes, une déformation résiduelle apparaît. Dans ce cas, des contraintes résiduelles induites par la déformation apparaissent et sont relaxées par les réactions d'échange, la recouvrance n'est alors que partielle. Ces résultats sont à approfondir. Il serait également très intéressant d'étudier l'effet Payne de ces matériaux *vitrimères* composites.

Partie expérimentale des élastomères siloxanes à liens dynamiques imines

Partie expérimentale des élastomères siloxanes à liens dynamiques imines

1-	Matériels	221
2-	Synthèse des imines	222
a-	Synthèse du réticulant <i>diimine</i> , la téréphthalaldéhyde-dioctylamine	222
b-	Synthèse de l'imine N-benzylidènoctylamine.....	222
3-	Calibrations par spectroscopie UV-visible	223
4-	Calibrations par spectroscopie IR.....	223
a-	Calibration du benzaldéhyde	224
b-	Calibration de l'imine.....	224
c-	Calibration du téréphthalaldéhyde.....	224
d-	Calibration de la <i>diimine</i>	225
5-	Elongation de chaînes : $152 + n$, $n = \{0.1 - 0.6\}$	225
6-	Fonctionnalisation des copolymères <i>polyamines</i> en <i>polyimines</i>.....	226
a-	Fonctionnalisation du copolymère <i>polyamine</i> AMS 163 en <i>polyimine</i>	226
b-	Fonctionnalisation des chaînes <i>allongées</i> : $152+nBenz$, $n = \{0,5 - 0,6\}$	226
7-	Formation des réseaux siloxanes <i>non allongés</i> à liens imines	227
a-	Réseaux <i>amine-aldéhyde</i> 163 T x et <i>amine-imine</i> 163 DiI x	227
b-	Réseaux <i>imine-aldéhyde</i> 163Benz T x et <i>imine-imine</i> 163Benz DiI x	228
8-	Formations des réseaux <i>allongés</i> $152+nBenz$ T 3 et 5	228
9-	Formation des composites de silice.....	229
a-	Composite <i>non allongé</i> 163Benz T 3 + 30p	229
b-	Composite <i>allongé</i> 152+0,6Benz T 3 + 30p	230
10-	Expériences de gonflement	230
11-	Rhéologie	230
c-	Rhéologie des liquides.....	230
d-	Rhéologie des réseaux.....	231
12-	Expériences de traction.....	231
13-	Expériences de recyclage	233

a- Recyclage par découpage	233
b- Expérience de recyclage par dissolution du réseau 163Benz T 5	233
c- Expériences de recyclage par dissolution du composite 163Benz T 3 + 30p	233

1- Matériels

Tous les produits chimiques sont disponibles commercialement et ont été utilisés sans étape de purification préalable. Le copolymère **AMS 163** et **AMS 152** ont été achetés chez Gelest. Le poly(diméthylsiloxane) terminé par des fonctions diglycidyléthers, le téréphthalaldéhyde, le benzaldéhyde, le sulfate de magnésium ainsi que les solvants utilisés ont été achetés chez Sigma-Aldrich.

Les spectres RMN ^1H des *polyamines* **AMS 163** et **AMS 152** confirment qu'ils contiennent respectivement 6 mol% et 4.2 mol% de fonctions aminopropylméthylsiloxane (Figure 212)

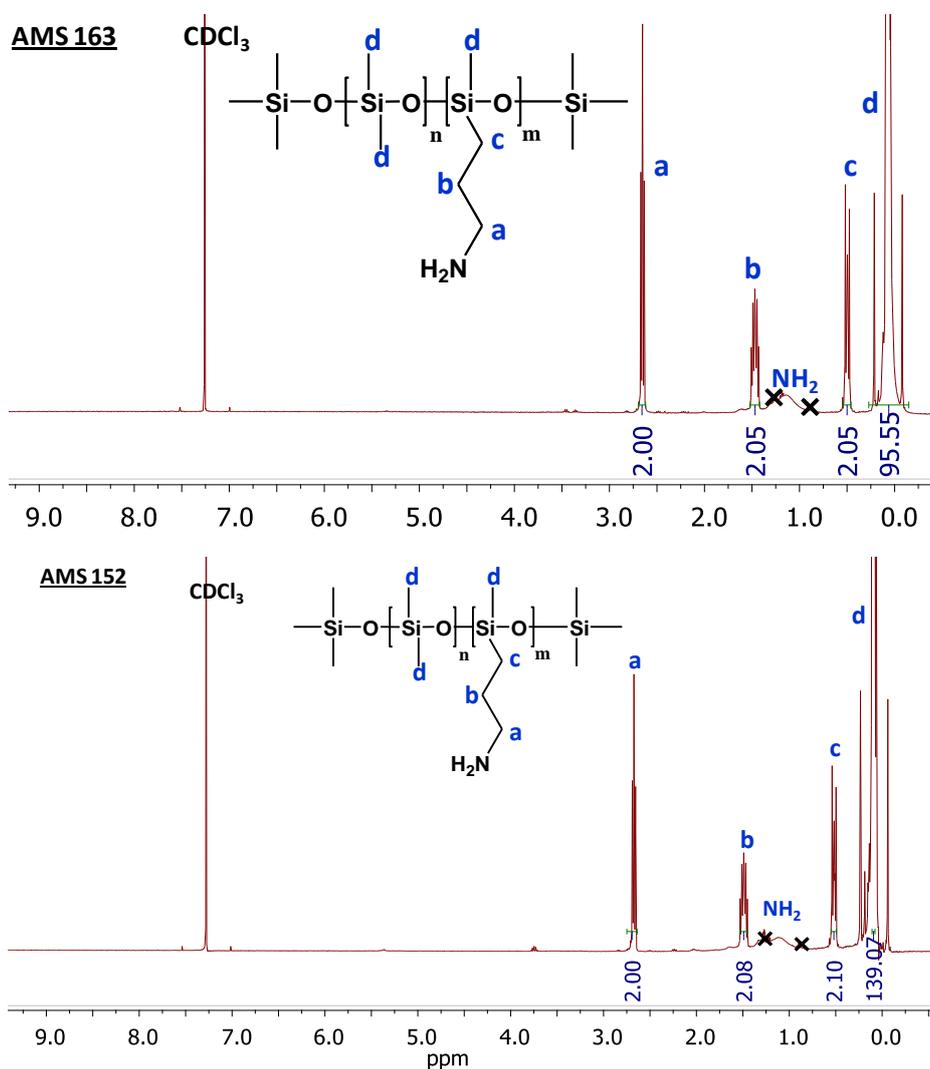
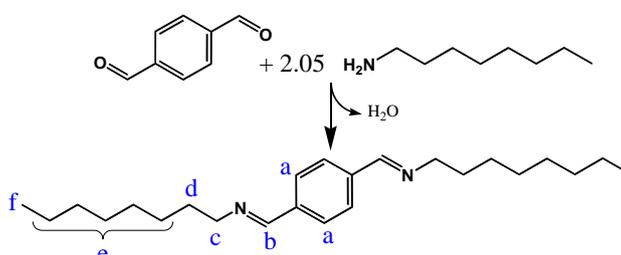


Figure 212 : Spectre RMN ^1H des *polyamines* **AMS 163** (haut) et **AMS 152** (bas) (CDCl_3) (X : impuretés)

2- Synthèse des imines

a- Synthèse du réticulant *diimine*, la téréphthaldène-dioctylamineSchéma 4 : Synthèse du réticulant *diimine*

Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)
téréphthaldéhyde	134.13	1.5	11.1	1		
octylamine	129.25	2.97	22.8	2.05	0.782	3.8
MgSO ₄	120.37	4	33.2	3		
THF	72.11				0.889	20

Le téréphthaldéhyde (1.5g, 1 éq.) est dissout dans le THF (20mL). L'octylamine (2.97 g, 2.05 éq.) et le sulfate de magnésium (4g, 33.2 mmol, 3 éq.) sont alors ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 16h. Le sulfate de magnésium est ensuite éliminé par filtration sur papier filtre et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit final est un solide cristallin jaune pâle.

RMN ¹H δ/ppm, (CDCl₃,TMS) = 8.28 (s,1H,Hb) – 7.76 (s, 2H, Ha) – 3.62 (t, 2H, Hc) – 1.70 (m, 2H, Hd) – 1.3 (m, 10H, He) – 0.88 (t, 3H, Hf).

b- Synthèse de l'imine N-benzylidèneoctylamine

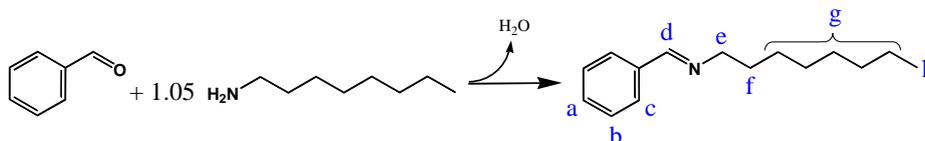


Schéma 5 : Synthèse de la N-benzylidèneoctylamine

Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)
benzaldéhyde	106.12	1.5	14.1	1		
octylamine	129.25	1.92	14.8	1.05	0.782	2.45
MgSO ₄	120.37	5	41.5	2.94		
THF	72.11				0.889	20

Le benzaldéhyde (1 éq.), l'octylamine (1.05 éq.), le sulfate de magnésium (2.9 éq.) et le THF (20 mL) sont introduits dans un ballon. Le mélange est agité à température ambiante pendant 16h. Le sulfate

de magnésium est ensuite éliminé par filtration sur papier filtre. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le produit final est un liquide transparent jaune très pâle.

RMN¹H δ /ppm, (CDCl₃,TMS) = 8.27 (s,1H,Hd) – 7.72 (m, 2H, Hc) – 7.41 (m, 3H, Ha et Hb) - 3.6 (t, 2H, He) – 1.70 (m, 2H, Hf) – 1.3 (m, 10H, Hg) – 0.88 (t, 3H, Hh).

3- Calibrations par spectroscopie UV-visible

La loi de Beer-Lambert permet de relier l'absorbance d'un composé à sa concentration en solution :

$$A = \varepsilon l C$$

où A est l'absorbance de la solution en unité arbitraire, ε le coefficient d'extinction molaire du composé absorbant (en mol⁻¹.L.cm⁻¹), l la longueur de la cuve en cm et C la concentration en composé absorbant (en mol.L⁻¹). Les courbes d'étalonnage permettent de relier l'absorbance mesurée à la concentration en solution. Les calibrations ont été réalisées à partir de solutions de différentes concentrations sur un spectromètre UV-visible Shimadzu UV 2401 Pc. Les différentes solutions ont été réalisées par dilutions successives dans du THF Chromasolv®. Le cut-off du THF en UV est 220nm.

Les longueurs d'onde d'absorption maximale et les pentes des courbes de calibration relatives à ces bandes pour les différentes espèces sont regroupés dans le Tableau 46.

Les absorbances maximales du benzaldéhyde et de la benzylidènoctylamine étant très proches, il ne nous est pas possible de les différencier par spectroscopie UV-visible. C'est pourquoi nous avons effectué des calibrations en IR.

Tableau 46: Récapitulatifs des paramètres pour les calibrations UV-visible

Produits	λ_{\max} (nm)	Pente (mol ⁻¹ .L)
benzaldéhyde	244	12 661
benzylidènoctylamine	245	17 627
téréphtaldéhyde	259	21 814
diimine	274	32 119

4- Calibrations par spectroscopie IR

Différentes solutions, de concentration comprise entre 1 et 10 mM, du benzaldéhyde, du téréphtaldéhyde, du benzylidènoctylamine et de la *diimine* ont été réalisées dans du chloroforme anhydre. Le chloroforme a été choisi car il n'absorbe quasiment pas dans la zone d'intérêt, à savoir entre 2010 et 1600 cm⁻¹. Les spectres ont été enregistrés en transmission sur un spectromètre IR Bruker Tensor 27 en utilisant une cellule pour liquides d'une épaisseur de 1 mm. Les spectres ont été normalisés avec celui du solvant en supposant que la concentration des composés d'intérêt est négligeable par rapport au solvant.

a- Calibration du benzaldéhyde

La bande d'intérêt du benzaldéhyde est celle de la vibration du carbonyle à 1701 cm^{-1} .

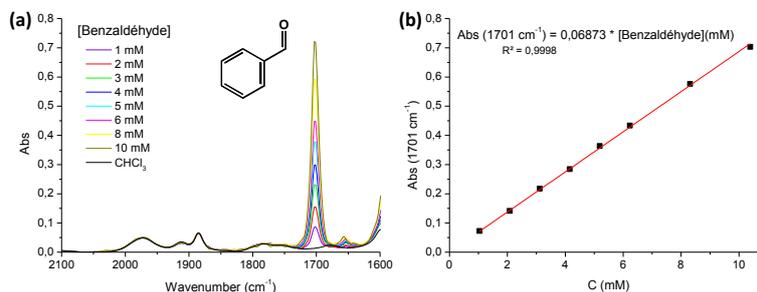


Figure 213 : (a) Spectres IR du benzaldéhyde pour différentes concentrations dans le chloroforme. (b) Courbe d'étalonnage du benzaldéhyde relative à la bande d'élongation du carbonyle à 1701 cm^{-1}

b- Calibration de l'imine

La bande d'intérêt de l'imine benzylidèneoctylamine est celle de la vibration d'élongation de la liaison imine $\text{C}=\text{N}$ à 1645 cm^{-1} . On note sur les spectres, la présence de benzaldéhyde (1701 cm^{-1}). En effet, bien que le chloroforme soit anhydre et l'imine pure, elle se dissocie légèrement. Ainsi, la calibration sous-évalue la concentration en imine. Cependant la spectroscopie IR permet de différencier le benzaldéhyde et l'imine benzylidèneoctylamine.

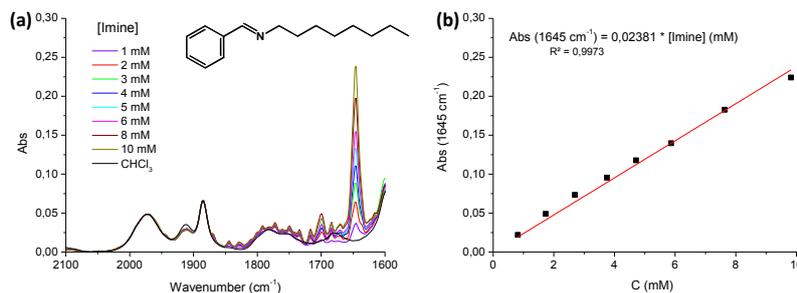


Figure 214 : (a) Spectres IR de l'imine benzylidèneoctylamine pour différentes concentrations dans le chloroforme. (b) Courbe d'étalonnage de l'imine relative à la bande d'élongation de l'imine à 1645 cm^{-1}

c- Calibration du téréphtaldéhyde

La bande d'intérêt du téréphtaldéhyde est celle de la vibration d'élongation de la liaison carbonyle $\text{C}=\text{O}$ à 1701 cm^{-1} . Notons que son intensité est supérieure à celle du benzaldéhyde. L'intensité d'une bande étant proportionnelle à la concentration du vibreur.

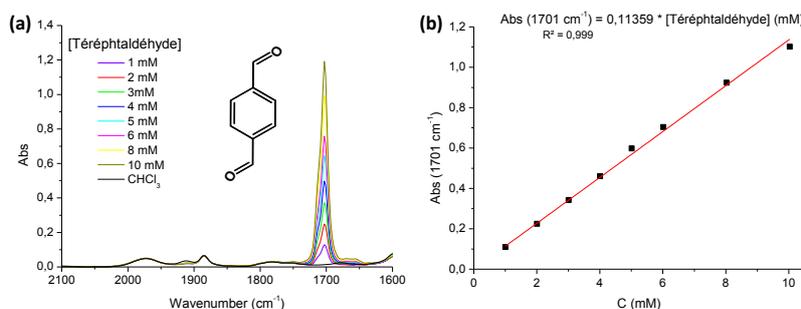


Figure 215 : (a) Spectres IR du téréphtaldéhyde pour différentes concentrations dans le chloroforme. (b) Courbe d'étalonnage du téréphtaldéhyde relative à la bande du carbonyle à 1701 cm^{-1}

d- Calibration de la *diimine*

La bande d'intérêt de la *diimine* est celle de la vibration d'élongation de la liaison C=N à 1643 cm^{-1} .

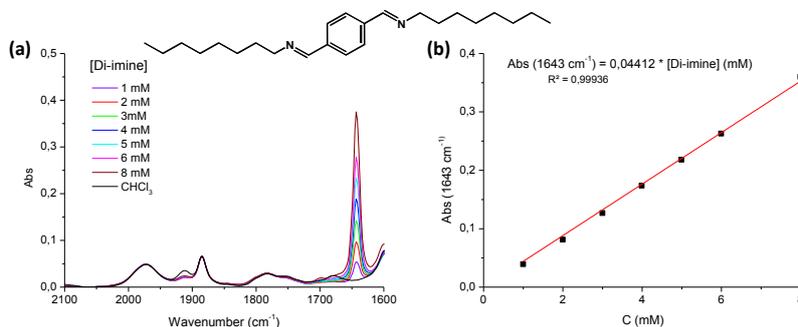


Figure 216 : (a) Spectres IR de la di-imine pour différentes concentrations dans le chloroforme. (b) Courbe d'étalonnage de la di-imine relative à la bande de l'imine à 1643 cm^{-1}

 5- Elongation de chaînes : $152 + n$, $n = \{0.1 - 0.6\}$

Réactifs	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent
AMS 152	8000	50	6,25	1
PDMS téléchélique diglycidyléther	800	5 n	6,25 n	n

Le PDMS téléchélique diglycidyléther est ajouté au copolymère AMS 152. Le mélange est agité à température ambiante pendant au moins une semaine. L'avancement de la réaction est suivi en RMN ^1H par la disparition des signaux de l'époxyde ($\delta = 3.69\text{ ppm}$) et l'apparition du signal à 3.84 ppm .

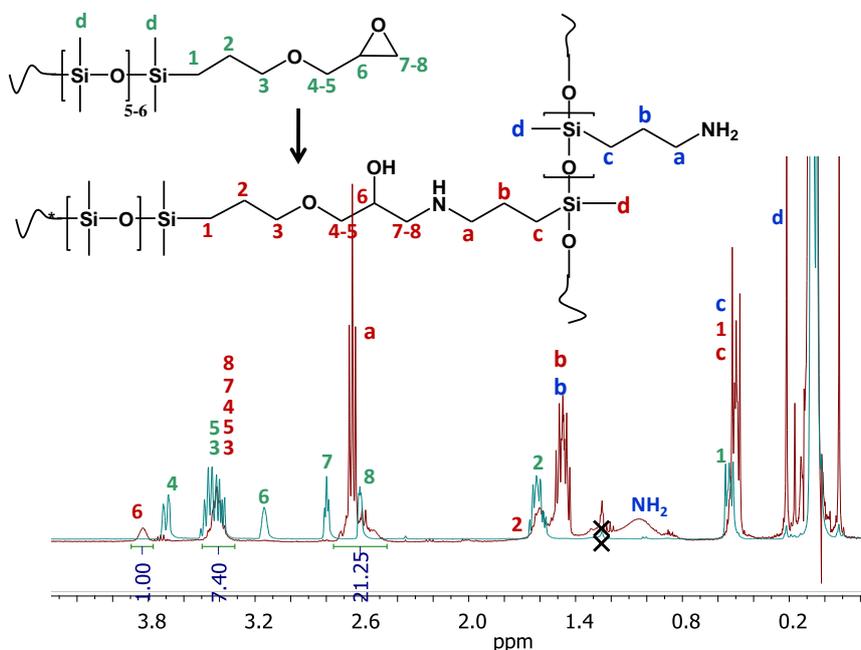


Figure 217 : Spectre RMN ^1H (en vert-bleu) du PDMS diglycidyléther et (en rouge) du polyamine allongé $152+0.5$ (CDCl_3) (X : impureté présente dans les deux polymères)

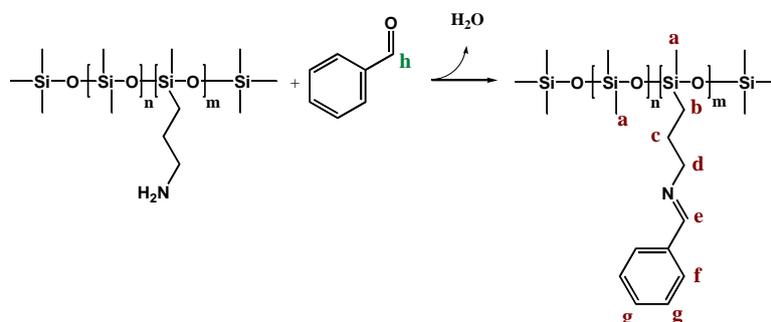
6- Fonctionnalisation des copolymères *polyamines* en *polyimines*a- Fonctionnalisation du copolymère *polyamine* AMS 163 en *polyimine*

Schéma 6 : Fonctionnalisation du copolymère AMS 163 en AMS 163Benz

Réactifs	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)
AMS 163	50000	175	3.5	1		
benzaldéhyde	106.12	16.4	154.5	44.4		
MgSO ₄	120.37	50	415	118		
THF	72.11				0.889	250

Le copolymère *polyamine* AMS 163 (1 éq.) est solubilisé dans le THF (250 mL). Le benzaldéhyde (44.4 éq.) et le sulfate de magnésium (118 éq.) sont alors ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante pendant 16h. Le sulfate de magnésium est ensuite éliminé par centrifugation (30 min, 9900 rpm, température ambiante). Le surnageant est isolé et le solvant est évaporé sous pression réduite. Le copolymère final est un liquide visqueux transparent légèrement jaune pâle, noté **AMS 163Benz**.

RMN ¹H δ/ppm, (CDCl₃) = 10.03 (s, traces, Hh) - 8.25 (s, 1H, He) - 7.12 (m, 2H, Hf) - 7.39 (m, 3H, Hg) - 3.58 (t, 2H, Hd) - 1.73 (m, 2H, Hc) - 0.54 (m, 2H, Hb) - 0.07 (m, 102H, Ha).

b- Fonctionnalisation des chaînes *allongées* : **152+nBenz**, n = {0,5 - 0,6}

Réactifs	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)
152+0,5	~ 8000	58	7.25	1		
benzaldéhyde	106.12	3.4	32.0	4,4		
MgSO ₄	120.37	10	83	11.4		
THF	72.11				0.889	150

Réactifs	M (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)
152+0,6	~ 8000	100	12.5	1		
benzaldéhyde	106.12	5.7	53.7	4.3		
MgSO ₄	120.37	15	125	10		
THF	72.11				0.889	500

Le copolymère allongé 152+n, n = {0,5-0,6} (1 éq.) est solubilisé dans le THF (150 ou 500 mL). Le benzaldéhyde (4.4 éq. pour n = 0.5 et 4.3 éq. pour n = 0.6) et le sulfate de magnésium (environ 10 éq.)

sont ajoutés et le mélange est agité à température ambiante pendant 16h. Le sulfate de magnésium est ensuite éliminé par centrifugation (30 min, 9900 rpm, température ambiante), et le surnageant évaporé sous pression réduite. Le copolymère final est un liquide très visqueux transparent et légèrement jaune pâle, noté **152+nBenz**, $n = \{0,5-0,6\}$.

7- Formation des réseaux siloxanes *non allongés* à liens imines

a- Réseaux *amine-aldéhyde* 163 T x et *amine-imine* 163 DiI x

Réseaux *amine – aldéhyde* 163 T x

	Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)		
1	AMS 163	50000	25	0.5	1				
	THF	72.11	8			0.889	9		
2	téréphtaldéhyde	134.13	163 T 3						
			0.203	1.51	3				
			163 T 5						
			0.336	2.5	5				
	163 T 10								
	THF	72.11	2	5		0.889	2.25		

Réseaux *amine – imine* 163 DiI x

	Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)		
1	AMS 163	50000	25	0.5	1				
	THF	72.11	8			0.889	9		
2	<i>diimine</i>	356	163 DiI 3						
			0.535	1.5	3				
			163 DiI 5						
	0.892	2.5	5						
	THF	72.11	2			0.889	2.25		

Environ 25g de copolymère **AMS 163** sont solubilisés dans du THF pour le fluidifier. Séparément, x équivalents de réticulant ($x = 3, 5$ ou 10), téréphtaldéhyde ou *diimine*, sont solubilisés dans 2 g de THF. Après homogénéisation, la solution de réticulant a été ajoutée à la celle du copolymère sous agitation. L'agitation est maintenue à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un gel.

Après gélification, le solvant (ainsi que l'eau formée au cours de la condensation du système *amine-aldéhyde*) est évaporé sous vide à 120°C pendant 16h. Les matériaux obtenus après séchage, légèrement jaunes pâles, sont souples. Ils sont coupés en petit morceaux et remis en forme à 130°C

sous presse (3-4 T) pendant 1h, dans un carré de 10 cm de côté et de 1.5 mm d'épaisseur. L'échantillon obtenu est démoulé après refroidissement à température ambiante.

b- Réseaux *imine-aldéhyde* **163Benz T x** et *imine-imine* **163Benz Dil x**

Les réseaux *imine-aldéhyde* et *imine-imine* ont été préparés selon le même protocole que précédemment, mais avec deux fois plus de THF pour fluidifier le copolymère *polyimine* **AMS 163Benz** plus visqueux.

Réseaux *imine – aldéhyde* 163Benz T x

	Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)
1	AMS 163Benz	53300	25	0.47	1		
	THF	72.11	15			0.889	17
2	téréphtaldéhyde	134.13	163Benz T 3				
			0.19	1.42	3		
			163Benz T 5				
	0.316	2.36	5				
	THF	72.11	2			0.889	2.25

Réseaux *imine – imine* 163Benz Dil x

	Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	Équivalent	d (g/mL)	V (mL)
1	AMS 163Benz	53300	25	0.47	1		
	THF	72.11	8			0.889	9
2	diimine	356	163Benz Dil 3				
			0.503	1.41	3		
			163Benz Dil 5				
	0.840	2.35	5				
	THF	72.11	2			0.889	2.25

8- Formations des réseaux *allongés* 152+nBenz T 3 et 5

Réseaux 152+nBenz T 3

	Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	d (g/mL)	V (mL)
1	152+nBenz		25	(OSiMe ₂) 337		
	THF	72.11	25 (n=0.5) 50(n=0.6)		0.889	28 56
2	téréphtaldéhyde	134.13	152+nBenz T 3			
			0.19	1.41		
	THF	72.11	2			

Réseaux 152+nBenz T 5

Réactifs		M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	d (g/mL)	V (mL)
1	152+nBenz		25	(OSiMe ₂) 337		
	THF	72.11	25 (n=0,5) 50(n=0,6)		0.889	28 56
2	Téréphtaldéhyde	134.13	152+nBenz T 5			
			0.313	2.33		
	THF	72.11	2		0.889	2.25

Environ 25g de copolymère *polyimine allongé* **152+nBenz** sont solubilisés dans le THF pour le fluidifier. Séparément, le téréphtaldéhyde est solubilisé dans 2 g de THF. Après homogénéisation, la solution de réticulant est ajoutée sous agitation à la solution de copolymère. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à l'obtention d'un gel. On notera que du solvant s'évapore pendant ce temps de formation.

Après gélification, le solvant est évaporé sous vide à 120°C pendant 16h. Le matériau obtenu après séchage est légèrement jaune pâle. Il est coupé en petit morceaux et remis en forme à 130°C sous presse (3-4 T) pendant 1h, dans un moule carré de 10 cm de côté et de 1.5 mm d'épaisseur. Le matériau est démoulé après refroidissement à température ambiante.

9- Formation des composites de silice**a- Composite non allongé 163Benz T 3 + 30p**

Réactifs		M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	wt%	d (g/mL)	V (mL)
1	163Benz	53300	25	0.47	69,25		
	silice Z1165 MP		7.5		30		
	THF	72.11	25			0.889	28
2	téréphtaldéhyde	134.13	163Benz T 3 + 30p				
			0.19	1.51	0,75		
	THF	72.11	2			0.889	2.25

7.5g de Zéosil Z1165MP sont dispersés dans du THF (30wt%), pendant 30 minutes dans un bain à ultrasons puis 1h sous forte agitation magnétique (1000 rpm). Le copolymère **163Benz** (25 g) est ajouté à la dispersion de silice, et l'ensemble est agité (800-900 rpm) pendant 2h à température ambiante. Le réticulant, solubilisé dans du THF, est alors ajouté sous agitation. Le solvant est laissé à évaporer à température ambiante jusqu'à la prise en masse. Le reste de solvant est ensuite éliminé sous vide à 120°C pendant la nuit. Le matériau sec est coupé en petits morceaux et remis en forme à 130°C sous presse (3-4 T) pendant 1h. Les composites obtenus, légèrement jaune pâle, sont transparents, souples et non collants.

b- Composite *allongé* **152+0,6Benz T 3 + 30p**

	Réactifs	M _n (g/mol)	m (g)	n (mmol)	wt%	d (g/mL)	V (mL)
1	152+0,6Benz		25		69,25		
	silice Z1165MP		7,5		30		
	THF	72.11	157.5			0.889	140
2	téréphtaldéhyde	134.13	152+0,6Benz T 3 + 30P				
			0.19	1.51	0,75		
	THF	72.11	2			0.889	2.25

Le composite est réalisé selon le protocole précédemment décrit en partant du copolymère *polyimine allongé* **152+0,6Benz**.

10- Expériences de gonflement

Sauf indication contraire, les expériences de gonflement ont été réalisées à température ambiante pendant 24h dans le THF anhydre sur des échantillons circulaires de 10 mm de diamètre et d'environ 1.5 mm d'épaisseur. La masse d'échantillon est d'environ 100 mg pour 10 mL de solvant.

11- Rhéologie

Les **expériences de rhéologie** ont été réalisées sur un rhéomètre ARES G2 équipé d'un module Peltier.

c- Rhéologie des liquides

Les **expériences de balayage de fréquence** ont été réalisées avec une géométrie cône-plan de 40 mm, en appliquant une déformation de 50% pour le copolymère *polyamine* **AMS 163** et une déformation de 10% pour le copolymère *polyimine* **AMS 163Benz**. Les échantillons sont équilibrés pendant 30 minutes à la température souhaitée avant chaque mesure.

Les **expériences d'écoulement** ont été réalisées avec une géométrie cône-plan de 40 mm. Pour des rapports stœchiométriques $n < 0.6$ (composé di-époxy / **AMS 152**), le taux de cisaillement varie entre 100 et 0,01 rad/s et la viscosité est moyennée sur 120 s. Pour $n = 0.6$, l'échantillon étant trop visqueux, des expériences transitoires à un gradient de cisaillement imposé ont été réalisées. La viscosité est mesurée en fonction du temps pour un taux de cisaillement donné. Deux taux de cisaillement ont ainsi été testés : 0.01 et 0.005 rad/s. Après un régime transitoire où la viscosité augmente, elle atteint un plateau après un certain temps correspondant à la viscosité newtonienne. La viscosité pour $n = 0.6$ est approximée par la moyenne des viscosités mesurées au plateau.

d- Rhéologie des réseaux

Les **expériences de rhéologie** sur les réseaux initiaux ont été réalisées à différentes températures avec une géométrie plan-plan de 50 mm sur des échantillons circulaires de 50 mm de diamètre et de 1.5 mm d'épaisseur. Pour les réseaux recyclés, elles ont été réalisées avec une géométrie plan-plan de 25 mm sur des échantillons circulaires de 25 mm de diamètre et de 1.5 mm d'épaisseur

Les échantillons sont équilibrés pendant 30 minutes à la température souhaitée avant chaque mesure.

Les **expériences de balayage en fréquence** ont été réalisées en cisaillement à différentes températures en appliquant une déformation de 2% et en faisant varier la fréquence de 10^2 à 10^{-2} rad/s.

Les **expériences de relaxation de contraintes** ont été réalisées en appliquant une déformation de 2%. L'évolution du module de cisaillement G est enregistrée en fonction du temps.

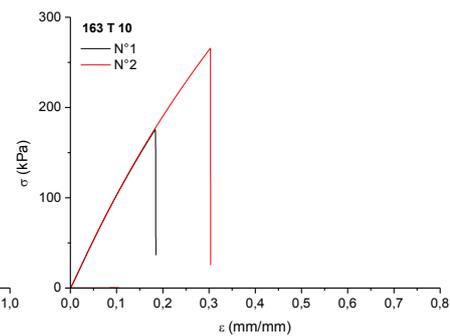
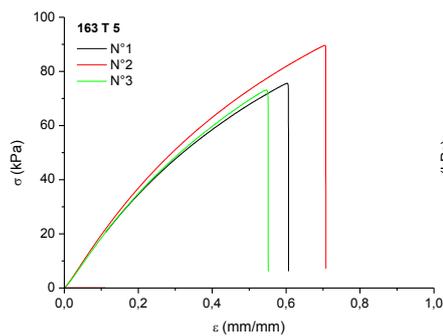
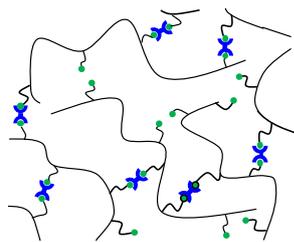
12- Expériences de traction

Les **essais de traction** ont été réalisés sur une machine de traction Instron 5564. Les échantillons ont une forme de dog-bones de longueur effective 15 mm, de largeur 2 mm et d'épaisseur 1.5 mm. La vitesse de traverse est fixée à 10 mm/min et l'expérience est enregistrée jusqu'à rupture de l'échantillon. Pour chaque chimie, 3 essais au moins ont été réalisés. Le module d'Young E est calculé à partir de la pente de la courbe de contrainte en fonction de la déformation ($\sigma=f(\epsilon)$) aux petites déformations (jusqu'à 10%).

Les essais de traction cycliques pour étudier **l'effet Mullins** ont été réalisés à des vitesses de traverse différentes (150 mm/min et 50 mm/min).

Les courbes de traction des différents réseaux *non allongés* sont rassemblées en Figure 218 pour les réseaux *amine-aldéhyde* et *amine-imine* et en Figure 219 pour les réseaux *imine-aldéhyde* et *imine-imine*.

Réseaux amine-aldéhyde



Réseaux amine-imine

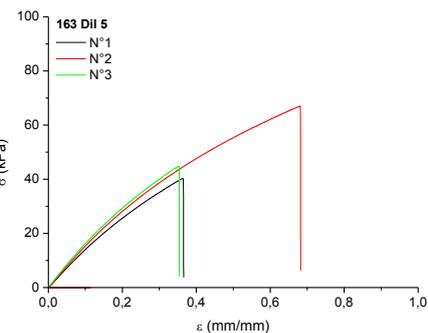
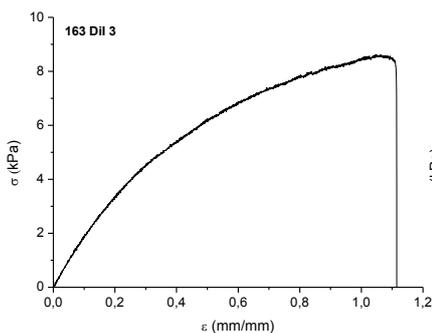
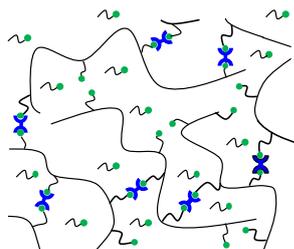
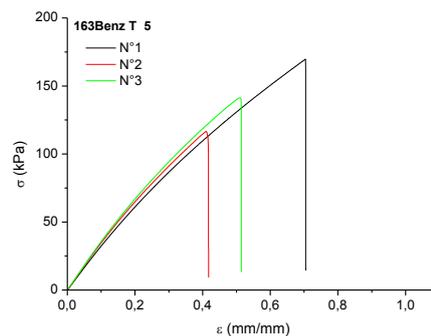
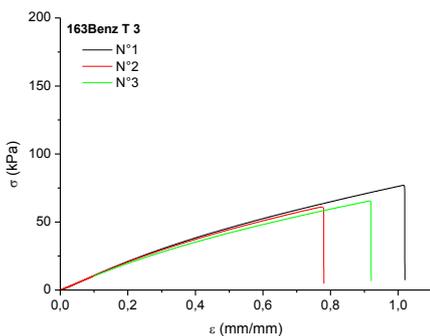
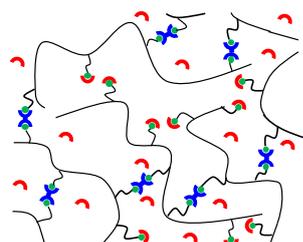


Figure 218 : Courbes de traction obtenues pour les réseaux *amine-aldéhyde* et *amine-imine* ($v = 10 \text{ mm / min}$)

Réseaux imine-aldéhyde



Réseaux imine-imine

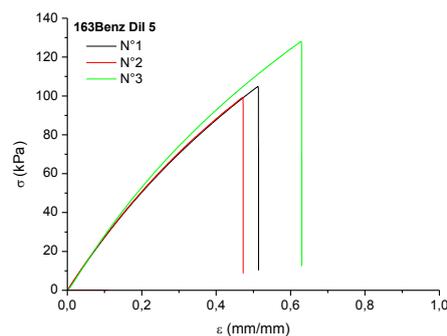
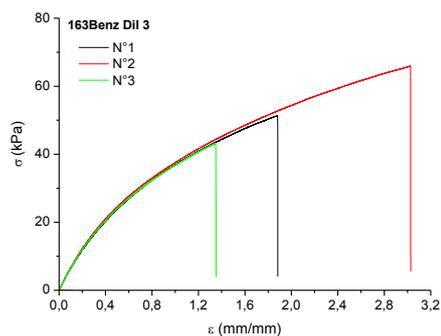
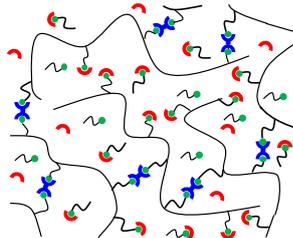


Figure 219 : Courbes de traction obtenues pour les réseaux *imine-aldéhyde* et *imine-imine* ($v = 10 \text{ mm / min}$)

13- Expériences de recyclage

a- Recyclage par découpage

L'échantillon est coupé en petits morceaux à l'aide d'une lame de rasoir et remis en forme à 130°C sous presse (3-4 T) pendant 1h. Après 30 min, le matériau est contrôlé pour vérifier l'absence de bulles d'air. Dans le cas contraire, quelques petits morceaux sont rajoutés au niveau des bulles d'air et l'échantillon est remis sous presse à 130°C pour le temps restant.

b- Expérience de recyclage par dissolution du réseau **163Benz T 5**

Environ 4 g du réseau **163Benz T 5** ont été immergés dans 100 mL de chloroforme. Après 24h, la dissolution est complète et le surnageant évaporé à l'évaporateur rotatif puis séché sous vide à 120°C pendant une nuit. La matrice ainsi recyclée est coupée en petits morceaux puis remise en forme à 130°C sous presse (3-4T) pendant 1h.

c- Expériences de recyclage par dissolution du composite **163Benz T 3 + 30p**

6,18g du composite **163Benz T 3 + 30p** ont été immergés dans 140 mL de chloroforme. Après 24h, la dissolution est complète et la dispersion est centrifugée (30min, 9000 rpm) pour séparer les charges de silice de la solution polymère. Les charges sont lavées une fois avec du chloroforme (re-dispersion suivie d'une centrifugation) puis séchées sous vide à 120°C pendant une nuit. Le surnageant est évaporé à l'évaporateur rotatif et séché sous vide à 120°C pendant une nuit. La matrice ainsi recyclée est coupée et remise en forme à 130°C sous presse (4T) pendant 1h.

Conclusion générale

Conclusion générale

De part leurs propriétés extraordinaires, les élastomères font partie des matériaux les plus couramment utilisés au niveau industriel. Les élastomères siloxanes sont employés aussi bien dans le domaine automobile que dans celui de la santé et du médical, et leur consommation croissante engendre une quantité de déchets de plus en plus importante. Cependant, leur nature de thermodurcissables impose qu'ils soient mis en forme avant leur réticulation et limite leur recyclage. Les voies actuelles consistent soit à les dépolymériser par traitement thermique ou chimique et à réutiliser les oligomères obtenus dans la synthèse de nouveaux polymères, soit à les réduire en poudre pour servir de charges renforçantes dans une matrice compatible. Il est donc nécessaire de trouver des solutions pour les remettre en forme et les recycler sans les détruire, tout en réduisant leur impact environnemental. Une alternative consiste à synthétiser des matériaux auto-cicatrisants ou auto-réparants afin de prolonger leur durée de vie. Néanmoins, cette solution repose sur l'introduction dans le réseau siloxane de liaisons physiques ou faibles comme les liaisons hydrogène qui amoindrissent leurs propriétés mécaniques et n'apporte pas de réponse au problème de (re)mise en forme. Pour répondre à ce cahier des charges, il faut faire appel à la chimie *vitrimère*. Découverte et développée par Leibler et coll.,^{1,2,3} cette chimie repose sur l'introduction dans un réseau polymère de liens covalents échangeables dont la cinétique d'échange est contrôlée par la température, en présence de catalyseur. À haute température, les échanges sont rapides, les matériaux fluent et relaxent les contraintes. Les échanges se produisant selon un mécanisme associatif, la topologie des réseaux se réarrange sans modification de leur fonctionnalité moyenne ni du nombre total de liens. Ces matériaux peuvent donc être remis en forme et recyclés sans altération de leurs propriétés mécaniques. La première génération de *vitrimères* repose sur la *transestérification* catalysée par des sels métalliques. De nouvelles générations de *vitrimères* reposant sur d'autres réactions d'échange associatives, catalysées ou non, ont depuis émergées.

L'objectif de ce travail de thèse était de développer des élastomères siloxanes *vitrimères*, pouvant être remis en forme, transférés sur des supports différents et recyclés. Deux voies ont été explorées, la première s'appuyant sur la réaction d'échange propre aux siloxanes, la *trans-siloxanation*, la seconde s'appuyant sur la versatilité des *liens imines*, capables de s'échanger de différentes façons mais aussi de se dissocier dans certaines conditions.

Dans une **première partie**, nous avons cherché à déterminer si les élastomères siloxanes *vivants*, obtenus par polymérisation/réticulation anionique de polysiloxanes cycliques, sont *vitrimères*. Leur caractère *vivant* provient des bouts de chaînes silanolates (SiO⁻) qui catalysent la réaction d'échange associative entre liaisons siloxanes Si-O-Si, la *trans-siloxanation*. Une étude bibliographique nous a permis de dégager le rôle essentiel du cation du silanolate dans le mécanisme des réactions de polymérisation et d'échange. En effet, en se complexant à des segments siloxanes, linéaires ou cycliques, il rapproche non seulement les sites réactionnels, mais les active en rendant le silanolate associé plus nucléophile et les atomes de silicium du segment complexé plus électrophiles. Ces réactions sont donc davantage favorisées avec des cations plus dissociés et moins agrégés, ce qui a

orienté notre choix vers la base forte KOH pour amorcer la polymérisation et nous a conduit à ajouter des sels de césium pour accélérer les réactions d'échange. Les élastomères siloxanes *vivants* que nous avons ainsi obtenus sont insolubles à froid et à chaud et peuvent être soudés. La relaxation de contraintes des réseaux *vivants* classiques est très lente ($\tau_{1/2}(90^\circ\text{C}) \sim 27\text{h}$), mais peut être accélérée par l'ajout de carbonate de césium Cs_2CO_3 ($\tau_{1/2}(90^\circ\text{C}) \sim 3\text{h}20$).

Nous avons cependant montré que le caractère *vivant* de l'élastomère, *a priori* positif pour les propriétés vitrimères, est en réalité un écueil. En effet, ces matériaux sont constitués d'un réseau et de cycles en équilibre (20/80). La majorité de ces cycles étant volatils, ils s'évaporent aux températures où les réactions de réarrangement se produisent rapidement, déplaçant l'équilibre et induisant une dépolymérisation du réseau par *trans-siloxanation* intramoléculaire. Ainsi, sa topologie étant continuellement modifiée, le réseau n'est pas *vitrimère*.

Toutefois, nous avons mis à profit la réaction de *trans-siloxanation*, dans une gamme de températures ne déplaçant pas trop fortement l'équilibre, pour réparer, souder et adhérer des élastomères siloxanes *vivants*. Ainsi, l'adhésion de l'élastomère sur l'entrefer d'un rhéomètre a été renforcée par ajout de monomères cycliques. L'équilibre étant cette fois déplacé en faveur du réseau, la polymérisation et la *trans-siloxanation* sont favorisées pour le restaurer : tout se passe comme si l'élastomère était réticulé à la surface de l'entrefer. L'efficacité de l'adhésion a été démontrée par la suppression des glissements observés sur les courbes de relaxation et a permis une mesure plus précise des temps de relaxation de ces réseaux. Grâce à ce phénomène d'échange à l'interface, deux morceaux d'élastomères siloxanes, dont au moins un est *vivant*, peuvent être soudés. Là encore, le processus est accéléré par les cations césium dissociés : la soudure de deux joints *vivants* dopés est alors deux fois plus rapide que celle de deux joints *vivants* non dopés (sans sels de césium). L'effet des cations césium sur la cinétique de soudure est encore plus marqué pour les assemblages *mixtes* : très dissociés, ceux-ci peuvent diffuser très rapidement à l'interface des deux joints pour accélérer la soudure. Dans les assemblages *mixtes KOH* sans sel de césium, les paires silanolate-potassium SiO-K^+ sont partiellement agrégées et diffusent lentement retardant la soudure.

Néanmoins, aux températures de la soudure (130°C), les cycles en équilibre s'évaporent partiellement, ce qui induit une dépolymérisation du réseau : la soudure s'accompagne donc de la rigidification des élastomères.

Nous avons donc établi que les réseaux *vivants* ne sont pas vitrimères par nature, leur topologie changeant continuellement. Dans une **deuxième partie**, nous avons alors introduit au sein de réseaux siloxanes *non vivants* des fonctions capables d'échanges dynamiques, des liens imines. Selon la nature des réactifs, la formation de la liaison imine et les réactions d'échange l'impliquant peuvent se faire à température ambiante dans des conditions douces et sans catalyseur. Les élastomères siloxanes à liens dynamiques imines ont été obtenus par réticulation d'un copolymère siloxane commercial *polyamine* ou de son dérivé *polyimine* par le téréphtaldéhyde ou la *diimine* associée, par *condensation* (réseaux *amine-aldéhyde* **163 T x**), *transimination* (réseaux *amine-imine* **163 DiI x**), échange avec un aldéhyde (réseaux *imine-aldéhyde* **163Benz T x**), ou *métathèse* (réseaux *imine-imine* **163Benz DiI x**).

Il est apparu que les réseaux obtenus à partir du copolymère *polyamine* **163 T x** et **163 DiI x** se dissolvent dans le THF. Pour ces réseaux, la réaction d'échange, *transimination*, est suffisamment rapide à température ambiante pour qu'ils relaxent les contraintes à mesure qu'ils gonflent et forment des micro-gels. À l'inverse, les réseaux obtenus à partir du copolymère *polyimine* **163Benz T x** et **163Benz DiI x** gonflent sans se dissoudre dans les solvants inertes. En effet, nous avons montré que ces réseaux sont non seulement réticulés chimiquement par les liaisons imines mais aussi physiquement par la clusterisation par interaction π des benzyldènes pendants. Ces matériaux sont cependant solubles dans les solvants chlorés, la présence de traces d'acides catalyse l'hydrolyse des benzyldènes pendants en amines ce qui favorise les réactions d'échange par *transimination*. Comme pour les réseaux issus du copolymère *polyamine*, la réorganisation du réseau forme des micro-gels.

Quelle que soit la chimie de leur formation, nous avons observé que les réseaux relaxent complètement les contraintes, et ce d'autant plus vite qu'ils sont moins réticulés et la température élevée. Les énergies d'activation calculées sont identiques, environ 40 kJ/mol, ce qui permet de supposer que les réactions d'échange sont similaires. Pour les réseaux issus du copolymère *polyimine*, nous avons montré que l'humidité de l'air suffit à introduire des molécules d'eau qui hydrolysent une faible proportion d'imes en amines. Ces amines catalysent alors la *métathèse* des imines par *transimination*.

Nous avons également montré que les réseaux *amine-aldéhyde* **163 T x** et *imine-aldéhyde* **163Benz T x** sont recyclables par découpage sans que leurs propriétés *vitrimères* soient affectées. Alors que les propriétés mécaniques du réseau **163 T 5** ne sont pas modifiées avec le recyclage, démontrant ainsi la résistance de la liaison imine, celles des réseaux **163Benz T x** sont dégradées (- 40%) après un premier recyclage. Nous avons relié cette altération à l'endommagement de la réticulation physique qui ne peut être restaurée par simple chauffage. Les recyclages ultérieurs ne modifient plus les propriétés mécaniques qui deviennent comparables à celles du réseau **163 T x**. Ceci confirme que seule la réticulation chimique par les liaisons imines contrôle les propriétés mécaniques des réseaux recyclés. Le recyclage par dissolution dans les solvants chlorés est également possible et endommage moins la réticulation physique, la chute du module d'Young et de la contrainte à la rupture étant moins marquée (20%).

Nous avons donc établi que les élastomères siloxanes à liens dynamiques imines présentent de bonnes propriétés *vitrimères*, mais leurs propriétés mécaniques sont décevantes. Pour les optimiser, deux approches ont été suivies, la première en allongeant les chaînes afin que la masse entre points de réticulation dépasse la masse critique d'apparition des enchevêtrements, et la seconde en incorporant des charges renforçantes (silice).

Le branchement de chaînes n'a pas permis d'améliorer significativement les propriétés mécaniques, mais est bénéfique pour la stabilité du réseau. En effet, en diluant les fonctions échangeables dans la matrice, les cinétiques d'échange sont ralenties, les réseaux ne fluent plus sous leur propre poids à température ambiante et ne se dissolvent plus en solvants chlorés.

Des composites *vitrimères* siloxanes/silice ont été réalisés à partir des copolymères *polyimines non allongé* **163Benz** ou *allongé* **152+0.6Benz** et en incorporant 30 wt% de silice précipitée Zéosil® Z1165MP. Leurs propriétés mécaniques sont fortement améliorées, ce qui s'explique d'une part par les interactions multiples entre les silanols en surface de la silice et les chaînes siloxanes (polymère *lié*) et d'autre part par la structure poreuse de la Zéosil® (polymère *occlus*). Ces composites présentent un

effet Mullins qui peut être complètement recouvert sur des temps courts et à température ambiante si la sollicitation n'est pas trop grande (<0.5) et est plus rapide que le temps de relaxation du matériau. En revanche, pour des déformations plus grandes, la recouvrance n'est que partielle, consécutive à la relaxation des contraintes introduites par la déformation résiduelle.

Ces composites *vitrimères* sont recyclables par découpage sans que leurs propriétés mécaniques ne soient fortement altérées. Les matériaux recyclés relaxent plus vite, les chaînes étant plus mobiles par diminution de la réticulation physique.

Le composite *non allongé 163Benz T 3 + 30p* se dissolvant en solvants chlorés, nous avons utilisé cette propriété pour le recycler en séparant ses composants, silice et matrice siloxane. Nous avons observé que les propriétés mécaniques et vitrimères de la matrice polymère recyclée sont dégradées. D'autre part, nous avons montré que la silice Zéosil® recyclée est enrobée d'une couche d'élastomère qui limite les interactions avec une nouvelle matrice. Ajoutée dans une nouvelle matrice, elle joue un rôle de lubrifiant : le renforcement est moins efficace (fraction volumique effective de charge inférieure) mais la déformation à la rupture est améliorée et les propriétés vitrimères sont proches de celles de la matrice seule.

En conclusion, les élastomères siloxanes à liens imines, composites ou non, sont très prometteurs. Si les propriétés vitrimères sont peu altérées, les propriétés mécaniques restent un véritable enjeu et certaines voies peuvent être explorées plus avant.

Ainsi, il serait intéressant de jouer sur la nature de la réticulation physique due aux interactions entre groupes pendants. Des tests réalisés avec du butyraldéhyde ont conduit à un réseau *polyimine* formé seulement par réticulation physique, et insoluble dans le toluène. En adaptant la nature chimique et la taille de l'imine pendante (association hydrophobe de chaînes alkyles longues par exemple), il devrait être possible de mieux structurer et mieux contrôler le taux de réticulation physique, et donc les propriétés mécaniques, par exemple avec la température.

De même, la méthode d'allongement de chaînes peut être repensée : la synthèse d'un copolymère (3-aminopropylméthylsiloxane)-diméthylsiloxane téléchélique avec des fonctions terminales autres qu'amines ou l'utilisation d'un réticulant poly(diméthylsiloxane) téléchélique di-époxy beaucoup plus long ($M_w > 2 M_c$) permettrait un véritable allongement et l'apparition d'enchevêtrements.

Enfin, la fonctionnalisation de la silice par des fonctions benzaldéhydes est une perspective à envisager. En effet, Legrand et al.¹⁹⁴ ont récemment synthétisé des composites époxy/silice *vitrimères* en introduisant des particules de silice fonctionnalisées pour pouvoir lier ces dernières à la matrice par les mêmes liens échangeables présents au sein du réseau. Ils ont ainsi montré que, comparées à des charges brutes, ces charges fonctionnelles se dispersent mieux et améliorent les propriétés mécaniques mais aussi vitrimères des composites. En effet, il a été montré que les liaisons échangeables à l'interface particules/matrice participent au processus global de réarrangement et accélèrent la relaxation de contraintes.

Références

Références

- (1) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334* (6058), 965–968.
- (2) Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (7), 789–792.
- (3) Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (18), 7664–7667.
- (4) Leibler, L.; Nicolaÿ, R.; Rottger, M. FR 1557767, Déposé Le 17/08/2015. FR 1557767.
- (5) Leibler, L.; Nicolaÿ, R.; Rottger, M. FR 1557768, Déposé Le 17/08/2015. FR 1557768.
- (6) Laubie, B.; Germain, P. *Fin de Vie Des Silicones*; Techniques de l'Ingénieur; 2013.
- (7) Comité Européen des Silicones. *A Socio-Economic Study on Silicones in Europe*; 2008.
- (8) Ohannessian, A. *Composés Organiques Volatils Du Silicium : Un Frein À La Valorisation Énergétiques Des Biogaz*, INSA de Lyon: Lyon, 2008.
- (9) Zheng, P.; McCarthy, T. J. A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (4), 2024–2027.
- (10) Biron, M. *Silicones Ou Siloxanes*; Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- (11) Owen, M. J. Why Silicones Behave Funny. *Chim. Nouv.* **2004**, No. 85, 27–33.
- (12) Thomas, X. *Silicone Adhesives in Healthcare Applications. Dow Corning Healthcare Industry.*
- (13) Böhm, P. *Functional Silicones and Silicone-Containing Block Copolymers*, Universitätsbibliothek Mainz, 2012.
- (14) Moukarzel, W. *Synthèse et Caractérisation de Glycosilicones et Leur Application À La Préparation et Stabilisation de Nanoparticules D'or*, Université de Toulouse, 2011.
- (15) Kuo, A. C. Poly (Dimethylsiloxane). *Polym. Data Handb.* **1999**, 411–435.
- (16) Allen, R. B. *Organosilicon Materials*, Springer-Verlag.; *The Handbook of Environmental Chemistry*; 1997; Vol. Volume 3.
- (17) Singh, U. B.; Gupta, S. C.; Flerchinger, G. N.; Moncrief, J. F.; Lehmann, R. G.; Fendinger, N. J.; Traina, S. J.; Logan, T. J. Modeling Polydimethylsiloxane Degradation Based on Soil Water Content. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (2), 266–273.

- (18) Carpenter, J. C.; Cella, J. A.; Dorn, S. B. Study of the Degradation of Polydimethylsiloxanes on Soil. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29* (4), 864–868.
- (19) Lehmann, R. G.; Miller, J. R.; Kozerski, G. E. Degradation of Silicone Polymer in a Field Soil under Natural Conditions. *Chemosphere* *41*. 2000, pp 743–749.
- (20) Lehmann, R. G.; Miller, J. R.; Collins, H. P. Microbial Degradation of Dimethylsilanediol in Soil. *Water. Air. Soil Pollut.* **1998**, *106* (1–2), 111–122.
- (21) Xu, S.; Lehmann, R. G.; Miller, J. R.; Chandra, G. Degradation of Polydimethylsiloxanes (Silicones) as Influenced by Clay Minerals. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (9), 1199–1206.
- (22) Xu, S. Hydrolysis of Poly (Dimethylsiloxanes) on Clay Minerals as Influenced by Exchangeable Cations and Moisture. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32* (20), 3162–3168.
- (23) Hamdani, S.; Longuet, C.; Perrin, D.; Lopez-cuesta, J.-M.; Ganachaud, F. Flame Retardancy of Silicone-Based Materials. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (4), 465–495.
- (24) Yamada, H.; Yoshida, H. Production Method for Reclaimed Silicone-Rubber Product. JP2002256078 (A), September 11, 2002.
- (25) Munirah, N. R.; Noriman, N. Z.; Sam, S. T.; Ruzaidi, C. M.; Omar, M. F.; Salihin, M. Z. Effects of Recycled Silicone Catheter Filled Epoxidised Natural Rubber (ENR 50) on Tensile Properties and Morphology. *Appl. Mech. Mater.* **2014**, *679*, 207–211.
- (26) Yeshin, L. *Making Silicone Rubber Molds from Reclaimed Cured Silicone Rubber Particles and Liquid Uncured Silicone Rubber*; Google Patents, 1977.
- (27) Weidauer, M.; Heyder, B.; Woelki, D.; Tschiersch, M.; Köhler-Krützfeldt, A.; Enthaler, S. Iron-Catalyzed Depolymerizations of Silicones with Hexanoic Anhydride Provide a Potential Recycling Method for End-of-Life Polymers: Depolymerization of Silicones with Hexanoic Anhydride. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2015**, *117* (6), 778–785.
- (28) Chang, C.-L.; Lee, H. S.-J.; Chen, C.-K. Nucleophilic Cleavage of Crosslinked Polysiloxanes to Cyclic Siloxane Monomers: Mild Catalysis by a Designed Polar Solvent System. *J. Polym. Res.* **2005**, *12* (6), 433–438.
- (29) Oliver, C. S.; Wright, J. G. *Process of Preparing Dimethyl Silicone Elastomers*; Google Patents, 1946.
- (30) Döhlert, P.; Enthaler, S. Depolymerization Protocol for Linear, Branched, and Crosslinked End-of-Life Silicones with Boron Trifluoride Diethyl Etherate as the Depolymerization Reagent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (47), n/a-n/a.
- (31) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. Dynamic Covalent Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.

- (32) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. Covalent Adaptable Networks (CANs): A Unique Paradigm in Cross-Linked Polymers. *Macromolecules* **2010**, *43* (6), 2643–2653.
- (33) Stukalin, E. B.; Cai, L.-H.; Kumar, N. A.; Leibler, L.; Rubinstein, M. Self-Healing of Unentangled Polymer Networks with Reversible Bonds. *Macromolecules* **2013**, *46* (18), 7525–7541.
- (34) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly. *Nature* **2008**, *451* (7181), 977–980.
- (35) Martín, R.; Rekondo, A.; Echeberria, J.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Room Temperature Self-Healing Power of Silicone Elastomers Having Silver Nanoparticles as Crosslinkers. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (66), 8255.
- (36) Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (14), 2399–2404.
- (37) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature* **2001**, *409*, 794–817.
- (38) Cho, S. H.; White, S. R.; Braun, P. V. Room-Temperature Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Polymers. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4209–4214.
- (39) Cho, S. H.; Andersson, H. M.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Braun, P. V. Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (8), 997–1000.
- (40) Zhang, A.; Yang, L.; Lin, Y.; Yan, L.; Lu, H.; Wang, L. Self-Healing Supramolecular Elastomers Based on the Multi-Hydrogen Bonding of Low-Molecular Polydimethylsiloxanes: Synthesis and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129* (5), 2435–2442.
- (41) Colombani, O.; Barioz, C.; Bouteiller, L.; Chanéac, C.; Fompérie, L.; Lortie, F.; Montès, H. Attempt toward 1D Cross-Linked Thermoplastic Elastomers: Structure and Mechanical Properties of a New System. *Macromolecules* **2005**, *38* (5), 1752–1759.
- (42) Roy, N.; Buhler, E.; Lehn, J.-M. The Tris-Urea Motif and Its Incorporation into Polydimethylsiloxane-Based Supramolecular Materials Presenting Self-Healing Features. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19* (27), 8814–8820.
- (43) Rekondo, A.; Martín, R.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Catalyst-Free Room-Temperature Self-Healing Elastomers Based on Aromatic Disulfide Metathesis. *Mater Horiz* **2014**, *1* (2), 237–240.
- (44) Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chem Sci* **2016**.

- (45) Gheneim, R.; Perez-Berumen, C.; Gandini, A. Diels–Alder Reactions with Novel Polymeric Dienes and Dienophiles: Synthesis of Reversibly Cross-Linked Elastomers. *Macromolecules* **2002**, *35* (19), 7246–7253.
- (46) Zhao, J.; Xu, R.; Luo, G.; Wu, J.; Xia, H. A Self-Healing, Re-Moldable and Biocompatible Crosslinked Polysiloxane Elastomer. *J Mater Chem B* **2015**.
- (47) Zuo, Y.; Gou, Z.; Zhang, C.; Feng, S. Polysiloxane-Based Autonomic Self-Healing Elastomers Obtained through Dynamic Boronic Ester Bonds Prepared by Thiol-Ene “Click” Chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**.
- (48) Dodge, L.; Chen, Y.; Brook, M. A. Silicone Boronates Reversibly Crosslink Using Lewis Acid-Lewis Base Amine Complexes. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (30), 9349–9356.
- (49) Lai, J.-C.; Mei, J.-F.; Jia, X.-Y.; Li, C.-H.; You, X.-Z.; Bao, Z. A Stiff and Healable Polymer Based on Dynamic-Covalent Boroxine Bonds. *Adv. Mater.* **2016**.
- (50) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaï, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (16), 2451–2457.
- (51) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C–N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6078–6083.
- (52) Lu, Y.-X.; Tournilhac, F.; Leibler, L.; Guan, Z. Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (20), 8424–8427.
- (53) Lu, Y.-X.; Guan, Z. Olefin Metathesis for Effective Polymer Healing via Dynamic Exchange of Strong Carbon–Carbon Double Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (34), 14226–14231.
- (54) Taynton, P.; Yu, K.; Shoemaker, R. K.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W. Heat- or Water-Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (23), 3938–3942.
- (55) Capelot, M. Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères, UPMC: Paris, 2013.
- (56) Cromwell, O. R.; Chung, J.; Guan, Z. Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (20), 6492–6495.
- (57) Lei, Z. Q.; Xiang, H. P.; Yuan, Y. J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Room-Temperature Self-Healable and Remoldable Cross-Linked Polymer Based on the Dynamic Exchange of Disulfide Bonds. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (6), 2038–2046.

- (58) Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. Reversible Redox Cleavage/Coupling of Polystyrene with Disulfide or Thiol Groups Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2002**, *35* (24), 9009–9014.
- (59) Michal, B. T.; Jaye, C. A.; Spencer, E. J.; Rowan, S. J. Inherently Photohealable and Thermal Shape-Memory Polydisulfide Networks. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (8), 694–699.
- (60) Rajan, V. V.; Dierkes, W. K.; Joseph, R.; Noordermeer, J. W. M. Science and Technology of Rubber Reclamation with Special Attention to NR-Based Waste Latex Products. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31* (9), 811–834.
- (61) Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Di Stefano, S. Fast Transimination in Organic Solvents in the Absence of Proton and Metal Catalysts. A Key to Imine Metathesis Catalyzed by Primary Amines under Mild Conditions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (5), 2253.
- (62) Osthoff, R. C.; Bueche, A. M.; Grubb, W. T. Chemical Stress-Relaxation of Polydimethylsiloxane Elastomers. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (18), 4659–4663.
- (63) Schmolke, W.; Perner, N.; Seiffert, S. Dynamically Cross-Linked Polydimethylsiloxane Networks with Ambient-Temperature Self-Healing. *Macromolecules* **2015**.
- (64) Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*; Polymer science and technology series; PTR Prentice Hall, 1993.
- (65) Hyde, J. F. Polymerization of Siloxanes. US Patent 2.490.357, December 1949.
- (66) Grubb, W. T.; Osthoff, R. C. Kinetics of the Polymerization of a Cyclic Dimethylsiloxane. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (6), 1405–1411.
- (67) Wright, P. V.; Semlyen, J. A. Equilibrium Ring Concentrations and the Statistical Conformations of Polymer Chains: Part 3. Substituent Effects in Polysiloxane Systems. *Polymer* **1970**, *11* (9), 462–471.
- (68) Madeleine-Perdrillat, C.; Delor-Jestin, F.; de Sainte Claire, P. The Polysiloxane Cyclization Equilibrium Constant: A Theoretical Focus on Small and Intermediate Size Rings. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (1), 330–336.
- (69) Lei, Z. Q.; Xie, P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Catalyst-Free Dynamic Exchange of Aromatic Schiff Base Bonds and Its Application to Self-Healing and Remolding of Crosslinked Polymers. *J Mater Chem A* **2015**, *3* (39), 19662–19668.
- (70) Chojnowski, J. Kinetically Controlled Siloxane Ring-Opening Polymerization. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1991**, *1* (3), 299–323.
- (71) Hurd, D. T.; Osthoff, R. C.; Corrin, M. L. The Mechanism of the Base-Catalyzed Rearrangement of Organopolysiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (1), 249–252.

- (72) Msayib, K. J.; Watt, C. I. F. Ion Pairing and Reactivity of Alkali Metal Alkoxides. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21* (4), 237–243.
- (73) Chojnowski, J.; Mazurek, M. Anionic Polymerization of Siloxanes. Mechanism of Initiation with Triorganosilanolates. *Makromol. Chem.* **1975**, *176* (10), 2999–3023.
- (74) Mazurek, M.; Chojnowski, J. Cross-Aggregation of Active Centers in a Model Anionic Polymerization System. The Kinetics of the Reactions of Silanolates with Cyclic and Linear Polysiloxanes. *Macromolecules* **1978**, *11* (2), 347–356.
- (75) Wilczek, L.; Kennedy, J. P. Aggregation in the Anionic Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane with Lithium Counterion. *1987* *19* (5), 531–538.
- (76) Zilliox, J. G.; Roovers, J. E. L.; Bywater, S. Preparation and Properties of Polydimethylsiloxane and Its Block Copolymers with Styrene. *Macromolecules* **1975**, *8* (5), 573–578.
- (77) Kučera, M. Changes in the Rate of Anionic Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane Caused by the Formation of Complexes on Silanolate Active Centers. *J. Polym. Sci.* **1962**, *58* (166), 1263–1281.
- (78) Mazurek, M.; Scibiorek, M.; Chojnowski, J.; Zavin, B. G.; Zhdanov, A. A. Thermodynamic Enhancement of Oligomers in Dynamic Living Polymer System Involving End-Group Interaction. **1980**, *16*, 57–64.
- (79) Laita, Z.; Jelínek, M. The Kinetics of the Anionic Polymerization of Cyclic Polydimethylsiloxanes. *Polym. Sci. USSR* **1963**, *4* (3), 535–542.
- (80) Morton, M.; Bostick, E. E. Anionic Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane in Tetrahydrofuran Solution. *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2* (2), 523–538.
- (81) Mazurek, M.; Chojnowski, J. Anionic Polymerization of Siloxanes, 2. Internal Multifunctional Assistance of Siloxane System to the Siloxane Bond Cleavage by Alkali Metal Silanolates. *Makromol. Chem.* **1977**, *178* (4), 1005–1017.
- (82) Ricard, A. NMR Study of ^{23}Na Complexing by Polyethers, Siloxanes and Polyamides. *Eur. Polym. J.* **1979**, *15* (1), 1–4.
- (83) Cooper, G. D.; Elliott, J. R. Promotion of Base-Catalyzed Siloxane Rearrangements by Dimethyl Sulfoxide. *J. Polym. Sci. [A1]* **1966**, *4* (3), 603–611.
- (84) Boileau, S.; Hemery, P.; Kaempf, B.; Schué, F.; Viguier, M. Use of Cryptates in Anionic Polymerization. III. Alkali-Metal Hydroxides and Salts. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1974**, *12*, 217–220.

- (85) Terman, L. M.; Klapshina, L. G.; Kurskii, Y. A.; Zislina, S. S. Effect of 15-Crown-5 Ether on the Secondary Processes of Chain Redistribution and Cyclization of Anionic Copolymerization of Dimethyl- and Methylphenylcyclorosiloxanes. *Polym. Sci. USSR* **1988**, *30* (10), 2177–2181.
- (86) Gilbert, A. R.; Kantor, S. W. Transient Catalysts for the Polymerization of Organosiloxanes. *J. Polym. Sci.* **1959**, *40* (136), 35–58.
- (87) Kantor, S. W.; Grubb, W. T.; Osthoff, R. C. The Mechanism of the Acid- and Base-Catalyzed Equilibration of Siloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (20), 5190–5197.
- (88) Kantor, S. W. Process For Making Octamethylcyclotetrasiloxane Gels. US Patent 2.785.147, 1957.
- (89) Wright, J. G. E.; Oliver, C. S. Dimethyl Silicone Elastomers and Method of Preparing The Same. US Patent 2.448.565, September 7, 1948.
- (90) Kantor, S. W.; Osthoff, R. C. 1,2-Bis-Heptamethylcyclotetrasiloxanyl-Ethane and Polymeric Derivatives Thereof. US Patent 2.793.222, May 1957.
- (91) Baquey, G.; Moine, L.; Babot, O.; Degueil, M.; Maillard, B. Model Study of the Crosslinking of Polydimethylsiloxanes by Peroxides. *Polymer* **2005**, *46* (17), 6283–6292.
- (92) Lee, J. N.; Park, C.; Whitesides, G. M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **2003**, *75* (23), 6544–6554.
- (93) Yang, Y.; Pei, Z.; Zhang, X.; Tao, L.; Wei, Y.; Ji, Y. Carbon Nanotube–vitrimers Composite for Facile and Efficient Photo-Welding of Epoxy. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (9), 3486.
- (94) Chabert, E.; Vial, J.; Cauchois, J.-P.; Mihaluta, M.; Tournilhac, F. Multiple Welding of Long Fiber Epoxy Vitrimers Composites. *Soft Matter* **2016**.
- (95) Osthoff, R. C.; Grubb, W. T.; Burkhard, C. A. Physical Properties of Organosilicon Compounds. I. Hexamethylcyclotrisiloxane and Octamethylcyclotetrasiloxane. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75* (9), 2227–2229.
- (96) Lei, Y. D.; Wania, F.; Mathers, D. Temperature-Dependent Vapor Pressure of Selected Cyclic and Linear Polydimethylsiloxane Oligomers. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (12), 5868–5873.
- (97) Creton, C. Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course. *MRS Bull.* **2003**, *28* (6), 434–439.
- (98) Lin, S. B.; Durfee, L. D.; Ekeland, R. A.; McVie, J.; Schalau, G. K. Recent Advances in Silicone Pressure-Sensitive Adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2007**, *21* (7), 605–623.
- (99) Benedek, I. *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, 2nd ed., and expanded.; Marcel Dekker: New York, 2004.

- (100) Chang, R.-J.; Gent, A. N. Effect of Interfacial Bonding on the Strength of Adhesion of Elastomers. I. Self-Adhesion. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1981**, *19* (10), 1619–1633.
- (101) Cognard, J. *Science et technologie du collage*, 1ère édition.; Matériaux; PPUR, 2003.
- (102) Gent, A. N. Adhesion and Strength of Viscoelastic Solids. Is There a Relationship between Adhesion and Bulk Properties? *Langmuir* **1996**, *12*, 4492–4496.
- (103) Kendall, K. The Adhesion and Surface Energy of Elastic Solids. *J Phys Appl Phys* **1971**, *4*, 1186–1196.
- (104) Gent, A. N.; Lai, S.-M. Interfacial Bonding, Energy Dissipation, and Adhesion. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, *32* (8), 1543–1555.
- (105) Creton, C.; Ciccotti, M. Fracture and Adhesion of Soft Materials: A Review. *Rep. Prog. Phys.* **2016**, *79* (4), 46601.
- (106) Kendall, K. Thin-Film Peeling - the Elastic Term. *J Phys Appl Phys* **1975**, *8*, 1449–1452.
- (107) Kinloch, A. J.; Lau, C. C.; Williams, J. G. The Peeling of Flexible Laminates. *Int. J. Fract.* **1994**, *66* (1), 45–70.
- (108) Petitet, G.; Barquins, M. *Matériaux Caoutchouteux - Morphologies, Formulations, Adhérence, Glissance et Usure*, 1ère édition.; Matériaux; Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008.
- (109) Le Guen, M. La Boîte À Moustaches de TUKEY, Un Outil Pour Initier À La Statistique. *Stat. Votre-SFDS* **2001**, No. 4, 1–3.
- (110) Voyutskii, S. S. *Autohesion and Adhesion of High Polymers*; Interscience Publishers, 1963.
- (111) Lehn, J.-M. Dynamers: Dynamic Molecular and Supramolecular Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30* (8–9), 814–831.
- (112) Roy, N.; Buhler, E.; Lehn, J.-M. Double Dynamic Self-Healing Polymers : Supramolecular and Covalent Dynamic Polymers Based on the Bis-Iminocarbohydrazide Motif. *Polym. Int.* **2014**, *63* (8), 1400–1405.
- (113) Chow, C.-F.; Fujii, S.; Lehn, J.-M. Crystallization-Driven Constitutional Changes of Dynamic Polymers in Response to Neat/Solution Conditions. *Chem. Commun.* **2007**, No. 42, 4363.
- (114) Giuseppone, N.; Fuks, G.; Lehn, J.-M. Tunable Fluorene-Based Dynamers through Constitutional Dynamic Chemistry. *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12* (6), 1723–1735.
- (115) Giuseppone, N.; Lehn, J.-M. Protonic and Temperature Modulation of Constituent Expression by Component Selection in a Dynamic Combinatorial Library of Imines. *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12* (6), 1715–1722.

- (116) Zhang, Y.; Tao, L.; Li, S.; Wei, Y. Synthesis of Multiresponsive and Dynamic Chitosan-Based Hydrogels for Controlled Release of Bioactive Molecules. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 2894–2901.
- (117) Deng, G.; Tang, C.; Li, F.; Jiang, H.; Chen, Y. Covalent Cross-Linked Polymer Gels with Reversible Sol–Gel Transition and Self-Healing Properties. *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1191–1194.
- (118) Boehnke, N.; Cam, C.; Bat, E.; Segura, T.; Maynard, H. D. Imine Hydrogels with Tunable Degradability for Tissue Engineering. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (7), 2101–2108.
- (119) Schiff, H. Mitteilungen Aus Dem Universitäts Laboratorium in Pisa: Eineneue Reihe Organischer Basen. *Justus Liebigs Ann Chem* **1864**, *4*, 118–119.
- (120) Layer, R. W. The Chemistry of Imines. *Chem. Rev.* **1963**, *63* (5), 489–510.
- (121) Belowich, M. E.; Stoddart, J. F. Dynamic Imine Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2003.
- (122) Giuseppone, N.; Schmitt, J.-L.; Schwartz, E.; Lehn, J.-M. Scandium(III) Catalysis of Transimination Reactions. Independent and Constitutionally Coupled Reversible Processes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (15), 5528–5539.
- (123) Schultz, D.; Nitschke, J. R. Designing Multistep Transformations Using the Hammett Equation: Imine Exchange on a Copper(I) Template. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (30), 9887–9892.
- (124) Cantrell, G. K.; Meyer, T. Y. Transition-Metal-Catalyzed Imine Metathesis. *Organometallics* **1997**, *16* (25), 5381–5383.
- (125) Burland, M. C.; Pontz, T. W.; Meyer, T. Y. Role of Trace Amine in the Metathesis of Imines by CpTa(NR)Cl₂. *Organometallics* **2002**, *21* (9), 1933–1941.
- (126) Burland, M. C.; Meyer, T. Y. Iminophosphorane Mediated Imine Metathesis. *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (11), 3438–3444.
- (127) Cantrell, G. K.; Meyer, T. Y. Catalytic CN Bond Formation by Metal-Imide-Mediated Imine Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (32), 8035–8042.
- (128) Ciaccia, M.; Pilati, S.; Cacciapaglia, R.; Mandolini, L.; Di Stefano, S. Effective Catalysis of Imine Metathesis by Means of Fast Transiminations between Aromatic–aromatic or Aromatic–aliphatic Amines. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (20), 3282.
- (129) Roy, N.; Bruchmann, B.; Lehn, J.-M. DYNAMERS: Dynamic Polymers as Self-Healing Materials. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (11), 3786–3807.
- (130) Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J. Using the Dynamic Bond to Access Macroscopically Responsive Structurally Dynamic Polymers. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (1), 14–27.

- (131) Ono, T.; Fujii, S.; Nobori, T.; Lehn, J.-M. Optodynamers: Expression of Color and Fluorescence at the Interface between Two Films of Different Dynamic Polymers. *Chem. Commun.* **2007**, No. 42, 4360.
- (132) Skene, W. G.; Lehn, J.-M. P. Dynamers: Polyacylhydrazone Reversible Covalent Polymers, Component Exchange, and Constitutional Diversity. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, 101 (22), 8270–8275.
- (133) Ono, T.; Nobori, T.; Lehn, J.-M. Dynamic Polymer Blends—component Recombination between Neat Dynamic Covalent Polymers at Room Temperature. *Chem Commun* **2005**, No. 12, 1522–1524.
- (134) Ono, T.; Fujii, S.; Nobori, T.; Lehn, J.-M. Soft-to-Hard Transformation of the Mechanical Properties of Dynamic Covalent Polymers through Component Incorporation. *Chem Commun* **2007**, No. 1, 46–48.
- (135) Chao, A.; Negulescu, I.; Zhang, D. Dynamic Covalent Polymer Networks Based on Degenerative Imine Bond Exchange: Tuning the Malleability and Self-Healing Properties by Solvent. *Macromolecules* **2016**.
- (136) Kataoka, T.; Ueda, S. Viscosity–molecular Weight Relationship for Polydimethylsiloxane. *J. Polym. Sci. [B]* **1966**, 4 (5), 317–322.
- (137) Longin, P. Y.; Verdier, C.; Piau, M. Dynamic Shear Rheology of High Molecular Weight Polydimethylsiloxanes: Comparison of Rheometry and Ultrasound. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **1998**, 76 (1), 213–232.
- (138) Hunter, M. J.; Warrick, E. L.; Hyde, J. F.; Currie, C. C. Organosilicon Polymers. II. The Open Chain Dimethylsiloxanes with Trimethylsiloxy End Groups. *J. Am. Soc.* **1946**, 68, 2284.
- (139) Barry, A. J. Viscometric Investigation of Dimethylsiloxane Polymers. *J. Appl. Phys.* **1946**, 17 (12), 1020.
- (140) Plazek, D. J.; Dannhauser, W.; Ferry, J. D. Viscoelastic Dispersion of Polydimethyl Siloxane in Rubberlike Plateau Zone. *J. Colloid Sci.* **1961**, 16, 101–126.
- (141) El Kissi, N.; Piau, J. M.; Attané, P.; Turrel, G. Shear Rheometry of Polydimethylsiloxanes. Master Curves and Testing of Gleissle and Yamamoto Relations. *Rheol. Acta* **1993**, 32 (3), 293–310.
- (142) Rahalkar, R. R.; Lamb, J.; Harrison, G.; Barlow, A. J.; Hawthorne, W.; Semlyen, J. A.; North, A. M.; Pethrick, R. A. Viscoelastic Studies of Reptational Motion of Linear Polydimethylsiloxanes. In *Faraday Symposia of the Chemical Society*; Royal Society of Chemistry, 1983; Vol. 18, pp 103–114.
- (143) Barlow, A. J.; Erginsav, A. Viscoelastic Relaxation in a Series of Short-Chain Polydimethyl Siloxanes. *J. Acoust. Soc. Am.* **1974**, 56 (1), 83–86.

- (144) Barlow, A. J.; Harrison, G.; Lamb, J. Viscoelastic Relaxation of Polydimethylsiloxane Liquids. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1964**, *282* (1389), 228–251.
- (145) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press; Oxford, 1986.
- (146) Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. Chain Dimensions and Entanglement Spacings. In *Physical properties of polymers handbook*; Springer, 2007; pp 447–454.
- (147) Dealy, J.; Plazek, D. Time-Temperature Superposition—a Users Guide. *Rheol. Bull.* **782** **2009**, 16.
- (148) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003.
- (149) Adzima, B. J.; Aguirre, H. A.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. Rheological and Chemical Analysis of Reverse Gelation in a Covalently Cross-Linked Diels–Alder Polymer Network. *Macromolecules* **2008**, *41* (23), 9112–9117.
- (150) Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*, 3 edition.; Oxford University Press: Oxford : New York, 2005.
- (151) Shih, H.; Flory, P. J. Equation-of-State Parameters for Poly(dimethylsiloxane). *Macromolecules* **1972**, *5* (6), 758–761.
- (152) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers, 3rd Edition*, 3 edition.; Wiley: New York, 1980.
- (153) Johnston, I. D.; McCluskey, D. K.; Tan, C. K. L.; Tracey, M. C. Mechanical Characterization of Bulk Sylgard 184 for Microfluidics and Microengineering. *J. Micromechanics Microengineering* **2014**, *24* (3), 35017.
- (154) Barrere, C.; Dal Maso, F. Résines Époxy Réticulées Par Des Polyamines: Structure et Propriétés. *Rev. Inst. Fr. Pétrole* **1997**, *52* (3), 317–335.
- (155) St John, N. A.; George, G. A. Diglycidyl Amine–epoxy Resin Networks: Kinetics and Mechanisms of Cure. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19* (5), 755–795.
- (156) Wang, X.; Gillham, J. K. Competitive Primary Amine/Epoxy and Secondary Amine/Epoxy Reactions: Effect on the Isothermal Time-to-Vitrify. *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43* (12), 2267–2277.
- (157) Serier, A.; Pascault, J. P. Reactions in Aminosilane–epoxy Prepolymer Systems I. Kinetics of Epoxy–amine Reactions. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1991**, *29* (2), 209–218.
- (158) Paul, D. R.; Mark, J. E. Fillers for Polysiloxane (“silicone”) Elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (7), 893–901.

- (159) Ehrburger-Dolle, F.; Hindermann-Bischoff, M.; Livet, F.; Bley, F.; Rochas, C.; Geissler, E. Anisotropic Ultra-Small-Angle X-Ray Scattering in Carbon Black Filled Polymers. *Langmuir* **2001**, *17* (2), 329–334.
- (160) Bokobza, L. Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review. *Polymer* **2007**, *48* (17), 4907–4920.
- (161) Bokobza, L. Elastomeric Composites. I. Silicone Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93* (5), 2095–2104.
- (162) Jancar, J.; Douglas, J. F.; Starr, F. W.; Kumar, S. K.; Cassagnau, P.; Lesser, A. J.; Sternstein, S. S.; Buehler, M. J. Current Issues in Research on Structure–property Relationships in Polymer Nanocomposites. *Polymer* **2010**, *51* (15), 3321–3343.
- (163) Bomal, Y.; Cochet, P.; Dejean, B.; Fourré, P.; Labarre, D. Une Silice de Nouvelle Génération Pour Pneumatiques. *Actual. Chim.* **1996**, No. 193, 42.
- (164) Silica | Solvay <http://www.solvay.fr/fr/le-groupe/businesses/silica/>.
- (165) Dumas, T. Renforcement Des Pneumatiques Par La Silice. Caractérisation Physio-Chimique et Dispersion Des Granules de Silice., Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.
- (166) Boudimbou, I. Mécanismes Élémentaires de Dispersion de Charges de Silice Dans Une Matrice Élastomère, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
- (167) Papon, A. Dynamics in Filled Elastomers and Consequences, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2011.
- (168) Aranguren, M. I.; Mora, E.; Macosko, C. W. Compounding Fumed Silicas into Polydimethylsiloxane : Bound Rubber and Final Aggregate Size. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *195* (2), 329.
- (169) Litvinov, V. M.; Barthel, H.; Weis, J. Structure of a PDMS Layer Grafted onto a Silica Surface Studied by Means of DSC and Solid-State NMR. *Macromolecules* **2002**, *35* (11), 4356–4364.
- (170) Montes, H.; Lequeux, F.; Berriot, J. Influence of the Glass Transition Temperature Gradient on the Nonlinear Viscoelastic Behavior in Reinforced Elastomers. *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 8107–8118.
- (171) Bokobza, L.; Ladouce, L.; Bomal, Y.; Amram, B. Infrared Dichroism and Birefringence Studies of Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (4), 1006–1012.
- (172) Wang, M.-J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1999**, *72* (2), 430–448.

- (173) Payne, A. R.; Whittaker, R. E. Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers. *Rubber Chem. Technol.* **1971**, *44*(2), 440–478.
- (174) Mullins, L. Effect of Stretching on the Properties of Rubber. *Rubber Chem. Technol.* **1948**, *21*, 281.
- (175) Mullins, L. Softening of Rubber by Deformation. *Rubber Chem. Technol.* **1969**, *42* (1), 339–362.
- (176) Sternstein, S. S.; Zhu, A.-J. Reinforcement Mechanism of Nanofilled Polymer Melts As Elucidated by Nonlinear Viscoelastic Behavior. *Macromolecules* **2002**, *35* (19), 7262–7273.
- (177) Clement, F.; Bokobza, L.; Monnerie, L. Investigation of the Payne Effect and Its Temperature Dependence on Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. Part I: Experimental Results. *Rubber Chem. Technol.* **2005**, *78* (2), 211–231.
- (178) Allegra, G.; Raos, G.; Vacatello, M. Theories and Simulations of Polymer-Based Nanocomposites: From Chain Statistics to Reinforcement. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33* (7), 683–731.
- (179) Kraus, G. Reinforcement of Elastomers by Carbon Black. *Rubber Chem. Technol.* **1978**, *51*, 297.
- (180) Huber, G.; Vilgis, T. A.; Heinrich, G. Universal Properties in the Dynamical Deformation of Filled Rubbers. *J. Phys. Condens. Matter* **1996**, *8* (29), L409.
- (181) Maier, P. G.; Göritz, D. Molecular Interpretation of the Payne Effect. *Kautsch. Gummi Kunststoffe* **1996**, *49* (1), 18–21.
- (182) Berriot, J.; Montes, H.; Lequeux, F.; Long, D.; Sotta, P. Evidence for the Shift of the Glass Transition near the Particles in Silica-Filled Elastomers. *Macromolecules* **2002**, *35* (26), 9756–9762.
- (183) Montes, H.; Chaussée, T.; Papon, A.; Lequeux, F.; Guy, L. Particles in Model Filled Rubber: Dispersion and Mechanical Properties. *Eur. Phys. J. E* **2010**, *31* (3), 263–268.
- (184) Bueche, F. Molecular Basis for the Mullins Effect. *J. Appl. Polym. Sci.* **1960**, *4* (10), 107–114.
- (185) Kraus, G.; Childers, C. W.; Rollmann, K. W. Stress Softening in Carbon Black Reinforced Vulcanizates. Strain Rate and Temperature Effects. *Rubber Chem. Technol.* **1966**, *39* (5), 1530–1543.
- (186) Yan, L.; Dillard, D. A.; West, R. L.; Lower, L. D.; Gordon, G. V. Mullins Effect Recovery of a Nanoparticle-Filled Polymer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2010**, *48* (21), 2207–2214.
- (187) Diani, J.; Fayolle, B.; Gilormini, P. A Review on the Mullins Effect. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45* (3), 601–612.

- (188) Hanson, D. E.; Hawley, M.; Houlton, R.; Chitanvis, K.; Rae, P.; Orlor, E. B.; Wroblewski, D. A. Stress Softening Experiments in Silica-Filled Polydimethylsiloxane Provide Insight into a Mechanism for the Mullins Effect. *Polymer* **2005**, *46* (24), 10989–10995.
- (189) Guth, E.; Gold, O. On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspensions. *Phys. Rev.* **1938**, *53*, 322.
- (190) Klüppel, M. The Role of Disorder in Filler Reinforcement of Elastomers on Various Length Scales. In *Filler-Reinforced Elastomers/Sanning Force Microscopy*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003; Vol. 164, pp 1–86.
- (191) Funt, J. M. Dynamic Testing and Reinforcement of Rubber. **1988**, *61* (5), 842–865.
- (192) Medalia, A. I. Morphology of Aggregates: VI. Effective Volume of Aggregates of Carbon Black from Electron Microscopy; Application to Vehicle Absorption and to Die Swell of Filled Rubber. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *32* (1), 115–131.
- (193) Chabert, E.; Dendievel, R.; Gauthier, C.; Cavaillé, J.-Y. Prediction of the Elastic Response of Polymer Based Nanocomposites: A Mean Field Approach and a Discrete Simulation. *Compos. Sci. Technol.* **2004**, *64* (2), 309–316.
- (194) Legrand, A.; Soulié-Ziakovic, C. Silica–Epoxy Vitrimer Nanocomposites. *Macromolecules* **2016**, *49* (16), 5893–5902.

Résumé

Fanny ANGOT

Élastomères siloxanes à liens dynamiques

Résumé

Les élastomères siloxanes sont des thermodurcissables, réticulés chimiquement, qui ne peuvent être ni remis en forme, ni transférés sur un support autre que celui d'origine, ni recyclés. Afin d'apporter une réponse à ces limitations, nous avons cherché à développer des élastomères siloxanes *vitrimères*, les *vitrimères* étant des matériaux capables d'être remis en forme, réparés et soudés grâce à des réactions d'échange associatives catalysées se produisant dans le réseau et activées par élévation de la température. Dans la première approche, nous avons étudié la *trans-siloxanation*, réaction d'échange intrinsèque aux siloxanes *vivants*, catalysée par les anions silanolates SiO⁻ présents dans le réseau. Cependant, le caractère *vivant* induit un équilibre entre le réseau et des cycles, ces derniers très volatils peuvent s'évaporer lors du chauffage, ce qui favorise alors la dépolymérisation du réseau par *trans-siloxanation* intramoléculaire. Il en résulte que ces élastomères *vivants* ne sont pas *vitrimères*, leur connectivité étant continuellement modifiée. Néanmoins, nous avons montré que l'ajout de carbonate de césium accélère la réaction d'échange et permet la soudure de deux joints d'élastomères dont au moins un est *vivant*. Dans la seconde approche, le caractère *vitrimère* repose sur des liens dynamiques imines au sein d'un réseau siloxane *non vivant*. L'avantage de ce lien étant d'être non seulement échangeable mais aussi dissociable dans certaines conditions douces, ces élastomères siloxanes ont pu être remis en forme et recyclés. Enfin, l'introduction de charges de silice a permis d'améliorer leurs propriétés mécaniques sans toutefois altérer leurs propriétés *vitrimères*.

Mots-clés

élastomères siloxanes ; vitrimères ; trans-siloxanation ; imines ; recyclage ; composites vitrimères