



HAL
open science

Polymères nanocomposites multifonctionnels. Impact sur les propriétés mécaniques de polymères à mémoire de forme

Marion Jannot

► **To cite this version:**

Marion Jannot. Polymères nanocomposites multifonctionnels. Impact sur les propriétés mécaniques de polymères à mémoire de forme. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS549 . tel-03065827

HAL Id: tel-03065827

<https://theses.hal.science/tel-03065827>

Submitted on 15 Dec 2020

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.

Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Polymères nanocomposites multifonctionnels. Impact sur les propriétés mécaniques de polymères à mémoire de forme

Par Marion Jannot

Thèse de doctorat de Sorbonne Université

Dirigée par le Professeur Laurence Rozes

Présentée et soutenue publiquement le 13 décembre 2018

Devant un jury composé de :

M. Jean-Pierre Habas	Professeur – Institut Charles Gerhardt Montpellier	Rapporteur
M. Yann Marco	Maître de Conférences – ENSTA Bretagne	Rapporteur
Mme Laurence Bodelot	Maître de Conférences – Ecole Polytechnique	Examinatrice
M. Patrick Perrin	Professeur – Sorbonne Université	Examineur
M. Stéphane Delalande	Ingénieur de Recherche – PSA Groupe	Examineur
M. Fabien Szmytka	Professeur – ENSTA ParisTech	Examineur
Mme Laurence Rozes	Professeur – Sorbonne Université	Directrice de thèse

*À mes grands-parents,
Vamm Gozh - Tad Kozh*

REMERCIEMENTS

Parce qu'une thèse n'est pas le fruit d'un travail solitaire, je tiens à remercier les personnes qui ont fait de cette expérience une aventure inoubliable !

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Pierre Habas et Yann Marco, qui ont accepté de lire et de rapporter cette thèse, ainsi que Laurence Bodelot et Patrick Perrin. Merci pour l'ensemble des remarques et questions qui ont fait de cette soutenance de thèse un moment agréable de discussion et d'échange.

Je remercie ensuite la Directrice du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Florence Babonneau, de m'avoir accueillie dans son laboratoire, ainsi que Clément Sanchez pour son accueil dans son groupe de recherche Matériaux Hybrides et Nanomatériaux (MHN).

Mes plus vifs remerciements vont à ma Directrice de thèse Laurence Rozes et mes co-encadrants Fabien Szymyka et Stéphane Delalande. Je remercie Laurence Rozes pour son partage de connaissances, sa confiance, son attention et sa disponibilité sans faille pendant ces trois années. Merci à Fabien Szymyka de m'avoir beaucoup appris sur la mécanique des matériaux et pour son implication dans mon travail (jusqu'au dernier jour !). Merci à Stéphane Delalande pour les nombreux échanges scientifiques au cours de ses trois années.

Vraiment un grand merci à tous les trois pour votre soutien à toute épreuve !

Je remercie Mihai Socoliuc pour sa bienveillance et sa grande implication envers la communauté des doctorants de PSA. Une pensée à tous les doctorants de PSA rencontrés notamment lors de nombreuses sessions posters.

Merci à toutes les personnes qui nous ont aidés lors des expériences mécaniques à l'ENSTA ParisTech et particulièrement Nicolas.

Merci à François Stoffelbach de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire pour toute l'aide et la connaissance qu'il m'a apportée sur la polymérisation contrôlée par RAFT.

Merci à Lionel Nicole pour son aide dans ce projet, à François Ribot pour son assistance au quotidien en RMN et à Cédric Lorthioir pour son partage de connaissance sur la RMN et la mécanique des polymères.

Je remercie également Nora Abdoul- Aribi, Christina Coelho-Diogo, Isabelle Génois, Bernard Haye et Patrick Le Griel pour leur aide précieuse sur les différentes techniques de caractérisation.

Un immense merci à Hélène Gervais et Corinne Pozzo di Borgo pour leur disponibilité, pour les longs échanges et pour tous les bons moments passés ensemble !

Un grand merci à la « Team Rozes » : Alice, Aude, Quentin et toutes les personnes qui ont fait ou font encore partie de cette merveilleuse équipe : Camille, Flavien, Florian, François, Guillaume², Juliette, Lucie ... Une mention un peu spéciale pour Alice et Aude. Alice, merci d'avoir été présente pendant ces quatre années. La rédaction aurait certainement été plus douloureuse sans tous ces après-midi musique à thèmes. Et merci à Aude d'avoir été le RDS de ce bureau.

Je remercie la « Team Ministère » : Chrystelle, Florian, Francisco, Quentin, Widad, Xavier et tous les autres pour les bons repas partagés ! Je n'oublie pas le bureau des post-doc et tout particulièrement ses piliers : Lise et Xavier.

Pour finir, je remercie toutes les personnes du laboratoire avec qui j'ai échangé et partagé de bons moments : Alexandre, Benjamin, Camille Tsou-Tsi, Capucine, Carole, Cédric B, Chirine, Christian, Christophe, Clément², Corinne, David, Dounia, Elise, Estelle, Florent, Francisco, Guillaume N, Guillaume L, Igor, Jérémie-Luc, Karol, Kévin, Kim, Laetitia, Laura C, Laura E, Léa, Lionel, Manel, Marco, Morgane, Nadège, Natacha, Océane, Olivier D, Olivier N, Sarah, Sophie et tous les autres ...

Une dernière pensée à mes amis, mes parents et Julien ...

INTRODUCTION GENERALE

Un des enjeux majeurs de l'industrie automobile réside dans la diminution de la consommation de carburant et des émissions de gaz à effet de serre des nouveaux véhicules. Pour atteindre cet objectif, de nombreuses stratégies sont envisagées telles que le recours aux voitures hybrides ou électriques mais les avancées concernent aussi les matériaux. Alors que les premières voitures étaient essentiellement composées d'acier et de bois, la nature des matériaux s'est diversifiée au fil du temps en tenant compte des critères économiques, industriels, techniques et environnementaux. De nos jours, les voitures ont tendance à s'embourgeoiser en raison de l'accumulation d'équipements de série et d'options disponibles. De ce fait, l'un des objectifs de l'industrie automobile est la réduction ou la limitation du poids des véhicules, qui nécessite donc l'utilisation de nouveaux matériaux.

Bien que les véhicules soient encore principalement constitués de matériaux métalliques, l'allègement des pièces automobiles passe par l'utilisation de matériaux plastiques, qui représentent une part non négligeable (environ 20 %) des véhicules construits ces dernières années.^{1,2} Etant généralement plus légers que les matériaux métalliques, ils participent jusqu'à une réduction du poids de 25 % par rapport à l'acier. Néanmoins, de par la faiblesse mécanique des polymères, la majorité des pièces plastiques retrouvées dans le secteur automobile sont des polymères chargés.

L'évolution dans le choix des matériaux tend également vers l'utilisation de matériaux composites, qui résultent d'une association d'au moins deux composantes non miscibles.³ Ils sont généralement composés d'une phase continue appelée matrice organique et de renfort fibreux afin de tirer profit de la résistance mécanique et de la densité des constituants qui les composent. Alors que les renforts vont permettre d'assurer la résistance mécanique, la matrice, généralement thermoplastique ou thermodurcissable, va fournir la cohésion nécessaire au maintien de la structure et va transmettre les efforts mécaniques vers les renforts. La matrice va également contribuer largement à une réduction du poids. Classiquement, les charges ou renforts minéraux ou métalliques dans un composite sont retrouvés en moyenne à 40 %.

Pour répondre au défi de la légèreté, une stratégie alternative aux polymères chargés ou aux matériaux composites fibreux consiste à diminuer la taille des charges ou des renforts, tout

en conservant les propriétés recherchées (dont la robustesse mécanique) *via* l'élaboration de matériaux **hybrides ou nanocomposites**.

Par définition, les matériaux **hybrides** sont définis comme un mélange « intime » d'une composante organique et d'une composante inorganique, dans lequel au moins une des composantes est de taille nanométrique.⁴ Les charges de taille nanométrique peuvent en effet conduire à une amélioration des propriétés mécaniques et ce même à faible taux de charge, de par la quantité d'interfaces générées par l'échelle sub-micronique. En plus de permettre une synergie des propriétés, la nanostructuration de ces systèmes offre la possibilité d'obtenir des propriétés accrues, voire supplémentaires, par rapport aux composants isolés. Afin de mettre à profit les propriétés des polymères dans de tels systèmes, des chercheurs de Toyota ont développé en 1987 une stratégie pour améliorer leurs propriétés mécaniques *via* la création d'un polymère hybride, appelé pour la première fois **nanocomposite**, par l'incorporation de charges de taille nanométrique au sein d'une matrice polymère.⁵ Les recherches ont par la suite montré que l'introduction de composantes inorganiques, aussi bien sous formes de nanoparticules que de réseaux interpénétrés polymère/oxyde, peut également conférer de nouvelles propriétés. En effet, un couplage procédé-chimie adapté peut offrir aux matériaux hybrides des propriétés supplémentaires inhérentes à la composante inorganique ou à la nature de l'interface hybride : on parle alors de **matériaux (multi-)fonctionnels**.⁶ Ces derniers sont retrouvés pour l'élaboration de matériaux sur mesure dans plusieurs applications telles que l'optique, l'énergie (sous forme de cellules photovoltaïques ou de piles à combustibles), revêtements anti-rayures, auto-nettoyants, anti-corrosifs ou encore pour la détection d'impacts, etc... (**Figure 1**)⁷



Figure 1. *Matériaux multifonctionnels issus des hybrides*

Toujours à la recherche de nouvelles fonctionnalités ou d'un confort accru, les constructeurs automobiles se tournent vers des voitures « intelligentes » capables de s'adapter à leur environnement. Cet objectif peut être atteint par l'utilisation de nouveaux matériaux adaptables ou intelligents. La propriété de mémoire de forme, qui se définit par la capacité d'un

matériau à revenir à sa forme initiale sous l'effet d'un stimulus, est une propriété qui peut répondre à un certain nombre d'exigences des constructeurs automobiles et des utilisateurs.

Récemment, pour pallier à un problème de verrouillage de couvercle de coffre dû à une surpression, General Motor a mis en place sur sa Corvette un actionneur à mémoire de forme (chauffé électriquement par le même circuit qui alimente l'éclairage du coffre) qui commande directement la trappe de ventilation dans le coffre (*Figure 2*).⁸ En marge de la fonctionnalité, ce matériau « **intelligent** » a permis une réduction de 0,5 kg par rapport à un actionneur traditionnel motorisé. Ainsi, avec plus de 200 actionneurs présents dans un véhicule qui pourraient être potentiellement visés par cette alternative, un allègement considérable pourrait être obtenu.

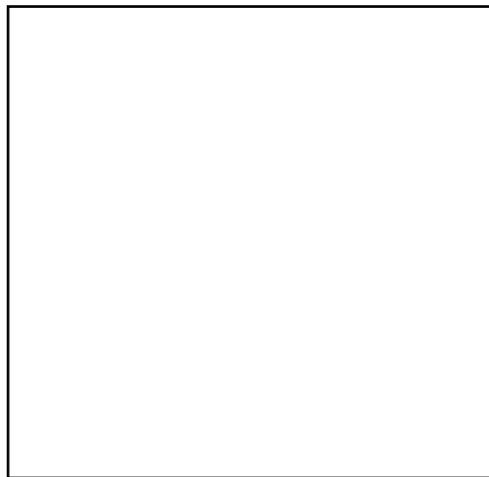


Figure 2. Actionneur métallique à mémoire de forme⁹

Les actionneurs traditionnels tendent en effet à être remplacés par des actionneurs métalliques à mémoire de forme, permettant en plus de leur fonctionnalité, un allègement. Pour une maximisation de cet allègement, les **polymères nanocomposites** pourraient alors être des substituants prometteurs à ces alliages métalliques utilisés jusqu'à présents. Ils pourraient par exemple être impliqués dans des systèmes automatiques de refroidissement^{9,10} : la chaleur émise par un système de freinage pourrait permettre d'engager l'actionneur afin d'enclencher un refroidissement. Selon le même principe, il serait possible de retrouver ces actionneurs pour l'ouverture et la fermeture automatique de buses d'aération. Ces polymères pourraient également participer à une amélioration du confort dans l'habitacle, notamment avec des sièges à mémoire de forme, ce qui permettrait au conducteur de retrouver, sous l'effet de la chaleur corporelle, une assise idéale, ou encore servir de supports accessibles uniquement à la demande.¹¹ Trouver ces matériaux sous forme de pièces de carrosserie permettrait le retour à la forme initiale d'une aile de voiture emboutie en chauffant cette dernière (thermo-stimulation).

Si la pièce est sensible aux UV (photo-stimulation), l'exposition de la voiture au soleil pourrait également lui permettre de retrouver sa forme initiale.

L'attrait pour la propriété de mémoire de forme ne se limite néanmoins pas à l'automobile. Des pneumatiques à mémoire de forme sont aujourd'hui développés par la NASA et l'amélioration de la voilure des ailes d'avion est également à l'étude. Alors que le secteur des transports se focalise majoritairement sur des alliages métalliques à mémoire de forme, les polymères à mémoire de forme se retrouvent principalement pour des applications médicales sous forme de fils de sutures, de stents, etc...

Le large éventail de propriétés qu'offrent les polymères **nanocomposites**, notamment par leur diversité de composition et la modulation de leurs propriétés, fait de ces derniers des candidats qui méritent d'être étudiés puisqu'ils peuvent répondre à la fois aux critères d'allègement des pièces et aux exigences d'adaptabilité par leur multifonctionnalité.

Le but du travail exposé dans ce manuscrit, issu de la collaboration entre le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) et PSA Groupe, *via* un co-financement par le Labex Matisse, réside dans l'élaboration de **nouveaux polymères nanocomposites à mémoire de forme** de composition chimique et de **nanosstructuration** variables, dont l'**interface organique – inorganique** est modulable. L'objectif de ce travail est principalement d'évaluer l'impact de la présence d'une composante inorganique à l'échelle nanométrique sur les propriétés de mémoire de forme, mais aussi de démontrer qu'il est possible d'atteindre des propriétés de réparation thermo-stimulée, de recyclage et de thermoformage.

Le *Chapitre 1* exposera un état de l'art sur les matériaux à mémoire de forme. Les polymères à mémoire de forme thermo-stimulés étant les systèmes les plus décrits dans la littérature, c'est naturellement que nous nous sommes intéressés aux principales stratégies d'obtention de ces polymères, afin de mettre en exergue les paramètres clés pour atteindre cette propriété.

Le *Chapitre 2* présentera la matrice organique polymère choisie pour l'élaboration de nanocomposites à mémoire de forme. Parmi les nombreux systèmes à mémoire de forme recensés dans la littérature, un polymère en particulier a retenu notre attention : le poly(éthylène – acétate de vinyle). En effet, sa large gamme de températures impliquée dans le phénomène de mémoire de forme le rend particulièrement attractif pour l'élaboration de matériaux multifonctionnels sur mesure. Ainsi, la caractérisation complète de ce polymère commercial, mais aussi l'élaboration et la caractérisation thermo-mécanique d'un matériau témoin purement

organique (connu pour présenter des propriétés de mémoire de forme) seront exposées dans ce chapitre.

Après une brève introduction sur le procédé sol-gel, la description des composantes inorganiques étudiées, un oxo-alcoxyde de silicium et un oxo-alcoxyde de titane, sera présentée dans le **Chapitre 3**. Puis, l'influence de l'ajout de la composante inorganique sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques du polymère, quelle que soit sa nature, sera étudiée.

Enfin, le **Chapitre 4** consistera à déterminer et à quantifier les propriétés de mémoire de forme thermo-stimulé des systèmes élaborés et décrits dans les **Chapitres 2** et **3**, à partir d'expériences de « **déformation – recouvrement** ». L'influence des conditions de test sur l'effet mémoire sera étudiée. Puis, l'impact de la composition chimique des nanocomposites (à base de silice ou à base de titane) sur les propriétés structurales et thermo-mécaniques sera étudié et comparé à celles du matériau témoin. Pour finir, nous mettrons en évidence qu'en plus de l'effet mémoire, la modulation de la nature de l'interface organique – inorganique et de la nanostructuration des matériaux hybrides permet l'obtention de matériaux « **multifonctionnels** » élargissant ainsi la gamme d'applications potentielles de ces nouveaux nanocomposites.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) L'usine nouvelle. *Le plastique, atout clé de l'automobile du futur*. 2014.
- (2) Delalande, S. *Conférence PSA Peugeot Citroën : Quels matériaux biosourcés pour l'automobile d'aujourd'hui et celle de demain ?*
- (3) IUPAC Gold Book - composite <https://goldbook.iupac.org/html/C/CT07545.html>.
- (4) IUPAC Gold Book - hybrid material <https://goldbook.iupac.org/html/G/GT07553.html>.
- (5) Fukushima, Y.; Kawasumi, M.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyama, S.; Wiley, J.; Chemical, C.; Dictionary, T. U.S. 4,739,007, 1988.
- (6) Nicole, L.; Laberty-robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C. *Nanoscale* **2014**, 6, 6267–6292.
- (7) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 696–753.
- (8) Gazeau, Y. <http://www.auto-innovations.com/actualite/2140.html>.
- (9) OpenLab PSA Peugeot Citroën Materials and Processes. *Conception d'actionneurs à mémoire de forme*.
- (10) L'usine nouvelle. *PSA travaille sur la carrosserie dont l'aérodynamisme s'adapte à la vitesse*. 2013.
- (11) Browne, A.; Johnson, N. U.S. 7,309,104 B2, 2004.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	11
Table des matières	11
Abréviations	12
Chapitre 1 – Les matériaux à mémoire de forme	17
Chapitre 2 – Élaboration d’un système témoin	85
Chapitre 3 – Élaboration des matériaux nanocomposites	135
Chapitre 4 – Propriétés de mémoire de forme des nanocomposites	211
Conclusion générale	265
Annexes	271

ABBREVIATIONS

3,4 ODA : 3,4'-oxydianiline

AMF : Alliages à mémoire de forme

ATG : Analyse thermogravimétrique

BDO : 1,4-Butanediol

BPDA : 3,3',4,4'-biphényl-tétracarboxylique

Bu : Butyl

CAS : Chemical abstract service

CDB : Calorimétrie différentielle à balayage

DBTL : Dilaurate de dibutylétain

DBTO : Oxyde de dibutyle étain

DCP : Peroxydes de dicumyle

DMA : Analyse dynamique mécanique

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry

EDX : Energie dispersive à rayons X

EVA : Poly(éthylène-acétate de vinyle)

GLY : Glycérol

GPa : Gigapascal

HDI : 1,6-Diisocyanate d'hexaméthylène

IR : Infrarouge

MDI : diisocyanate de diphenylméthylène

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

mN : Milli Newton

MPa : Mégapascal

NiTi : Nitinol

ODA : 4-4'-Oxydianiline

ODPA : 4,4 - oxydiphtalique dianhydride

OLGDM : Oligo [(L-lactide)-ran glycolide]diméthacrylate

Pa : Pascal

PbTi : Polydibutyltitanate

PCL : Poly(ϵ -caprolactone)

PCO : Polycyclooctène

PDEOS : Polydiéthoxysilane

PE : Polyéthylène

PEG : Poly(éthylène glycol)

PEHD : Polyéthylène haute densité

PELD : Polyéthylène basse densité

PEMA : Poly(éthylène acide méthacrylique)

PET : Poly(téréphtalate d'éthylène)

PLA : Poly(acide lactique)

PMF : Polymère à mémoire de forme

PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)

POE : Poly(oxyde d'éthylène)

PS : Polystyrène

PTMEG : Poly(oxyde de tétraméthylène)

PTMO : Poly(oxyde de tétraméthylène)

PU : Polyuréthane

PVAc : Poly(acétate de vinyle)

R_f : Taux de fixité

R_H : Rayon de giration

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

ROMP : Ouverture de cycle par métathèse

R_r : Taux de recouvrance

SBS : Styrène-butadiène-styrène

SMASH : Shape memory assisted self-healing

T_c : Température de cristallisation

T_{clarification} : Température de clarification

T_{éb} : Température d'ébullition

T_{éch} : Température d'échange

TPOS : Tetrapropoxysilane

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse

T_H : Température de dissociation des liaisons hydrogènes

T_{trans} : Température de transition

UPy : Ureidopyrimidinone

UV : Ultra-violet

VA : Acétate de vinle

Chapitre 1 :

Les matériaux à mémoire de forme

SOMMAIRE

TABLE DES FIGURES	20
TABLE DES TABLEAUX	23
1. INTRODUCTION A L'EFFET DE MEMOIRE DE FORME	27
1. 1. Les alliages à mémoire de forme.....	27
1. 2. Les alliages à mémoire de forme vs les polymères à mémoire de forme	30
1. 3. Les polymères à mémoire de forme	33
2. EFFET MEMOIRE CONTROLE PAR UNE RETICULATION PHYSIQUE	38
2. 1. Domaines d'échanges semi-cristallins : cas où $T_{trans} = T_f$	38
2. 2. Domaines d'échanges amorphes : cas où $T_{trans} = T_g$	45
3. EFFET MEMOIRE CONTROLE PAR UNE RETICULATION CHIMIQUE	52
3. 1. Domaines d'échanges semi-cristallins : cas où $T_{trans} = T_f$	52
3. 2. Domaines d'échanges amorphes : cas où $T_{trans} = T_g$	55
4. EFFET MEMOIRE CONTROLE PAR UNE RETICULATION DYNAMIQUE	57
4. 1. Interactions non covalentes dynamiques.....	57
4. 2. Interactions covalentes dynamiques.....	68
CONCLUSION	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	79

TABLE DES FIGURES

Figure I- 1. Evolution du nombre d'articles publiés sur les polymères à mémoire de forme recensés sur Web of Science	25
Figure I- 2. Evolution du nombre de brevets sur les polymères à mémoire de forme depuis 1990 (a) comprenant « shape memory polymers » (b) avec comme mots clés « shape memory polymers » en titre.....	26
Figure I- 3. Evolution du pourcentage de phase austénitique en fonction de la température ¹⁴	27
Figure I- 4. Transformation martensitique lors d'un phénomène de mémoire de forme (simple sens) ¹³	28
Figure I- 5. Schématisation des manchons d'accouplement à mémoire de forme.....	29
Figure I- 6. Endoprothèse vasculaire a) Principe et dispositif d'un stent métallique b) Déploiement d'un stent polymère à mémoire de forme à 37 °C ²⁰	30
Figure I- 7. Etude des propriétés de mémoire de forme d'un fil orthodontique polyuréthane a) avant traitement b) après traitement à 35 °C ²⁶	31
Figure I- 8. Polymères à mémoire de forme (a) « one way » (b) et polymères changeant de forme « double way ».....	33
Figure I- 9. Schématisation du phénomène de mémoire de forme d'un polymère thermo-stimulé	34
Figure I- 10. Polymère polyuréthane à mémoire de forme ⁹²	34
Figure I- 11. Effet de mémoire de forme d'un polymère photosensible ^{33, 93}	35
Figure I- 12. Architecture d'un polymère à mémoire de forme ³¹	36
Figure I-13. Cycles thermo-mécaniques a) contrainte – déformation b) contrainte – déformation – température ²⁴	37
Figure I- 14. Cycle de mémoire de forme d'un polymère semi-cristallin dans le cas où $T_{trans} = T_f$	39
Figure I- 15. Copolymère poly(styrène)-poly(1,4-butadiène).....	39
Figure I- 16. Formule styrène-butadiène-styrène et poly(ε-caprolactone).....	40
Figure I- 17. Evolution des taux de fixité et de recouvrance en fonction du taux de PCL ⁴¹ ..	41
Figure I- 18. Microstructure des mélanges SBS-PCL a) zone 2 PCL b) zone 4 ⁴¹	41

Figure I- 19. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la quantité de PCL dans le mélange ⁴¹	42
Figure I- 20. Copolymère poly(téréphtalate d'éthylène) – poly(oxyde d'éthylène)	42
Figure I- 21. Polyéthylène	43
Figure I- 22. Etape de recouvrance d'un polyéthylène de forte masse molaire ⁴⁷	44
Figure I- 23. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme dans le cas d'un effet mémoire contrôlé par une réticulation physique et pour une $T_{trans} = T_f$	44
Figure I- 24. Cycle de mémoire de forme d'un polymère semi-cristallin dans le cas où $T_{tran} = T_g$	45
Figure I- 25. Bloc dur des polyuréthanes	46
Figure I- 26. Poly(oxyde de tétraméthylène)	46
Figure I- 27. Poly(éthylène adipate).....	47
Figure I- 28. Etude de la recouvrance par des cycles thermo-mécaniques ⁵⁰	48
Figure I- 29. Mélange poly(acide lactique) – poly(acétate de vinyle)	48
Figure I- 30. Evolution de la T_g en fonction du taux de PLA – Cliché AFM d'une phase homogène d'un mélange PLA/PVAc (30:70) ⁵²	49
Figure I- 31. Recouvrance de la forme d'un mélange PLA/PVAc (30:70) ^{52,53}	49
Figure I- 32. Cycles de mémoire de forme d'un mélange PLA/PVAc (30 :70) ⁵⁴	50
Figure I- 33. Poly(norbornène) et poly(méthacrylate de méthyle).....	50
Figure I- 34. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes pour une réticulation physique comme domaine d'échanges ..	51
Figure I- 35. Polycyclooctène obtenu par ROMP	52
Figure I- 36. Recouvrance dans un bain à 70 °C du polycyclooctène réticulé chimiquement par l'utilisation de peroxyde de dicumyle	53
Figure I- 37. Evolution des taux de recouvrance et de fixité en fonction du taux d'acrylate de butyle dans le copolymère ⁵⁷	54
Figure I- 38. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes pour une réticulation physique comme domaine d'échanges ..	54
Figure I- 39. Oligo[(L-lactide)-ran glycolide]diméthacrylate	55
Figure I- 40. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme de différents systèmes réticulés chimiquement ou physiquement	56
Figure I- 41. Schématisation d'un phénomène de mémoire de forme en présence d'interactions non covalentes dynamiques ⁶¹	57

Figure I- 42. Cycle de mémoire de forme d'un polymère en présence de liaisons réversibles dynamiques dans le cas où $T_{trans} = T_{éch}$	58
Figure I- 43. (a) Polymère réticulé en présence de groupes pendants ureidopyrimidinones (b) Réaction d'association et de dissociation de l'ureidopyrimidinone à T_H	59
Figure I- 44. Evolution des taux de fixité et de recouvrance en fonction du temps issue des cycles thermo-mécaniques ⁶⁴	59
Figure I- 45. (a) PCL-UPy (b) PTMEG-UPy.....	60
Figure I- 46. a) Représentation schématique du réseau PCL-PTMEG en présence d'UPy ⁶⁵ b) Propriétés de triple mémoire de forme ⁶⁵	60
Figure I- 47. Cliché microscopique d'un échantillon PCL-PTMEG (a) avant traitement ; (b) après traitement à 40 °C pendant 2 h ⁶⁵	61
Figure I- 48. Monomères de polyimides aromatiques.....	62
Figure I- 49. Systèmes polyimides à mémoire de forme.....	62
Figure I- 50. (a) Evolution du taux de recouvrance des différents systèmes polyimides (b) Evolution des conformations de chaînes lors d'un cycle de mémoire de forme ⁶⁶	63
Figure I- 51. Microstructure schématique du ionomère poly(éthylène-co-acide méthacrylique) ⁶⁸	64
Figure I- 52. Poly(acide perfluorosulfonique) ou Nafion [®]	64
Figure I- 53. Cycles thermo-mécaniques réalisés à (a) 60 °C (b) à 140 °C sur le Nafion [®] ⁶⁹	65
Figure I- 54. Schématisation d'un copolymère poly(BA-MMA) réticulé par un complexe Zn-MeBip ⁷⁰	66
Figure I- 55. Processus d'auto-réparation assisté par mémoire de forme ⁷⁰	66
Figure I- 56. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes réticulés chimiquement, physiquement ou dynamiquement....	67
Figure I- 57. Schématisation des mécanismes d'échanges de liaisons (a) dissociatif (b) associatif ⁷⁴	68
Figure I- 58. Réaction de Diels Alder entre un diène et un diénophile.....	69
Figure I- 59. Schématisation de la réaction de réparation par réaction de Diels-Alder assisté par l'effet de mémoire de forme ⁷⁹	70
Figure I- 60. Diagramme d'Angell : évolution de la viscosité en fonction de l'inverse de la température ⁸¹	71
Figure I- 61. Mécanisme de mémoire de forme (gauche) – mécanisme de réarrangement du réseau topologique résultant en un changement de la forme permanente (droite) ^{72, 85}	72

Figure I- 62. Réseau poly(uréthane-urée) – échange de liaison uréthane ; échange de liaisons uréthanes encombrées ⁹⁰	73
Figure I- 63. Expériences de relaxation à différentes températures ⁹⁰	73
Figure I- 64. Mise à profit des propriétés de recyclabilité, de réparation et de thermoformage au sein d'un polymère à mémoire de forme ⁹⁰	74
Figure I- 65. Réseau epoxy en présence et en absence de liaisons disulfures ⁹¹	75
Figure I- 66. (a) Expérience de remise en forme effectuée à 200 °C (b) Influence de la recyclabilité sur les propriétés mécaniques ⁹¹	75
Figure I- 67. Expérience de thermoformage à 80 °C : évolution du taux de recouvrance en fonction du temps à une contrainte fixe ⁹¹	76
Figure I- 68. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes réticulés chimiquement, physiquement ou dynamiquement....	78

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I- 1. Comparaison des propriétés entre les polymères à mémoire de forme – alliages à mémoire de forme ²⁷	32
Tableau I- 2. Evolution de la température de fusion et des taux de recouvrance en fonction de la taille des segments souples et de la quantité de segments durs ⁴⁵	43
Tableau I- 3. Evolution des T_g et du taux de recouvrance en fonction de la taille de PTMO et de la quantité de MDI/BDO ^{48, 49}	47
Tableau I- 4. Taux de fixité et de recouvrance en fonction de la procédure de mémoire de forme et de la température de fixation de la forme temporaire ⁶⁰	56

LES MATERIAUX A MEMOIRE DE FORME

Issus d'une nouvelle classe de matériaux dits « intelligents », les matériaux à mémoire de forme possèdent la capacité de modifier une ou plusieurs propriétés de manière contrôlée par des stimuli externes.¹⁻⁵ Ils ont en effet la particularité de « garder en mémoire » une forme initiale après une déformation : sous l'influence d'un stimulus, ils ont l'aptitude de changer de forme temporairement, cette **forme temporaire** étant stable dans le temps, puis de récupérer leur forme permanente qui correspond donc à la **forme initiale**.

Cet effet a tout d'abord été observé pour des alliages à mémoire de forme (AMFs) dans les années 1930. Remarqués pour leurs qualités, ils ont fait l'objet de nombreuses recherches, notamment dans les secteurs du médical⁵⁻⁷, de l'aéronautique^{5,8} et de l'automobile⁵. Néanmoins, ces matériaux possèdent souvent un faible allongement à la rupture et une masse volumique élevée. Par conséquent et de par leur grande flexibilité en termes de composition chimique, leur faible densité et leurs propriétés mécaniques modulables, les polymères à mémoire de forme (PMFs) semblent être des substituants prometteurs de ces alliages, pouvant ainsi élargir la gamme des applications des matériaux à mémoire de forme.⁹⁻¹¹

Au cours de ces 20 dernières années, l'attrait pour les polymères à mémoire de forme s'est fortement accentué. Plus de 4 700 publications sont en effet recensées sur la base de données Web of Science lors d'une recherche avec « shape memory » et « polymers » comme mots clés. Le nombre de publications a fortement augmenté ces dernières années avec plus de 600 nouvelles publications pour l'année 2017 (**Figure I- 1**).

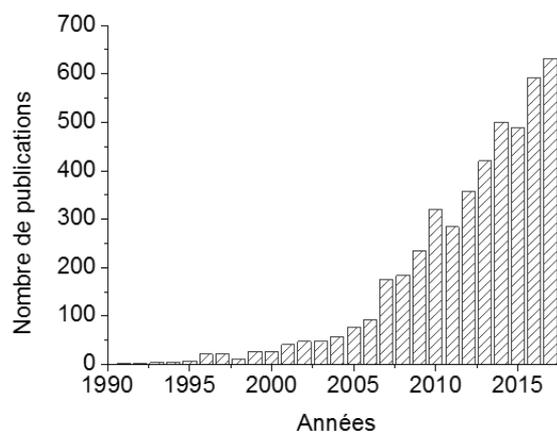


Figure I- 1. Evolution du nombre d'articles publiés sur les polymères à mémoire de forme recensés sur Web of Science

L'intérêt industriel pour cette propriété est également très marqué par une augmentation du nombre de brevets ces trente dernières années. Plus de 2 800 brevets comprenant « shape memory polymers » ont été recensés (**Figure I- 2 – a**) et plus de 300 brevets avec comme mots clés « shape memory polymers » dans le titre ont été dénombrés depuis les années 1990 (**Figure I- 2 –b**). Ces données ont été tirées sur la base de données de DEPATISnet.

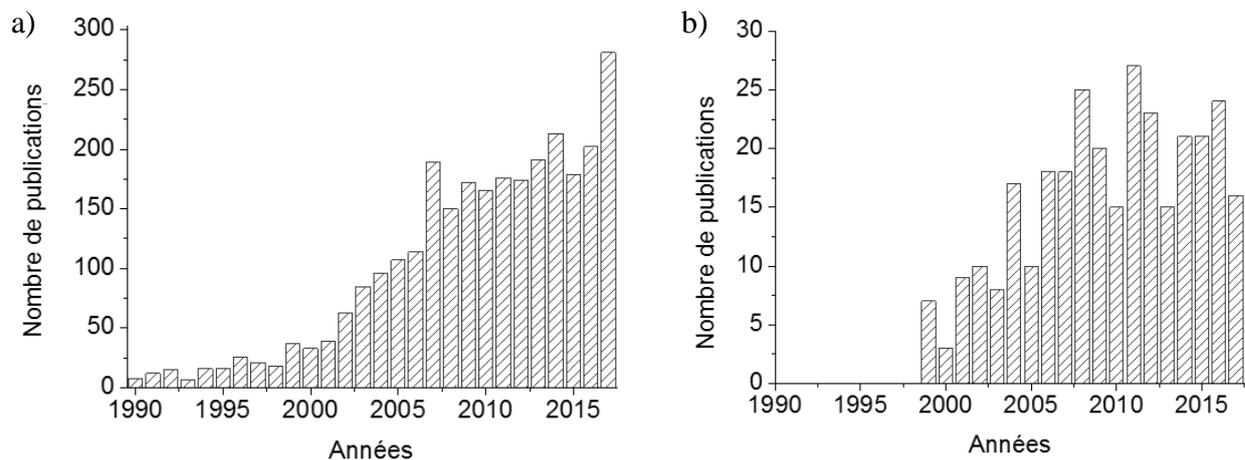


Figure I- 2. Evolution du nombre de brevets sur les polymères à mémoire de forme depuis 1990 (a) contenant « shape memory polymers » (b) avec comme mots clés « shape memory polymers » en titre

1. INTRODUCTION A L'EFFET DE MEMOIRE DE FORME

1. 1. Les alliages à mémoire de forme

Les alliages métalliques ont été les premiers matériaux décrits possédant la propriété de mémoire de forme. Ces alliages constitués de plusieurs métaux ont été élaborés dans le but d'améliorer ou de conférer des propriétés supplémentaires aux matériaux.

C'est en 1938 que l'effet de mémoire de forme a été découvert dans un alliage Or-Cadmium (Au-Cd).⁷ Quelques années plus tard, de nouveaux alliages à mémoire de forme ont été découverts, notamment l'alliage Nickel-Titane en proportion quasiment égale, commercialisé sous le nom de Nitinol[®] et très utilisé dans le domaine médical^{5,6}. Les alliages les plus utilisés dans l'industrie sont ceux à base de cuivre tels que CuAlNi, CuZnAl et le Nitinol.¹² Nous trouvons plus rarement des alliages à base de fer.¹³

Les alliages métalliques à mémoire de forme thermo-stimulés sont capables de retrouver leur forme initiale après une déformation par élévation de température. Le mécanisme de mémoire de forme repose sur l'existence de différentes structures cristallines en fonction de la température et de la contrainte mécanique appliquée au matériau. Ils sont en effet composés de deux formes cristallines distinctes, une phase β austénitique stable à haute température notée A_f et une phase α stable à basse température notée M_f . Entre ces deux températures, il y a coexistence des deux phases au sein du matériau et c'est respectivement à partir de M_s et A_s que les phases martensite et austénite apparaissent. Ces températures de transformation critiques dépendent de la composition chimique et de la microstructure du matériau. La différence de ces températures donne lieu à une hystérésis en température, caractéristique de dissipation d'énergie (*Figure I- 3*).^{1,14}

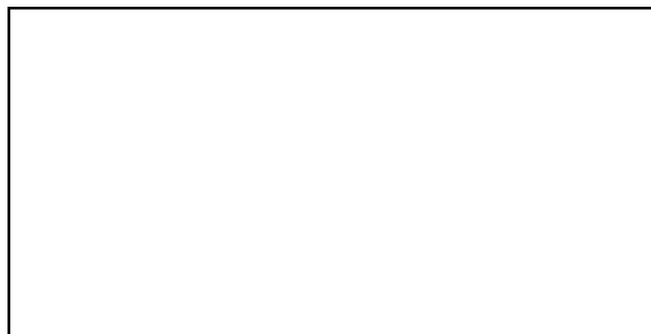


Figure I- 3. Evolution du pourcentage de phase austénitique en fonction de la température ¹⁴

La propriété de mémoire de forme de ces alliages est issue d'une transformation dite martensitique¹⁵ et est donc directement liée à la nature de la transformation structurale entre ces phases cristallographiques hautes et basses températures. Lors de cette transformation quasi-instantanée, la déformation du réseau cristallin est issue du déplacement collectif et coopératif des atomes.

Cette transformation, pour conduire à la martensite thermoélastique, est menée par une déformation homogène du réseau qui se produit selon la température et la contrainte appliquée (**Figure I- 4**).¹³ Lors d'un cycle de mémoire de forme classique d'alliage thermo-stimulé, le matériau austénitique est tout d'abord refroidi à une température inférieure à M_f afin d'être totalement martensitique impliquant ainsi la modification du réseau cristallin. Lorsqu'une contrainte externe est appliquée, une déformation macroscopique de l'alliage est observée. Une forme temporaire stable à basse température est alors obtenue après relâchement de la contrainte. Par élévation de température, la transformation inverse à partir de A_s se produit jusqu'à ce que le matériau retrouve sa forme initiale en phase austénitique.

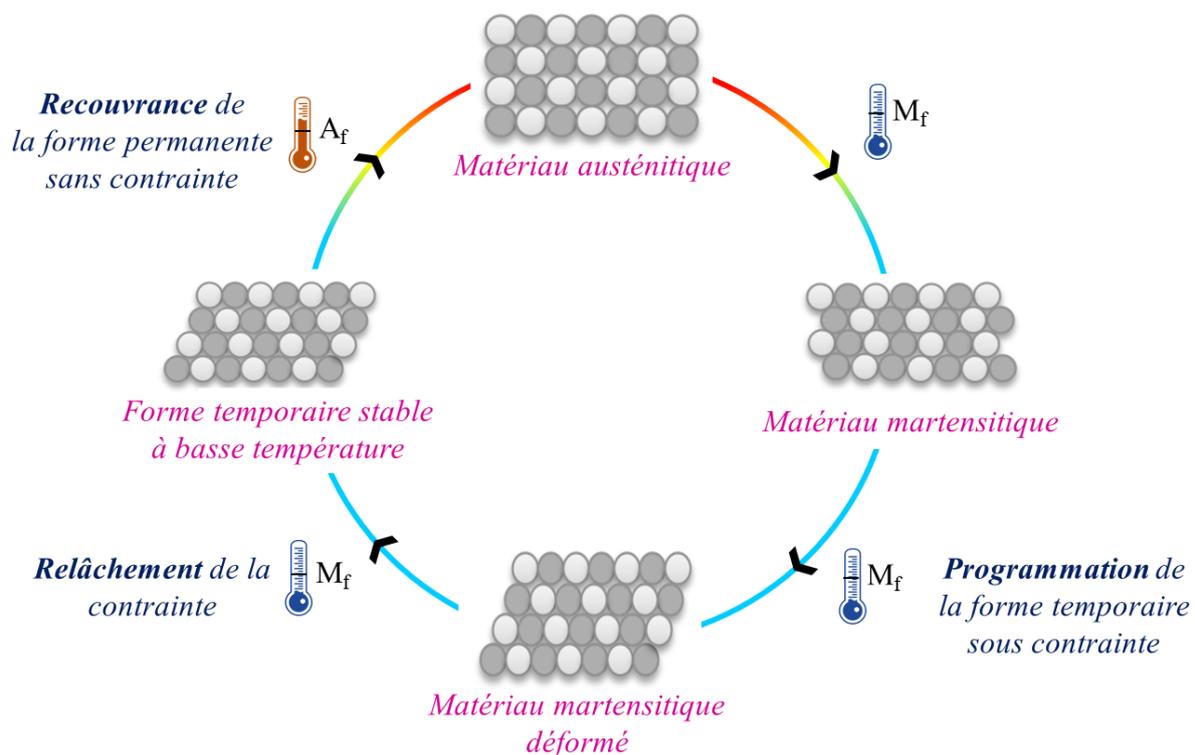


Figure I- 4. Transformation martensitique lors d'un phénomène de mémoire de forme (simple sens)¹³

Lorsque l'hystérésis est relativement faible (environ 40 K), la gamme de déformation liée à l'apparition de martensite au sein de l'austénite permet de rester dans le domaine élastique résultant ainsi d'une transformation thermoélastique. Lors du refroidissement, l'échantillon sera

capable de stocker de l'énergie sous une forme élastique qui pourra contribuer, lors du chauffage, à la transformation inverse. Au contraire, lorsque cette hystérésis dépasse 100 K, une déformation irréversible (plastique) de la phase initiale peut survenir, provoquant ainsi une irréversibilité microstructurale et macroscopique.

Il existe également des alliages dits à « effet mémoire double sens » capables de mémoriser deux formes stables, une forme austénitique et une forme martensitique, et de passer d'une forme à l'autre par modification de la température extérieure.⁷

Les alliages à mémoire de forme présentent également des propriétés de superélasticité ou pseudoélasticité comparés aux autres métaux.¹³ Ils ont en effet la possibilité de subir des déformations allant jusqu'à 8-10 % pour une température supérieure à A_f lorsqu'ils sont à l'état austénitique et de retrouver leur forme initiale après relâchement de la contrainte. C'est l'application de la contrainte qui va permettre d'induire la formation de martensite, qui sera responsable du phénomène de superélasticité.

Ces propriétés de mémoire de forme et de superélasticité confèrent aux AMFs la possibilité d'être retrouvés dans de nombreuses applications. En effet, la société Raychem a été une des premières entreprises à utiliser les alliages pour leurs propriétés de mémoire de forme.¹⁴ Afin de faciliter l'assemblage entre deux pièces métalliques sur des avions de chasse, ils ont eu recours aux AMFs en alliage Nickel-Titane pour l'élaboration de manchons d'accouplements. Ces manchons, tout d'abord en phase austénitique, possèdent un diamètre inférieur à celui des tubes à raccorder et sont ensuite déformés à basse température en phase martensitique jusqu'à ce que leur diamètre soit supérieur à celui des autres tubes afin d'être assemblés. Après un réchauffement à température ambiante, les manchons tendent alors vers un retour à leur forme et leur taille initiale en phase austénitique, permettant ainsi de se resserrer autour des tubes et d'assurer un assemblage étanche (*Figure I- 5*).

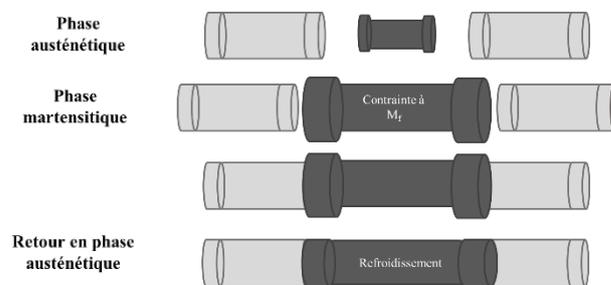


Figure I- 5. Schématisation des manchons d'accouplement à mémoire de forme

1. 2. Les alliages à mémoire de forme vs les polymères à mémoire de forme

De par leur rigidité et leur résistance en température, les AMFs sont utilisés dans des applications aéronautiques,⁸ dans des panneaux solaires⁸ ou encore sous forme d'actionneurs à mémoire de forme.¹² On les retrouve également dans de nombreuses applications biomédicales, notamment sous forme d'agrafes, de prothèses ou encore d'endoprothèses vasculaires telles que des stents à mémoire de forme.⁶ Un stent peut être assimilé à un petit ressort placé dans une artère afin d'éviter qu'elle ne se bouche et ainsi permettre un rétablissement de la circulation sanguine (*Figure I- 6 – a*). En présence de ce dispositif, une prolifération cellulaire au sein du stent survient très souvent, impliquant alors un rétrécissement de la section de l'artère. Afin de pallier à ce problème, les stents métalliques ont tout d'abord été recouverts d'une fine couche de polymères permettant de relarguer des substances antiprolifératives. Puis, des recherches dans le but de les remplacer par des stents constitués uniquement de polymères à effet mémoire à la température corporelle ont été menées (*Figure I- 6-b*). Ces derniers offrent de plus la possibilité d'être dégradés dans le corps lorsque le soutien endovasculaire devient inutile.^{16, 17} Ainsi, un stent composé de poly(acide lactique) a été réalisé et testé cliniquement sur des patients.^{18, 19} Ces stents montrent des vitesses de déploiement différentes en fonction de la température. Les vitesses vont de 0,2, 13 et 1 200 secondes pour des températures respectives de 70, 50 et 37 °C.

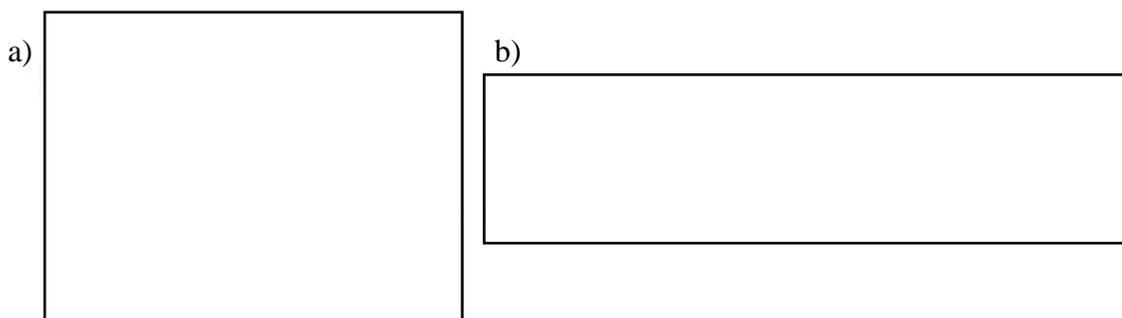


Figure I- 6. Endoprothèse vasculaire

a) Principe et dispositif d'un stent métallique

b) Déploiement d'un stent polymère à mémoire de forme à 37 °C²⁰

La propriété de superélasticité des AMFs peut être mise à profit en orthodontie sous forme de fil dentaire.^{21, 22} Cependant, dans un souci d'esthétique afin de pallier à l'aspect métallique des fils en AMF, la mise au point de fil orthodontique à base de polymère à mémoire de forme a été proposée.^{23, 24, 25} Liu *et al.*²⁶ ont étudié les propriétés d'un polymère à base de polyuréthane,

qui montre un effet de mémoire de forme à partir d'une température proche de celle que l'on retrouve dans la cavité buccale. Après déformation du fil à 50 °C puis refroidissement à température ambiante, le fil étiré est capable de fixer 80 % de la nouvelle forme imposée lorsqu'il est placé sur les supports de fixation métalliques d'un modèle en cire (**Figure I- 7 – a**). Après traitement à 35 °C, un alignement progressif des dents est constaté en 2h (**Figure I- 7 – b**). Près de 100 % de la forme initiale est retrouvée avec une force de rétablissement constante sur les dents durant toute la période de recouvrance.



Figure I- 7. *Etude des propriétés de mémoire de forme d'un fil orthodontique polyuréthane a) avant traitement b) après traitement à 35 °C*²⁶

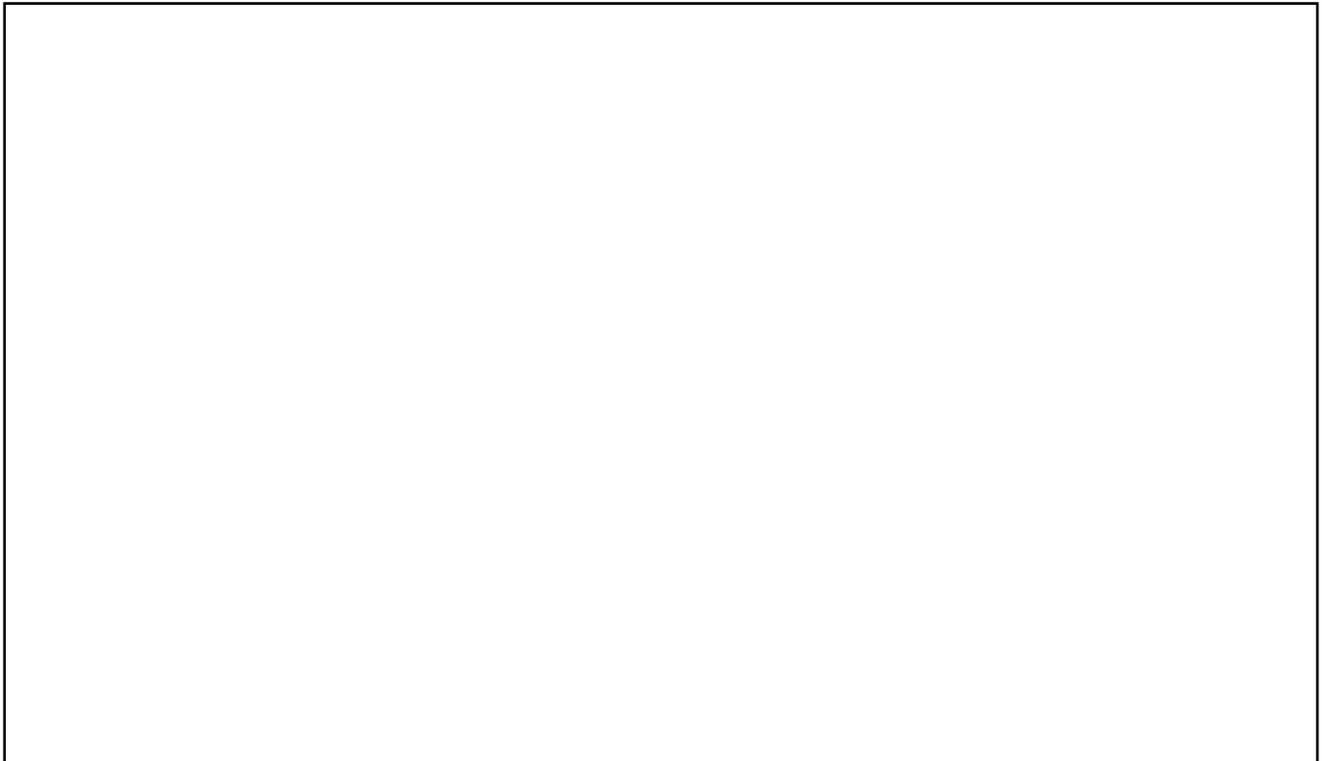
Les limitations parfois rencontrées avec les AMFs ont permis de faire évoluer les recherches sur les polymères à mémoire de forme et ces derniers exemples mettent en avant l'intérêt pour ces matériaux dans divers domaines d'applications.^{3,11,13}

Un des avantages majeurs des PMFs réside dans la possibilité d'obtenir de fortes déformations. Ils sont en effet capables de se déformer jusqu'à plus de 1 000 % contrairement aux alliages à mémoire de forme dont la déformation, bien que considérée comme de la superélasticité pour un alliage métallique, n'excède généralement pas 10 %. Les PMFs ont également une masse volumique plus faible que les AMFs, permettant ainsi l'élaboration de matériaux plus légers. Les PMFs décrits dans la littérature possèdent cependant des modules d'élasticité plutôt faibles comparés aux AMFs, de l'ordre du MPa à quelques dizaines de MPa. Les applications découlant de leurs propriétés intrinsèques vont donc être différentes en termes de propriétés mécaniques, viscoélastiques et optiques¹³. Suivant la nature du matériau à mémoire de forme, la gamme de températures à partir de laquelle l'effet sera observé différera (**Tableau I- 1**).^{5,27}

Le faible coût, la fabrication et la commodité de mise en œuvre des polymères les rendent également attrayants. La fabrication de ces PMFs sous différentes formes est relativement aisée et basée sur les techniques conventionnelles de mise en forme des polymères. On les retrouve

en effet sous forme de pièces massives, de mousses, de films ou de couches ultraminces *via* divers procédés tels que l’extrusion, le moulage par injection ou encore le dip-coating.¹³

Tableau I- 1. *Comparaison des propriétés entre les polymères à mémoire de forme – alliages à mémoire de forme*²⁷



Contrairement aux AMFs, l’intégration de ces polymères spécifiques aux pièces plastiques ou composites est rendue plus facile. Les propriétés thermo-mécaniques et la température²⁸ d’effet de mémoire de forme peuvent également être aisément ajustées par la modification de la matrice ou par l’ajout de charges, rendant la gamme de températures d’utilisation adaptable. De plus, il est également possible d’activer l’effet de mémoire de forme des PMFs par de nombreux types de stimuli, autre que la température et le champ magnétique, tels que le pH ou la lumière.¹³

Ces derniers peuvent également offrir une biocompatibilité, une biodégradabilité et être potentiellement recyclables.²⁹ Bien que la majorité des polymères soient issus de l’industrie pétrochimique, des polymères obtenus à partir de ressources renouvelables connaissent ces dernières années un fort développement. Plus respectueux de l’environnement, ces derniers peuvent être considérés comme une alternative aux limitations des ressources issues de l’industrie du pétrole.

1. 3. Les polymères à mémoire de forme

◆ Généralités

Les polymères dits « activement mobiles » sont une classe de polymères sensibles aux stimuli extérieurs, capables de fournir une réponse spécifique en adoptant différentes formes macroscopiques en fonction de leur environnement.^{30,31} Deux types de polymères possèdent ce type de comportement : les polymères à mémoire de forme « *one way* » (à sens unique) et les polymères « *double way* » (à double sens).²

Les polymères à mémoire de forme à sens unique ont la particularité de toujours revenir à leur forme initiale après une déformation. Sous l'influence d'un stimulus extérieur, ils ont la capacité de changer et de fixer temporairement une nouvelle forme, stable dans le temps. La forme permanente est recouverte sous l'application de ce même stimulus (**Figure I- 8-a**). Quant aux polymères à mémoire de forme à double sens, ils ont la capacité de changer graduellement de forme sous l'effet d'un stimulus. Mais, dès lors que ce stimulus n'est plus appliqué, le polymère reprend immédiatement sa forme initiale (**Figure I- 8-b**). Ainsi et contrairement au polymère à mémoire de forme simple sens, ce type de polymère ne possède pas de forme temporaire stable.

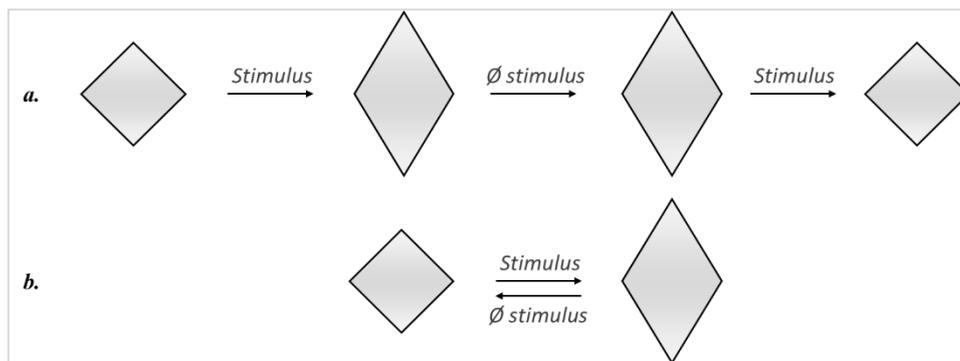


Figure I- 8. Polymères à mémoire de forme (a) « *one way* » (b) et polymères changeant de forme « *double way* »

Dans la suite de cette étude, les polymères à mémoire de forme que nous décrivons seront exclusivement des polymères à mémoire de forme à sens unique.

L'effet de mémoire de forme d'un polymère dépend de l'architecture moléculaire couplée à un processus de déformation et de recouvrance précis.^{32, 30} En suivant un mode de synthèse conventionnel, un polymère à mémoire de forme est obtenu sous sa forme permanente initiale. La première étape de l'effet de mémoire de forme, appelée **programmation**, consiste en une

déformation sous contrainte et sous stimulus du matériau dans le but d'obtenir une forme temporaire fixe. La forme permanente est retrouvée lors d'une seconde étape dite de **recouvrance** sous l'effet d'un stimulus externe.²

Une procédure typique de « **programmation – recouvrance** » d'un polymère sensible à la température (on dit qu'il est thermo-stimulé) est représentée en **Figure I- 9**.

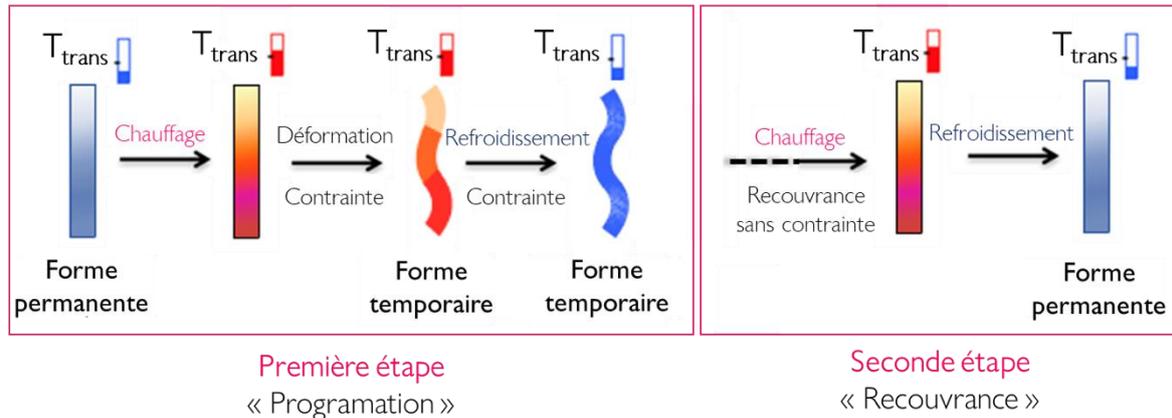


Figure I- 9. Schématisation du phénomène de mémoire de forme d'un polymère thermo-stimulé

Dans cet exemple, le matériau est sollicité thermiquement et mécaniquement jusqu'à une température au-dessus de sa température dite de transition, notée T_{trans} . Elle représente la température à partir de laquelle l'effet de mémoire de forme est observé. Puis, il est refroidi sous contrainte en-dessous de T_{trans} jusqu'à fixation de sa forme temporaire. Lorsque le matériau est rechauffé, en l'absence de toute sollicitation mécanique à une température supérieure à T_{trans} , il recouvre sa forme permanente initiale (**Figure I- 10**).



Figure I- 10. Polymère polyuréthane à mémoire de forme⁹²

Ces cycles « programmation – recouvrance » peuvent être répétés de nombreuses fois, mais présentent tout de même, dans certains cas, un phénomène de fatigue qui impacte la recouvrance de la forme initiale.

♦ **Polymères à mémoire de forme thermo-stimulés**

De nombreux polymères à mémoire de forme thermo-stimulés sont recensés dans la littérature. Ces derniers peuvent réagir directement à une élévation de température ou bien *via* un courant électrique ou encore un champ magnétique qui provoquent alors une augmentation de la température au sein du polymère. On retrouve également des polymères à mémoire de forme stimulés par la lumière, où l'effet de mémoire de forme est déclenché de façon indépendante à toute élévation de température. Selon le même principe que pour les PMFs thermo-stimulés, c'est à partir d'une longueur d'onde dite de transition que cet effet mémoire sera observé (**Figure I- 11**).³³ Il existe de plus des polymères dont la propriété sera stimulée par le pH³⁴ ou encore l'humidité.^{35,36}



Figure I- 11. Effet de mémoire de forme d'un polymère photosensible ^{33, 93}

Pour atteindre l'effet attendu, des « contraintes » à l'échelle moléculaire sont nécessaires. Une architecture globale d'un polymère à mémoire de forme, basée sur les mécanismes moléculaires, a été proposée par Hu et Chen (**Figure I- 12**).³¹ Ce modèle reprend les deux éléments nécessaires pour obtenir la propriété : **la présence de nœuds de réticulation et de domaines d'échange.**

La présence de nœuds de réticulation est en effet indispensable pour déterminer la forme permanente du matériau et participer à la stabilisation de la forme temporaire. La réticulation peut être covalente (de nature chimique, irréversible) ou non covalente (de nature physique, réversible). La réticulation physique peut résulter de la présence de domaines cristallins ou encore de l'enchevêtrement des chaînes. La combinaison d'au moins deux réseaux non liés de façon covalente mais ne pouvant être rompus sans rupture de liaison peut également agir comme point de réticulation. On parle alors de réseaux interpénétrés.³⁷

La présence de domaines d'échanges sensibles aux stimuli externes est également essentielle. En permettant la fixation de la forme temporaire et en participant partiellement à la recouvrance de la forme initiale, ces domaines ont un rôle majeur dans la propriété de mémoire de forme. En fonction de la nature du domaine d'échanges, les transitions mises en jeu sont différentes. Pour les polymères à mémoire de forme thermo-stimulés, la température de

transition (T_{trans}) à partir de laquelle l'effet est remarqué, *via* l'activation de la mobilité des chaînes, diffère en fonction de la nature des domaines d'échanges et implique donc des phénomènes différents. Ainsi, dans le cas de domaines d'échanges amorphes, la température critique de transition est la température de transition vitreuse (T_g) ; la température de fusion (T_f) dans le cas de domaines semi-cristallins, la température de clarification ($T_{\text{clarification}}$) pour des domaines cristaux liquides et la température d'échange ($T_{\text{échanges}}$) pour un polymère qui présente des domaines d'échanges dynamiques.²⁹

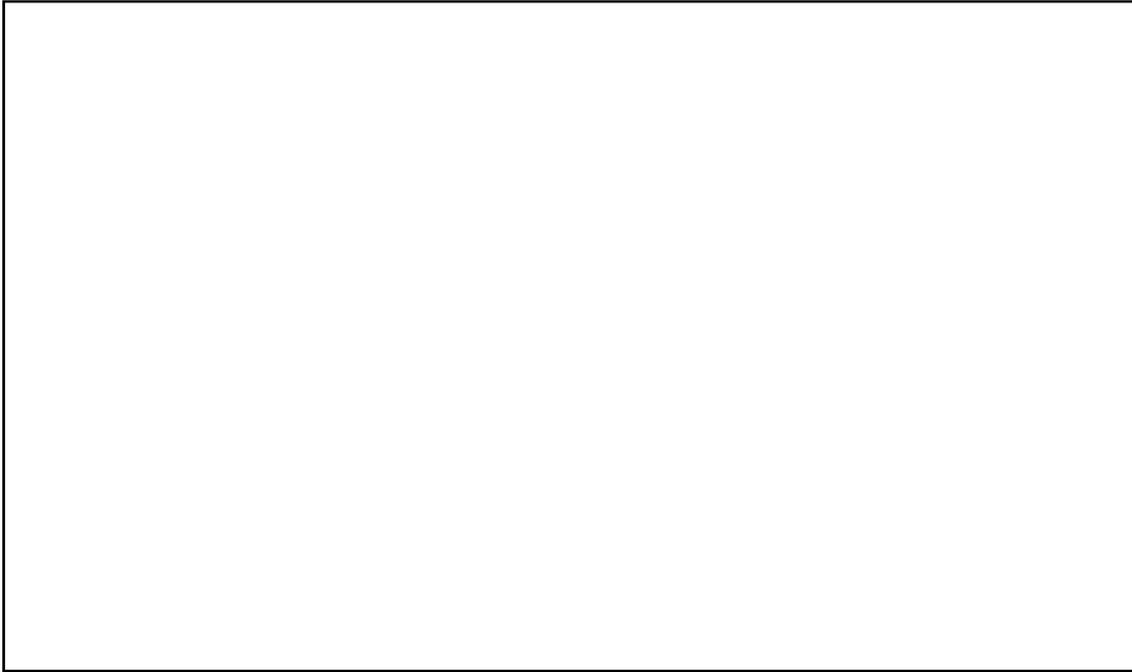


Figure I- 12. Architecture d'un polymère à mémoire de forme³¹

Les polymères à mémoire de forme thermo-stimulés sont les systèmes les plus décrits dans la littérature. C'est donc naturellement que nous nous sommes intéressés à la classification de ces systèmes, les stratégies d'obtention et leurs propriétés. Généralement, la classification de ces systèmes se fait en fonction de la nature de réticulation du réseau et de la nature thermo-réversible des transitions des domaines d'échanges. Ainsi, les exemples présentés successivement dans la *partie 2* sont des systèmes semi-cristallins et amorphes réticulés physiquement, chimiquement ou de façon dynamique.

Les propriétés de mémoire de forme peuvent être caractérisées par des cycles thermo-mécaniques réalisés lors d'essais de traction ou d'analyses mécaniques dynamiques. Les tests en tension permettent d'atteindre des déformations maximales plus importantes que lors de tests en flexion trois points. Les cycles issus de ces différents tests peuvent être représentés sous forme d'un diagramme contrainte-déformation ou alors sous la forme d'un diagramme

tridimensionnel contrainte-température-déformation permettant de considérer la température comme variable supplémentaire (**Figure I-13**).^{2,10,38,27} Lors de ces cycles, le matériau est sollicité mécaniquement jusqu'à une déformation ϵ_m pour une température $T > T_{trans}$ (*Phase 1*). Le matériau est ensuite refroidi à une température $T < T_{trans}$ pour une déformation ϵ_m , constante (*Phase 2*). La contrainte appliquée au matériau est ensuite relâchée jusqu'à une déformation ϵ_u (*Phase 3*). Afin de retrouver sa forme initiale, l'échantillon est ensuite réchauffé à une température $T > T_{trans}$ sans appliquer de contrainte, jusqu'à une déformation ϵ_p (*Phase 4*). Un second cycle thermo-mécanique peut alors être relancé (*Phase 5*).

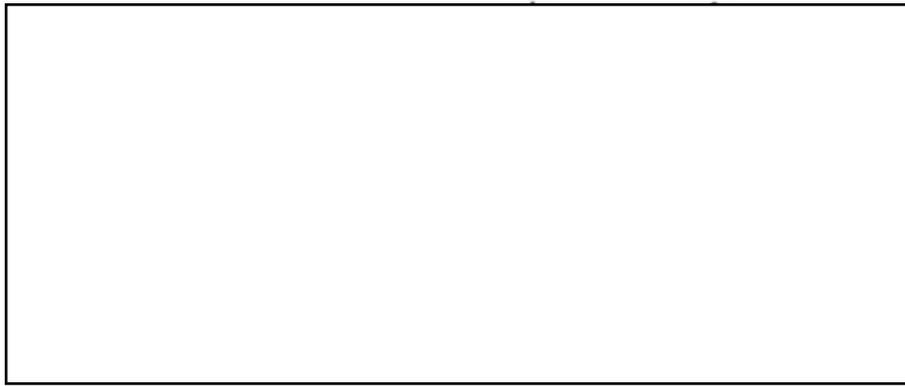


Figure I-13. Cycles thermo-mécaniques a) contrainte – déformation b) contrainte – déformation – température ²⁴

Afin de quantifier les propriétés de mémoire de forme de ces matériaux, deux paramètres sont déterminés à partir des tests effectués : le taux de recouvrance R_r et le taux de fixité R_f . Le taux de fixité R_f quantifie la capacité du matériau à fixer la forme temporaire lorsque la contrainte est relâchée sur la *phase 3* (**Equation 1. 1**). Le taux de recouvrance R_r quantifie la capacité du matériau à revenir à sa forme initiale, après l'application d'une contrainte pendant la *phase 4*, en augmentant la température au-dessus de la température T_{trans} (**Equation 1. 2**). Dans ces équations, N représente le numéro du cycle. $R_r(N)$ est la recouvrance entre deux cycles consécutifs et $R_{r,tot}(N)$ est la recouvrance après N cycles. ^{2,10,38}

$$R_f(N) = \frac{\epsilon_u(N)}{\epsilon_m} \quad (1. 1)$$

$$R_r(N) = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p(N)}{\epsilon_m - \epsilon_p(N - 1)} \quad R_{r,tot}(N) = \frac{\epsilon_m - \epsilon_p(N)}{\epsilon_m} \quad (1. 2)$$

Pour une fixation complète de la forme temporaire et une recouvrance totale de la forme initiale, des taux proches de 100 % sont requis.

2. EFFET MEMOIRE CONTROLE PAR UNE RETICULATION PHYSIQUE

Une réticulation physique, qui par définition, est issue de la présence de réseaux temporaires donc réversibles car ils ne font pas intervenir de liaisons covalentes, peut être mise à profit pour assurer le rôle de domaine d'échanges afin de conduire à des propriétés de mémoire de forme. Différents exemples de la littérature sont ici présentés en distinguant la température de transition qui permet le passage de la forme permanente à la forme temporaire et inversement. Cette température de transition est soit la température de fusion soit la température de transition vitreuse.

2. 1. Domaines d'échanges semi-cristallins : cas où $T_{\text{trans}} = T_f$

Dans le cas des polymères semi-cristallins à mémoire de forme, la température transition, à partir de laquelle l'effet de mémoire de forme est déclenché, est la température de fusion. A cette température, la mobilité des chaînes est activée par le passage d'une phase cristalline à une phase totalement amorphe, jouant ainsi le rôle de domaine d'échanges. Ces systèmes sont généralement des copolymères à blocs composés de blocs non miscibles. La ségrégation de phase due à cette immiscibilité conduit à la présence de micro-domaines rigides et souples, dont le rôle est d'assurer un domaine d'échanges d'une part et de stabiliser les formes temporaire et permanente d'autre part. Le cycle de mémoire de forme conventionnel de ce type de système est décrit en *Figure I- 14*.

Lors de l'étape de programmation, le polymère est chauffé au-dessus de la température de fusion des cristallites, conduisant à un état complètement amorphe permettant ainsi d'accroître la mobilité des segments de chaînes lors de la déformation du matériau dans sa forme temporaire. Le refroidissement sous contrainte aboutit à la recristallisation des domaines cristallins permettant la fixation d'une nouvelle forme stable dans le temps. Lors de l'étape de recouvrance, le matériau est chauffé sans contrainte au-dessus de la température de fusion des cristallites. La forme permanente est alors retrouvée grâce à la mobilité des chaînes limitée par les nœuds de réticulation physique du bloc rigide.

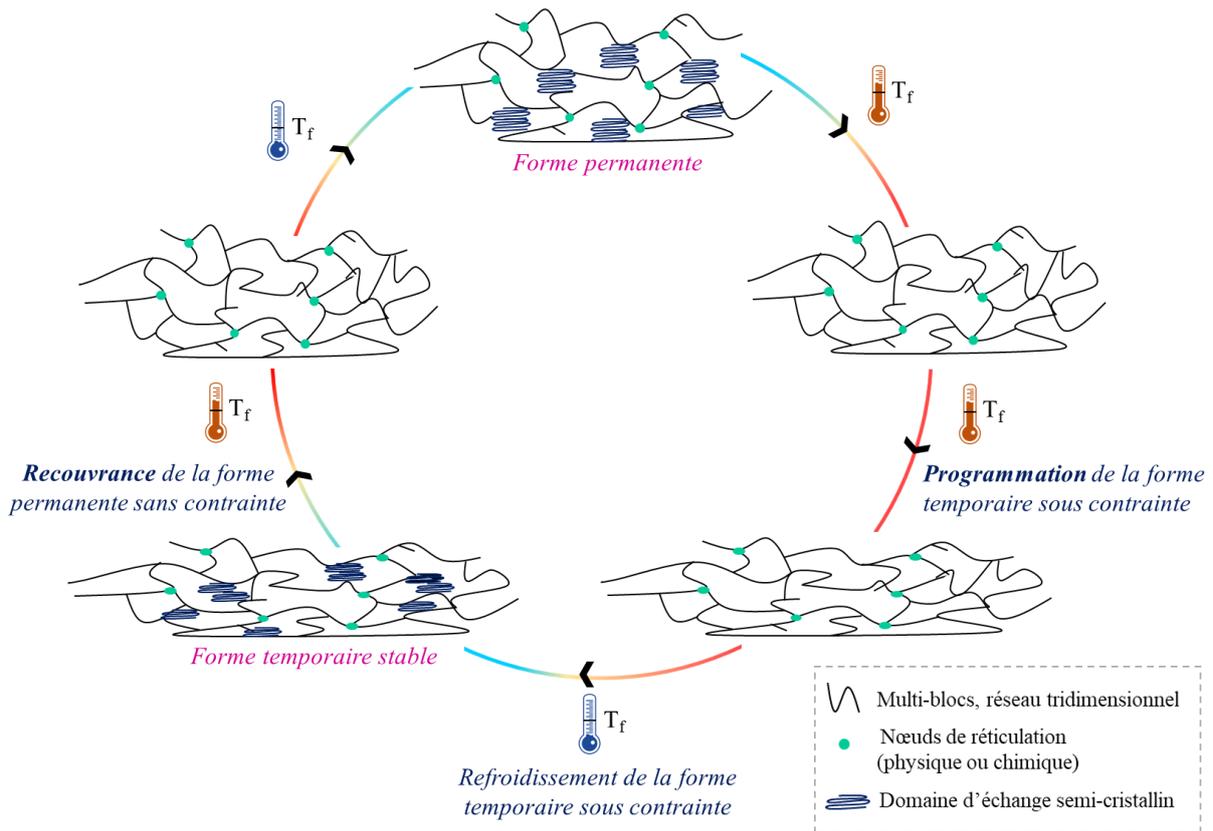


Figure I- 14. Cycle de mémoire de forme d'un polymère semi-cristallin dans le cas où

$$T_{trans} = T_f$$

◆ Cas du SBS

Sakurai *et al.*³⁹ ont synthétisé un copolymère polystyrène-poly(1,4-butadiène) (SBS) composé de 34 % de polystyrène et de 66 % de poly(1,4-butadiène) (avec un fort taux de forme *trans*) possédant des propriétés de mémoire de forme (**Figure I- 15**). Grâce à une bonne ségrégation de phase entre ces deux blocs, les propriétés de chacun des blocs sont mises à profit dans ce système. En effet, de par sa semi-cristallinité, le polybutadiène constitue la phase d'échanges souple dans le phénomène de mémoire de forme. Au-delà de la température de fusion du poly(*trans*-1-4-butadiène), proche de 65 °C, température à partir de laquelle le polybutadiène est complètement amorphe, le matériau présente une forme temporaire stable et ce jusqu'à la température correspondant à la température de transition vitreuse du polystyrène.

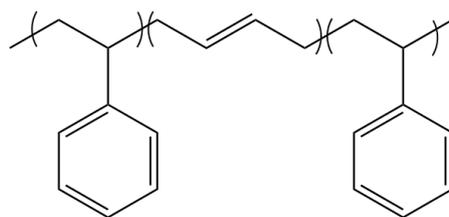


Figure I- 15. Copolymère poly(styrène)-poly(1,4-butadiène)

Le polystyrène, bloc dur du copolymère avec une T_g de 90 °C (température supérieure à la température de transition) assure le rôle de réticulant physique en limitant les mouvements de chaîne du polybutadiène et permet ainsi de stabiliser la forme temporaire.³⁹ Les taux de recouvrance obtenus à une température de 80 °C sont de 80 % pour une déformation de 100 % et de 60 % environ pour une déformation de 400 %, ce qui met en évidence que **l'étape de programmation peut influencer le taux de recouvrance** de la forme initiale.⁴⁰

♦ **SBS-Poly(ϵ -caprolactone), ou comment moduler les propriétés de mémoire de forme**

Le SBS, cette fois utilisé comme segments durs dans le système étudié, a été synthétisé en présence de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) comme domaines d'échanges afin de déterminer l'impact de la PCL sur les propriétés de mémoire de forme déjà connues du SBS (*Figure I- 16*).⁴¹

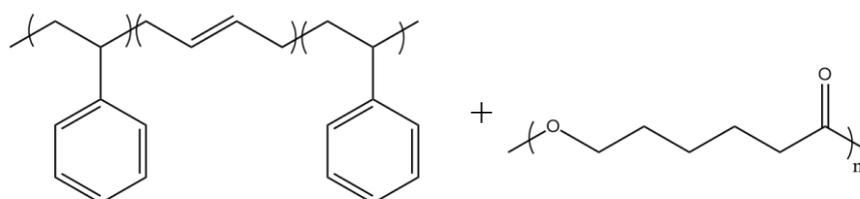


Figure I- 16. Formule styrène-butadiène-styrène et poly(ϵ -caprolactone)

La distinction des T_g de chaque bloc (PS-Butadiène-PCL) permet de mettre en évidence une complète ségrégation de phases entre les blocs SBS et PCL. De plus, quel que soit le taux de PCL contenu dans le copolymère, aucune évolution de la température de fusion n'est observée. Dans ce système, une température de fusion comme température de transition de 56 °C est ainsi obtenue. Afin de mettre en évidence l'influence de la PCL sur les propriétés de mémoire de forme, un diagramme montrant l'évolution du taux de fixité et de recouvrance en fonction du pourcentage de PCL a été établi sur des tests de mémoire de forme effectués à 80 °C (*Figure I- 17*).

Quatre zones distinctes ont pu être mises en évidence en fonction de la composition SBS/PCL. Une première zone, pour des matériaux constitués jusqu'à 25 % de PCL dans la matrice SBS, montre une bonne recouvrance de la forme initiale, due à la forte élasticité de la matrice SBS. La présence de PCL semi-cristalline permet d'accroître le nombre de cristallites, et de ce fait le nombre de domaines d'échanges, améliorant ainsi la fixation d'une forme temporaire.

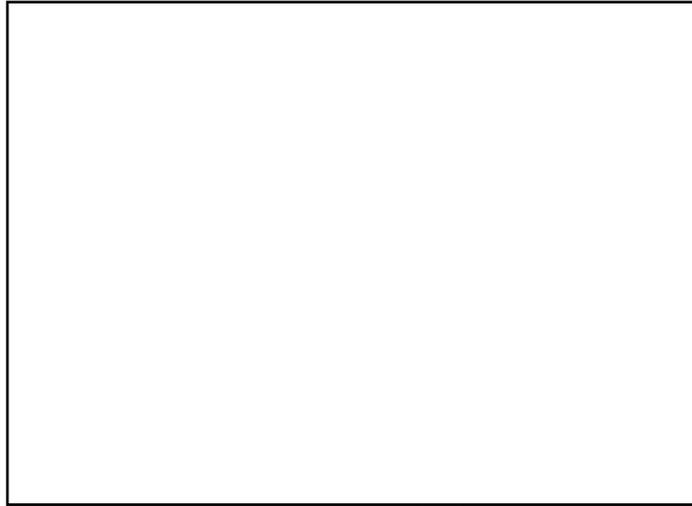


Figure I- 17. Evolution des taux de fixité et de recouvrance en fonction du taux de PCL⁴¹

Cependant, à de si faibles taux, la présence de la PCL ne permet pas d'obtenir une fixation maximale de la forme temporaire. Pour des taux supérieurs en PCL, de 25 à 75 %, la formation de phases co-continues est observée. Des taux de recouvrance proches de 100 % associés à une augmentation du taux de fixité de 80 % à 95 % sont alors reliés à la cristallisation de cette phase (**Figure I- 18 - a**).⁴¹

Au-delà de 75 % de PCL, une très bonne fixation de la forme temporaire est obtenue, toujours par la présence de nombreux domaines d'échanges, capables de fixer cette nouvelle forme. Cependant, une diminution drastique du taux de recouvrance a été remarquée et est attribuée à la dispersion du SBS sous forme de micro-domaines dans la matrice de PCL. Ainsi, le bloc dur n'assure plus efficacement son rôle de réticulant physique et une perte de recouvrance est obtenue (**Figure I- 18 - b**).⁴¹



Figure I- 18. Microstructure des mélanges SBS-PCL a) zone 2 PCL b) zone 4⁴¹

Les propriétés de mémoire de forme de ce système sont donc directement liées à la composition et à la morphologie engendrées par ces copolymères à blocs, SBS-PCL. Un **compromis** est donc nécessaire afin de mettre à **profit les propriétés de chaque bloc** et ainsi obtenir un effet de mémoire de forme optimal. Le bloc élastomère SBS permet une bonne

recouvrance de la forme initiale tandis que le bloc PCL améliore la capacité de fixation de la forme temporaire. De plus, des propriétés mécaniques différentes sont obtenues en fonction de la composition du système. Un copolymère riche en composante élastomère permet de grandes déformations au matériau tandis que la PCL renforce la rigidité du matériau (**Figure I- 19**).⁴¹



Figure I- 19. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de la quantité de PCL dans le mélange ⁴¹

♦ **Le poly(téréphtalate d'éthylène) – poly(oxyde d'éthylène), autre exemple modulable**

L'influence de la composition et de la taille des blocs sur les propriétés de mémoire de forme est aussi étudiée dans un copolymère poly(téréphtalate d'éthylène) - poly(oxyde d'éthylène) (PET-PEO) (**Figure I- 20**).^{42,43,44,45} Dans ce système, le poly(téréphtalate d'éthylène) constitue la phase dure et le poly(oxyde d'éthylène) la phase contenant les domaines d'échanges. La température de fusion des cristallites du PEO, qui dicte l'effet de mémoire de forme, varie entre 40 °C à 60 °C avec le pourcentage de POE dans le copolymère et la longueur de ses chaînes. La ségrégation de phase entre ces deux blocs n'étant pas optimale, une diminution des températures de fusion est observée lorsque la quantité de poly(téréphtalate d'éthylène) dans le copolymère est augmentée (**Tableau I- 2**).

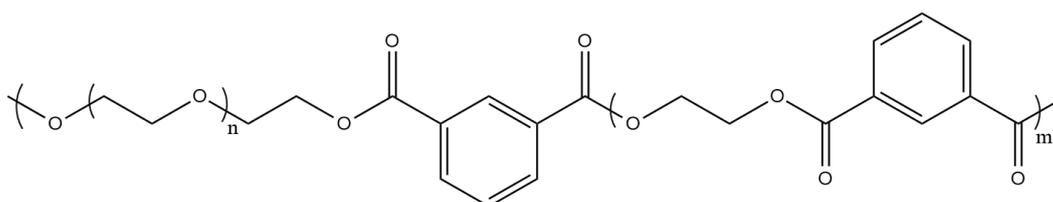
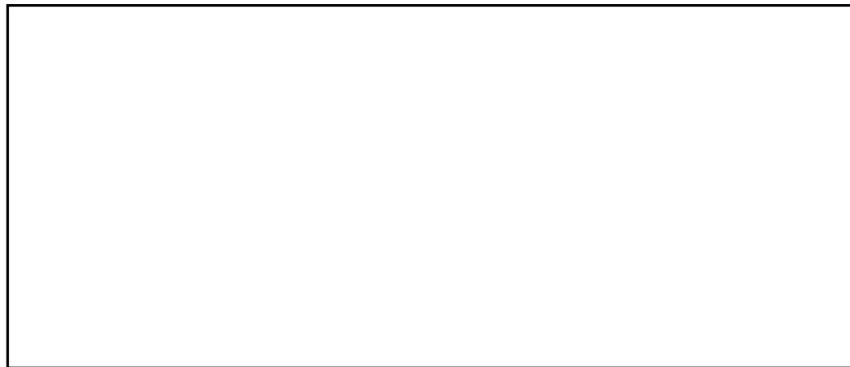


Figure I- 20. Copolymère poly(téréphtalate d'éthylène) – poly(oxyde d'éthylène)

Lorsque la longueur des segments souples augmente, un taux de recouvrance plus important est obtenu du fait de la présence de domaines cristallins supplémentaires, comme dans le cas précédent lorsque la PCL est ajouté au système SBS. De plus, pour une même taille de segment souple, l'augmentation de segments durs dans le copolymère permet d'obtenir un taux de recouvrance légèrement supérieur (**Tableau I- 2**). Cet accroissement est lié à la présence de liens physiques supplémentaires entre les blocs de PET agrégés, permettant ainsi une meilleure stabilité et une meilleure mémorisation de la forme initiale.

Tableau I- 2. *Evolution de la température de fusion et des taux de recouvrance en fonction de la taille des segments souples et de la quantité de segments durs*⁴⁵



A travers ces différents exemples, l'utilisation de copolymères élastomères-thermoplastiques constitués de blocs durs, qui assurent la réticulation du réseau, et de blocs souples, qui constituent les domaines d'échanges par la présence de domaines cristallins, a montré la possibilité d'obtenir des propriétés de mémoire de forme. L'ajustement de la composition des copolymères, directement lié à la quantité de chaque bloc associée à la taille de chacun d'eux, conduit à des efficacités de fixation de la forme temporaire et de recouvrance de la forme permanente variables.

♦ **Le polyéthylène, un polymère de grande diffusion à mémoire de forme**

Dans ce dernier exemple, Kaloshkin *et al.*^{46, 47} ont étudié l'effet de mémoire de forme d'un polyéthylène (PE) de forte masse molaire (**Figure I- 21**).

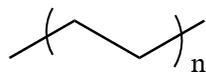


Figure I- 21. *Polyéthylène*

Ce polymère commercial, de masse molaire moyenne proche de $3-5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, possède des domaines d'échanges cristallins impliqués dans la fixation d'une nouvelle forme temporaire. La réticulation physique du réseau est ici assurée, du fait de la longueur des chaînes du polymère, par l'enchevêtrement des chaînes de polyéthylène. Ces enchevêtrements sont alors directement impliqués dans la stabilisation de la forme temporaire et dans la recouvrance de la forme permanente. Après déformation de l'échantillon, le polymère qui possède une température de fusion de $134 \text{ }^\circ\text{C}$, est chauffé à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (température inférieure à la température de désenchevêtrement) pour retrouver sa forme initiale. L'enchevêtrement des chaînes permet d'assurer un maintien du réseau lors de l'étape de recouvrance en empêchant les chaînes de glisser les unes par rapport aux autres (**Figure I- 22**).

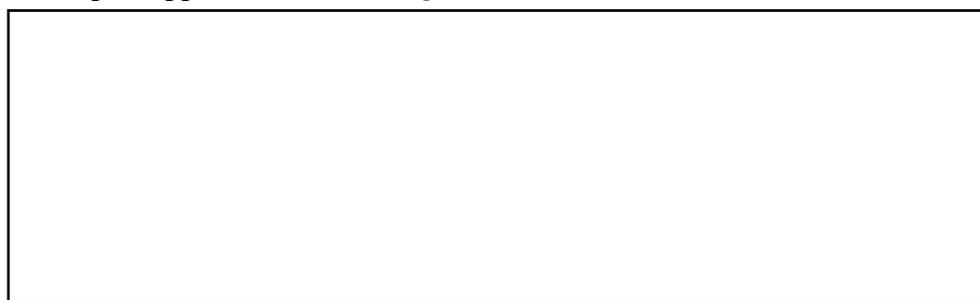


Figure I- 22. Etape de recouvrance d'un polyéthylène de forte masse molaire⁴⁷

Ces exemples montrent que la présence de domaines cristallins comme domaines d'échanges associée à une réticulation physique due à la transition vitreuse, à la présence de domaines cristallins ou à l'enchevêtrement des chaînes permet d'obtenir des propriétés de mémoire de forme sur une large gamme de températures (**Figure I- 23**).

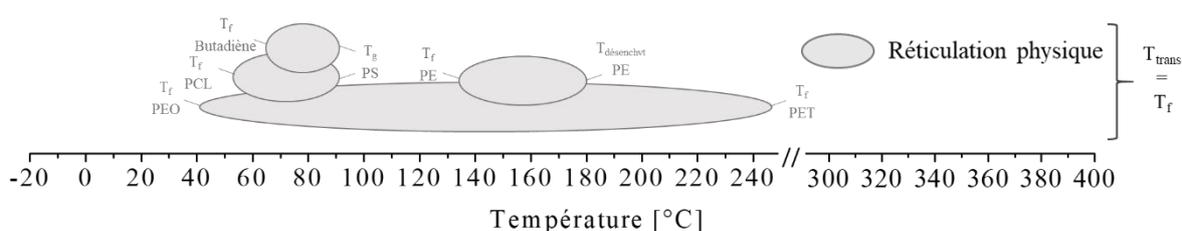


Figure I- 23. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme dans le cas d'un effet mémoire contrôlé par une réticulation physique et pour une $T_{trans} = T_f$

2. 2. Domaines d'échanges amorphes : cas où $T_{trans} = T_g$

Comme pour les polymères semi-cristallins, des systèmes amorphes également composés de blocs aux rôles de réticulant physique ou de domaines d'échanges ont été décrits comme matériaux polymères à mémoire de forme. Le cycle conventionnel de mémoire de forme qu'ils subissent est similaire aux précédents exemples, hormis le fait que c'est la température de transition vitreuse qui dicte la température à partir de laquelle le phénomène de mémoire de forme est possible (**Figure I- 24**). Lorsqu'une bonne ségrégation entre les blocs dur et souple est établie, c'est la T_g du bloc souple qui a le rôle de transition réversible dans le phénomène de mémoire de forme. Dans le cas d'une miscibilité partielle des deux phases, c'est une T_g intermédiaire, entre la T_g du bloc souple et celle du bloc dur, qui dicte cette propriété.² C'est au-dessus de la T_g , par augmentation de la mobilité des segments de chaîne, qu'il est alors possible de déformer et reformer efficacement le matériau.

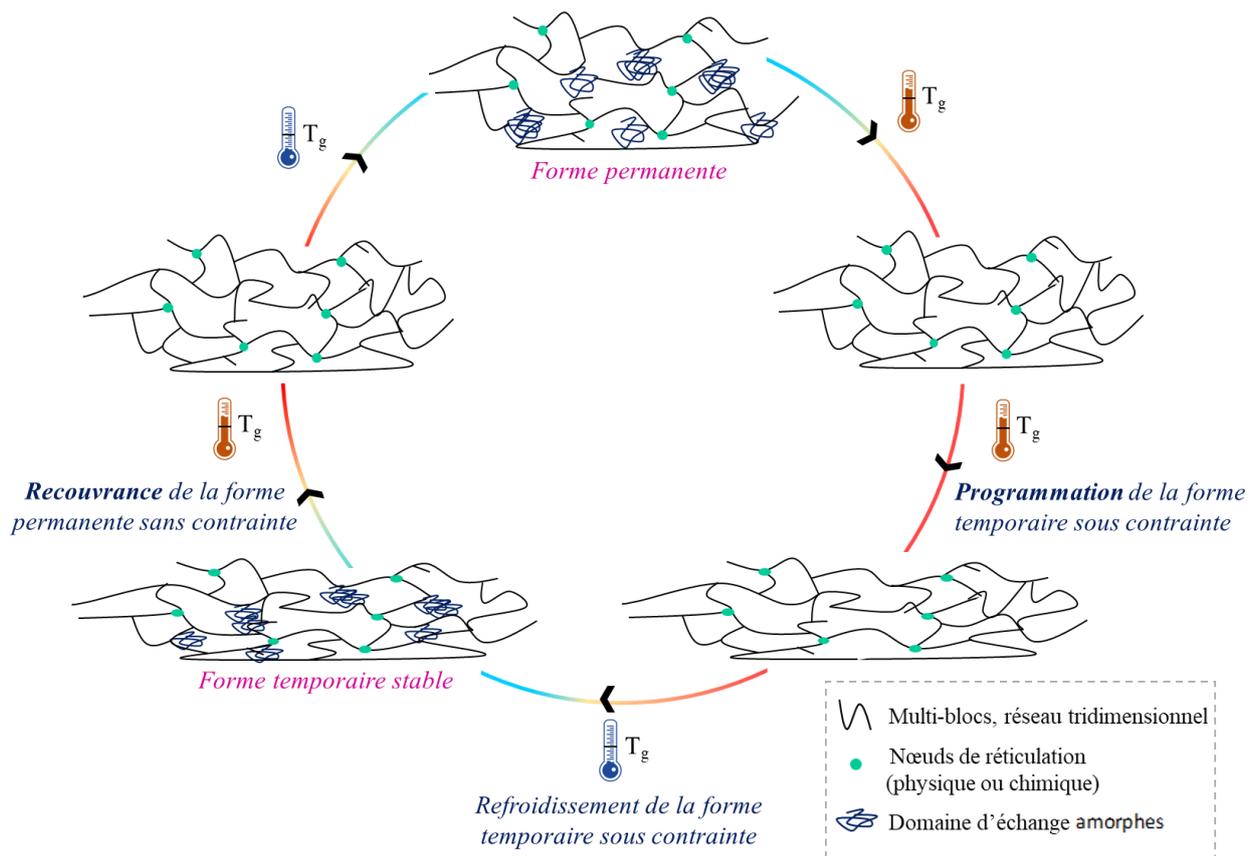


Figure I- 24. Cycle de mémoire de forme d'un polymère semi-cristallin dans le cas où

$$T_{tran} = T_g$$

◆ La versatilité des polyuréthanes mise à profit

Parmi les élastomères-thermoplastiques, les copolymères à base de polyuréthanes (PU) peuvent conduire à la propriété de mémoire de forme. Dans les exemples suivants, les phases dures uréthanes sont issues de la polymérisation du 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et du 1,4-butanediol (BDO). La semi-cristallinité de cette phase et la haute température de fusion (proche de 200 °C) assurent la réticulation physique du réseau *via* la présence des domaines semi-cristallins (**Figure I- 25**).

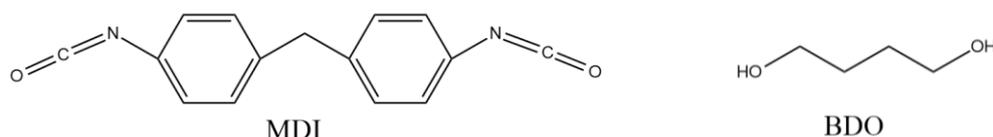


Figure I- 25. Bloc dur des polyuréthanes

Dans la littérature, l'influence de la composition sur les propriétés de mémoire de forme a été étudiée par l'utilisation de divers segments souples de masses molaires variables comme domaines d'échanges.

Le premier système présenté ici, est composé de MDI, de BDO et d'un polyéther, le poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO), de masse molaire moyenne en masse de 250 g.mol⁻¹ (**PTMO250**) et 650 g.mol⁻¹ (**PTMO650**) (**Figure I- 26**).^{48, 49}

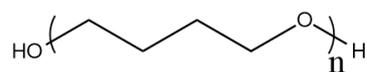


Figure I- 26. Poly(oxyde de tétraméthylène)

Quelle que soit la taille des chaînes de PTMO, plus la quantité de segments durs augmente dans le système, plus la T_g est élevée. Ceci est attribué à une ségrégation de phase incomplète entre les différents blocs. Ainsi, les segments durs uréthanes viennent limiter la mobilité des chaînes des domaines d'échanges donnant lieu à un déclenchement de l'effet de mémoire de forme à des températures qui vont croître avec le taux de blocs durs (**Tableau I- 3**).

Les cycles de mémoire de forme ont été réalisés par des essais de flexion au-dessus de la T_g des systèmes, c'est-à-dire à 80 °C. Les copolymères obtenus pour la série **PTMO250** montrent tous des taux de recouvrance proche de 100 % tandis que la série **PTMO650** présente une recouvrance incomplète lorsque le taux de segments durs est inférieur à 87 %.

Tableau I- 3. Evolution des T_g et du taux de recouvrance en fonction de la taille de PTMO et de la quantité de MDI/BDO ^{48, 49}



Ce phénomène a été attribué au fait que les chaînes des domaines d'échanges s'enchevêtrent, empêchant ainsi le matériau de retrouver sa forme initiale. La quantité de phase dure permet alors de limiter ces enchevêtrements. Ainsi lorsque le taux de segments durs dans le copolymère augmente, une meilleure recouvrance est obtenue. Plusieurs cycles de mémoire de forme ont été effectués afin d'étudier le phénomène de fatigue du matériau. On remarque une légère diminution du taux de recouvrance après une centaine de cycles et un très bon taux proche de 95 % est obtenu après 200 cycles. Cette diminution a été attribuée à une augmentation du taux de phases amorphes dans la phase dure.

Les propriétés de mémoire de forme des copolymères à base de PU peuvent être également modulées en modifiant la nature chimique de la phase souple. Pour une même phase dure mais lorsque la phase souple est cette fois un polyester, des propriétés de mémoire de forme différentes sont obtenues.^{50, 51} Au sein de ce système, c'est le poly(éthylène adipate) qui constitue la phase d'échanges tandis que les domaines amorphes et semi-cristallins du bloc dur assurent la réticulation physique du système (*Figure I- 27*).

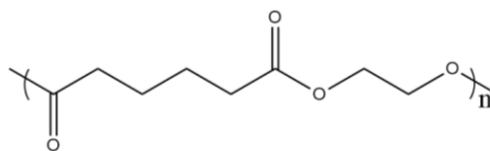


Figure I- 27. Poly(éthylène adipate)

Tout comme précédemment, la température de transition (ici la T_g) dépend de la composition et est d'autant plus élevée que la quantité de phases dures est importante. Les cycles thermo-mécaniques effectués par des tests de traction à 50 °C montrent des taux de recouvrance variables. Contrairement au système précédent, ils ont obtenu lors du premier cycle de mémoire de forme un taux de recouvrance de 85 % contre un taux de 70 % au 10^{ème} cycle (**Figure I- 28**). Cette diminution de la recouvrance au fil des cycles témoigne d'un phénomène de fatigue au sein du matériau possiblement lié à la nature de la phase souple qui influencerait directement les propriétés de mémoire de forme des matériaux synthétisés.



Figure I- 28. Etude de la recouvrance par des cycles thermo-mécaniques ⁵⁰

♦ **Le poly(acide lactique) – poly(acétate de vinyle), un mélange réussi**

En marge des copolymères à blocs, Mather *et al.*^{52,53} ont montré que le mélange de deux polymères poly(acide lactique) – poly(acétate de vinyle) (PLA-PVAc) peut également présenter des propriétés de mémoire de forme (**Figure I- 29**).

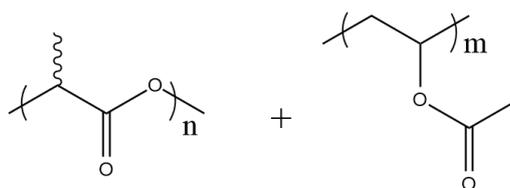


Figure I- 29. Mélange poly(acide lactique) – poly(acétate de vinyle)

Dans ce mélange, les phases amorphes du PVAc et du PLA assurent le rôle de domaines d'échanges avec des températures de transition vitreuse respectives de 35 °C et 56 °C. Le PLA est un polymère semi-cristallin possédant une T_f à 165 °C. Sa fusion permet d'assurer une mise en forme aisée tout en assurant son rôle de réticulation physique dans le phénomène de mémoire de forme en empêchant le glissement des chaînes lors de la recouvrance de la forme initiale. Le mélange de polymères montre une très bonne miscibilité quel que soit le taux de chaque

polymère, permettant ainsi la présence d'une unique T_g comme température de déclenchement de l'effet de mémoire de forme. (**Figure I- 30**).

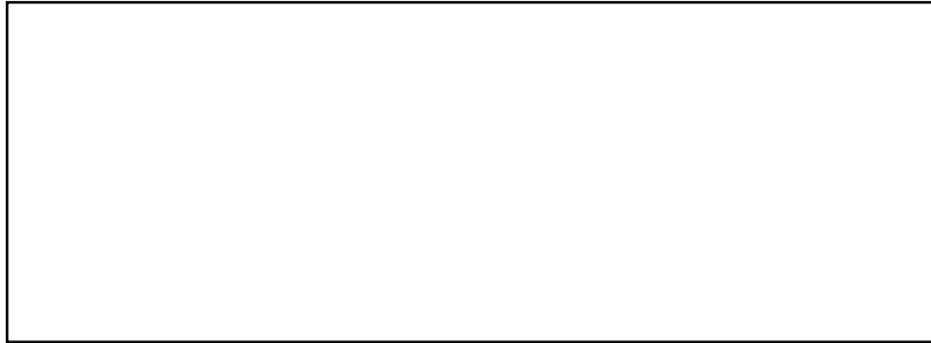


Figure I- 30. Evolution de la T_g en fonction du taux de PLA – Cliché AFM d'une phase homogène d'un mélange PLA/PVAc (30:70) ⁵²

Afin de prouver qualitativement la recouvrance du mélange PLA/PVAc (70:30), le matériau été déformé puis plongé dans un bain d'eau à 65 °C, température supérieure à la T_g du mélange. Ils ont alors observé une recouvrance de la forme initiale en une dizaine de seconde, avec la plus grande partie de la recouvrance obtenue en 4 secondes (**Figure I- 31**).

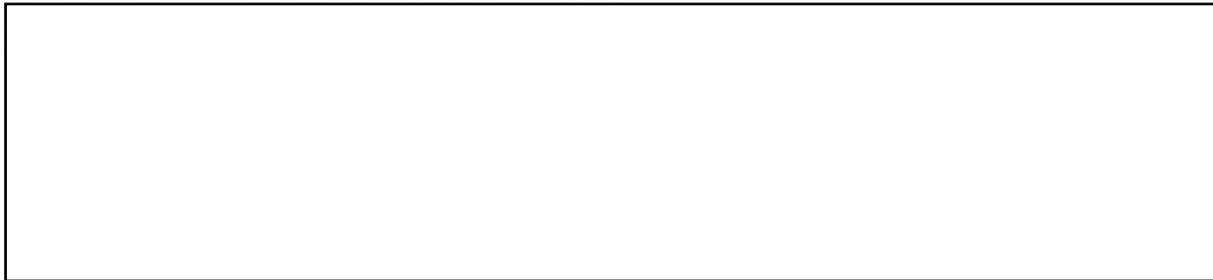


Figure I- 31. Recouvrance de la forme d'un mélange PLA/PVAc (30:70) ^{52,53}

Sabzi *et al.*⁵⁴ ont réalisé des tests permettant de quantifier les taux de fixité et de recouvrance de ce mélange. Des taux de fixité de 84,5 % et 85,5 % sont obtenus pour le premier et le second cycle de mémoire de forme. Des taux de recouvrance relativement faibles de 60,1 % et 56,7 % respectivement pour le premier et second cycle sont observés (**Figure I- 32**). Cette faible recouvrance a été attribuée au fait que la réticulation physique n'est pas assez forte lorsque l'échantillon est déformé, laissant ainsi glisser les chaînes. L'ajout de nano-plaquettes de graphène dans le mélange a montré une amélioration des propriétés de mémoire de forme, avec des taux de fixité et de recouvrance proches de 100 %. Cet ajout permet en effet d'augmenter le nombre de points de réticulation et donc d'obtenir un meilleur maintien de la forme initiale.

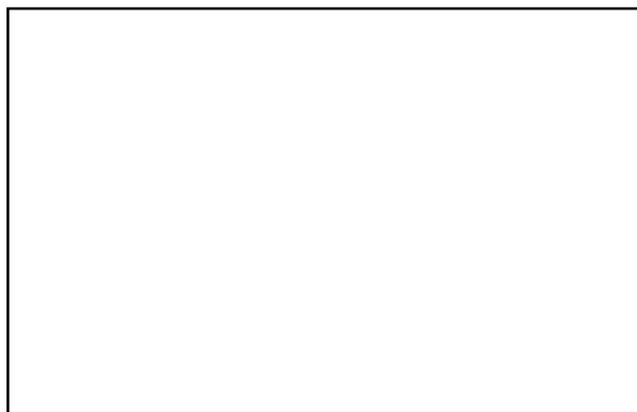


Figure I- 32. Cycles de mémoire de forme d'un mélange PLA/PVAc (30 :70)⁵⁴

♦ **Polynorbornene et poly(méthacrylate de méthyle), encore une histoire d'enchevêtrements**

Dans la littérature, des polymères avec des domaines d'échanges purement amorphes sont également recensés, où la réticulation physique du réseau est basée uniquement sur l'enchevêtrement des chaînes. C'est en effet le cas du polynorbornène^{9,55} fortes masses molaires ($3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$) en présence de 70-80 % de *trans*-norbornène ou encore du poly(méthacrylate de méthyle)²⁷, qui possèdent des T_g respectives de 34 °C et de 105 °C (**Figure I- 33**).

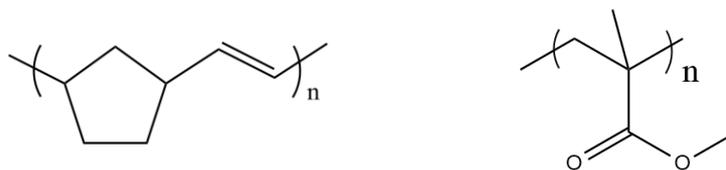


Figure I- 33. Poly(norbornène) et poly(méthacrylate de méthyle)

Lors de l'étape de programmation, les polymères sont chauffés et déformés au-dessus de leur T_g . Le refroidissement sous cette même transition permet de maintenir une forme temporaire stable induite par une limitation de la mobilité moléculaire. Même si aucunes données quantitatives sur les taux de fixité et de recouvrance ne sont reportées, la forte densité d'enchevêtrements permet ensuite de retrouver la forme permanente par limitation du glissement des chaînes. Cependant, il est nécessaire de noter que de tels systèmes sont difficiles à mettre en œuvre de par l'importante viscosité des polymères due à la longueur des chaînes. Le maintien de l'enchevêtrement est de plus limité dans le temps et à hautes températures.

Les approches proposées dans le cas de températures de transition qui sont liées à la transition vitreuse sont très similaires aux exemples décrits dans la partie précédente ($T_{trans} = T_f$). Ces systèmes permettent également d'obtenir des propriétés de mémoire de forme sur une large gamme de températures (**Figure I- 34**). Majoritairement basées sur l'utilisation de copolymères à blocs non miscibles, les blocs rigides semi-cristallins participent également à la fixité de la forme temporaire et conditionnent une recouvrance efficace de la forme permanente, moyennant de ne pas solliciter le matériau au-delà de la température de fusion.

Quant aux blocs souples, ils assurent, par la transition vitreuse, la possibilité aux matériaux de se déformer et de stabiliser la forme temporaire par élévation-abaissement de la température au-dessus et en-dessous de la T_g . L'utilisation de polymères de haute masse molaire permet par ailleurs d'obtenir des propriétés de mémoire de forme par un maintien de la forme permanente grâce à l'enchevêtrement des chaînes.

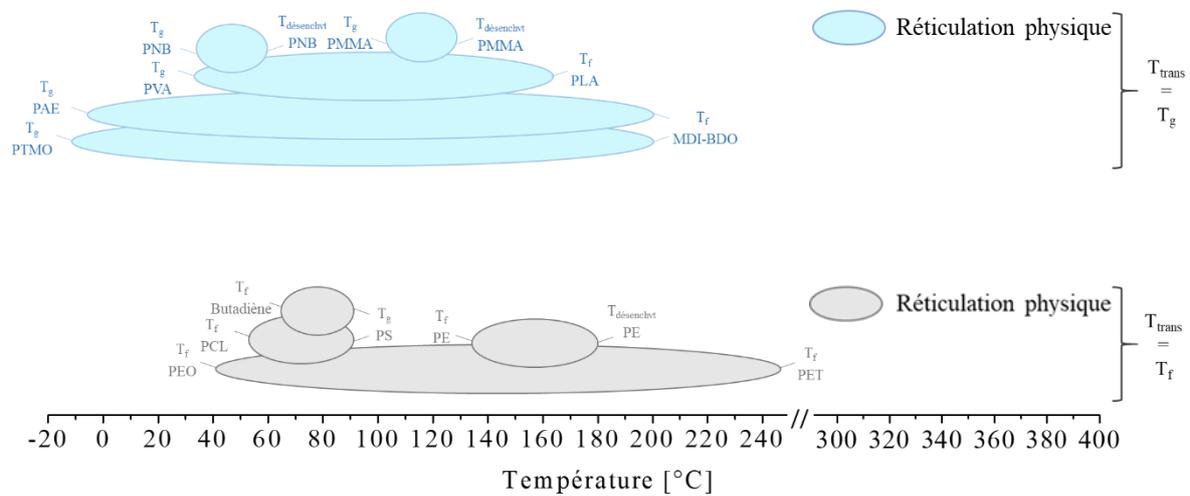


Figure I- 34. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes pour une réticulation physique comme domaine d'échanges

3. EFFET MEMOIRE CONTROLE PAR UNE RETICULATION CHIMIQUE

Bien que moins souvent décrite dans la littérature, c'est la réticulation chimique qui sera mise à profit comme nœuds de réticulation afin de conduire à des propriétés de mémoire de forme qui sera exposée dans cette partie. Comme précédemment, les différents exemples tirés de la littérature présentés ici sont classés par classe de température de transition impliquée dans le passage de la forme permanente à la forme temporaire.

3.1. Domaines d'échanges semi-cristallins : cas où $T_{\text{trans}} = T_f$

♦ Le polycyclooctène, l'action des peroxydes organiques

Le polycyclooctène (PCO) est un polymère semi-cristallin obtenu par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) de l'alcène cyclique en présence d'un catalyseur de Grubbs (*Figure I- 35*).⁵⁶

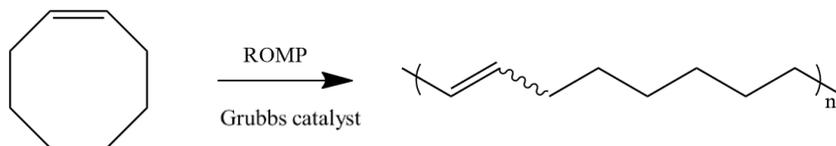


Figure I- 35. Polycyclooctène obtenu par ROMP

La réticulation du PCO se fait *a posteriori* par ajout de peroxyde de dicumyle sous presse à compression à chaud après polymérisation du monomère. La température de fusion, température à partir de laquelle l'effet de mémoire de forme est observé, dépend directement du pourcentage de doubles liaisons *trans* dans le polymère ainsi que de la densité de réticulation. Une réticulation trop importante entraîne en effet une diminution du taux de cristallinité avec également une diminution des températures de fusion et de cristallisation, limitant ainsi l'efficacité du processus de mémoire de forme par une quantité moindre de domaines d'échanges. Les tests de mémoire de forme effectués montrent une récupération de la forme permanente du matériau en 0,7 secondes lorsque celui-ci est placé dans un bain d'eau à 70 °C, soit au-delà de sa température de fusion ($T_f = 61$ °C) (*Figure I- 36*).

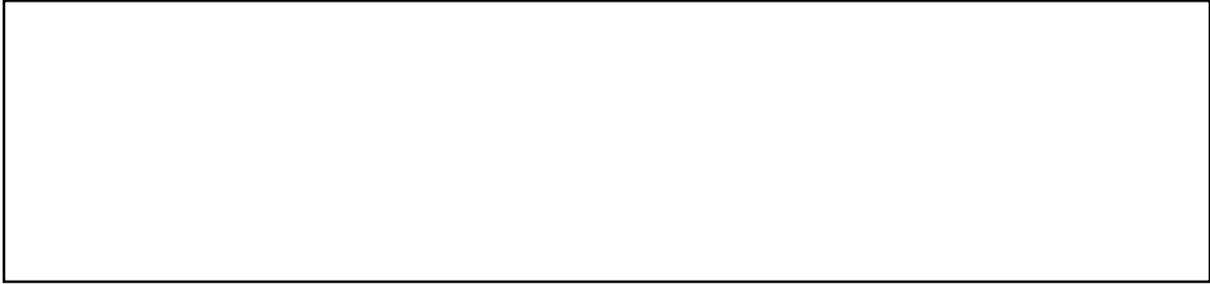


Figure I- 36. *Recouvrance dans un bain à 70 °C du polycyclooctène réticulé chimiquement par l'utilisation de peroxyde de dicumyle*

◆ PCL, l'action d'un comonomère

Lendlein *et al.*⁵⁷ ont élaboré un copolymère à mémoire de forme basé sur un oligo ϵ - caprolactone diméthacrylate réticulé par photo-polymérisation par l'acrylate de butyle. L'oligo- ϵ -caprolactone est synthétisé par une polymérisation classique d'ouverture de cycle puis fonctionnalisé par un méthacrylate afin d'apporter une fonction polymérisable aux deux extrémités de chaîne.^{58,59} La copolymérisation de l'acrylate de butyle implique une diminution de la température de fusion et une diminution de la cristallinité suite à la réticulation de la caprolactone. Cet effet est d'autant plus marqué que la taille de l'oligomère est petite puisque moins enclin à être cristallisable. Un copolymère amorphe est obtenu pour un oligomère de masse $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$ lorsque le copolymère contient plus de 11 % en masse d'acrylate de butyle. Les oligomères choisis pour l'étude des propriétés de mémoire de forme sont donc de masse molaire $10\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Des températures de fusion de la composante PCL comprises entre 44 °C et 49 °C sont obtenues pour des taux d'acrylate de butyle allant de 20 à 71 % en masse dans le copolymère. L'ajout du co-monomère acrylate de butyle dans le système a également pour effet de diminuer le module élastique conjointement avec une augmentation de la déformation à la rupture.

Les propriétés de mémoire de forme sont déterminées par des cycles thermo-mécaniques en traction. Après déformation, le matériau retrouve sa forme initiale au bout de 20 secondes lorsqu'il est chauffé à 70 °C. Le taux de recouvrance varie entre 93 % et 98 % lorsque le taux d'acrylate de butyle augmente dans l'oligomère. Par opposition, une diminution significative du taux de fixité est observée lorsque la quantité d'acrylate de butyle dans le copolymère est augmentée, ceci étant dû à une diminution de cristallinité et ainsi une réduction du nombre de domaines d'échanges au sein du matériau (**Figure I- 37**).

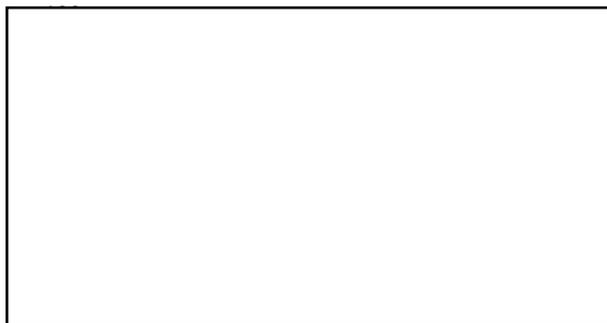


Figure I- 37. Evolution des taux de recouvrance et de fixité en fonction du taux d'acrylate de butyle dans le copolymère ⁵⁷

Les exemples cités ci-dessus montrent que les systèmes réticulés chimiquement, *a posteriori* par des peroxydes ou *via* l'utilisation de co-monomères, peuvent conduire à des matériaux à mémoire de forme. Néanmoins, le processus de réticulation perturbe drastiquement la capacité des chaînes à cristalliser, et donc le taux de cristallinité, pourtant essentiel pour atteindre efficacement les propriétés désirées. Cette technique permet par ailleurs de limiter les phénomènes de fatigue observés lors de réticulations physiques liés, à une perte de cristallinité ou à un désenchevêtrement des chaînes au fil des cycles thermo-mécaniques, n'assurant ainsi plus un bon maintien de la forme initiale. La **Figure I- 38** présente les gammes de températures d'intérêt dans la propriété de mémoire de forme pour les systèmes précédemment décrits.

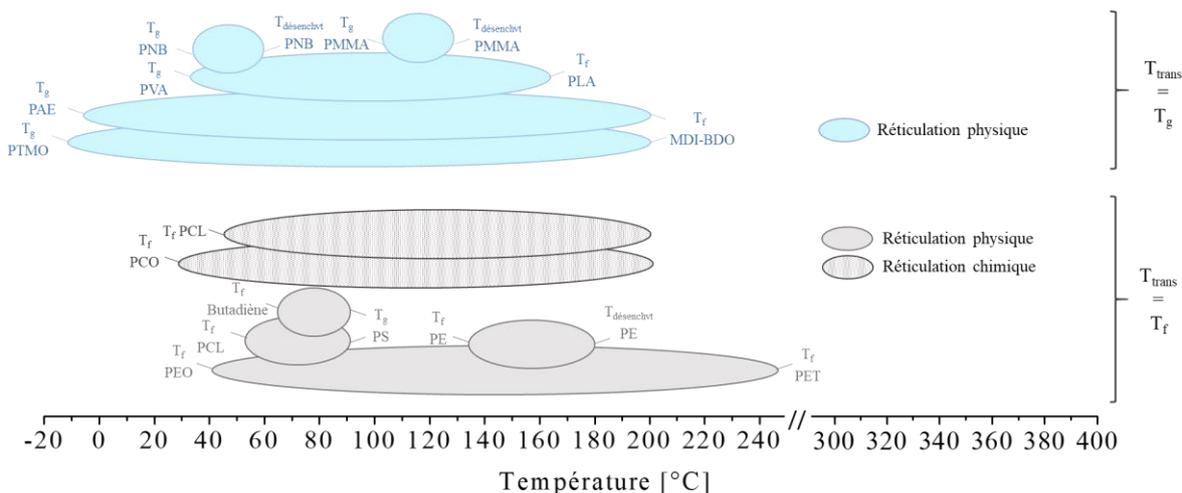


Figure I- 38. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes pour une réticulation physique comme domaine d'échanges

3.2. Domaines d'échanges amorphes : cas où $T_{\text{trans}} = T_g$

Un système réticulé par polymérisation photochimique à partir d'oligo[(L-lactide)-ran glycolide]diméthacrylate (OLGDM) a montré des propriétés de mémoire de forme à partir de 55 °C, température de transition vitreuse du système (**Figure I- 39**). Lors de cette étude, Choi *et al.*⁶⁰ ont étudié l'influence de la température de refroidissement après déformation, lors d'un cycle de mémoire de forme réalisé par essai de traction contrôlé par la déformation. Durant ces essais, tous les échantillons sont déformés jusqu'à 30 % sans contrôle sur la contrainte.



Figure I- 39. *Oligo[(L-lactide)-ran glycolide]diméthacrylate*

La contrainte générée durant le cycle de mémoire de forme lorsque le matériau est refroidi à très basse température peut provoquer des ruptures de liaisons irréversibles au sein du matériau. Cet affaiblissement du réseau est d'ailleurs mis en évidence par la diminution de la contrainte lors de la fixation de la forme au fil des cycles pour une même température. Étant donné que le taux de recouvrance détermine le degré de déformation réversible du système, ces déformations irréversibles mènent à des taux de recouvrance faibles. Ainsi, pour obtenir des propriétés optimales de mémoire de forme, une température appropriée de refroidissement, juste en-dessous de la T_g afin que les chaînes soient immobiles pour fixer la forme temporaire, mais suffisamment haute pour limiter ces ruptures, a été choisie. Pour une déformation à 80 °C et une température de refroidissement de 40 °C, un taux de fixité proche de 94 % est obtenu ainsi qu'un taux de recouvrance de 97 %.

Afin de pallier à ces ruptures irréversibles liées à une augmentation de la contrainte au sein du matériau lors de la fixation de la forme, des tests contrôlés par la contrainte peuvent être réalisés à la place des tests contrôlés par la déformation. Ainsi, tout au long du test, la contrainte reste constante dans le matériau, limitant ainsi des dommages irréversibles au sein du matériau quelle que soit la température de fixation de la forme temporaire (**Tableau I- 4**).

Tableau I- 4. Taux de fixité et de recouvrance en fonction de la procédure de mémoire de forme et de la température de fixation de la forme temporaire ⁶⁰

--

Quelle que soit la nature de la réticulation qui assure le maintien de la forme permanente et celle de la transition réversible qui permet une fixation d'une forme temporaire, c'est la variation des paramètres structuraux de l'architecture des matériaux qui permet l'adaptation des propriétés des polymères à mémoire de forme. Cette technique permet par ailleurs de limiter les phénomènes de fatigue lors de réticulations physiques liés à une perte de cristallinité ou à un désenchevêtrement des chaînes au fil des cycles thermo-mécaniques n'assurant ainsi plus un bon maintien de la forme initiale. De plus, les propriétés de mémoire de forme des matériaux peuvent être directement liées aux cycles qu'ils subissent. Selon le mode de sollicitation ou bien de la déformation maximale appliquée, des propriétés différentes peuvent être obtenues. La **Figure I- 40** présente les gammes de températures d'intérêt dans la propriété de mémoire de forme pour les systèmes précédemment décrits et montre ainsi la grande gamme d'utilisation de ces polymères pour diverses applications potentielles.

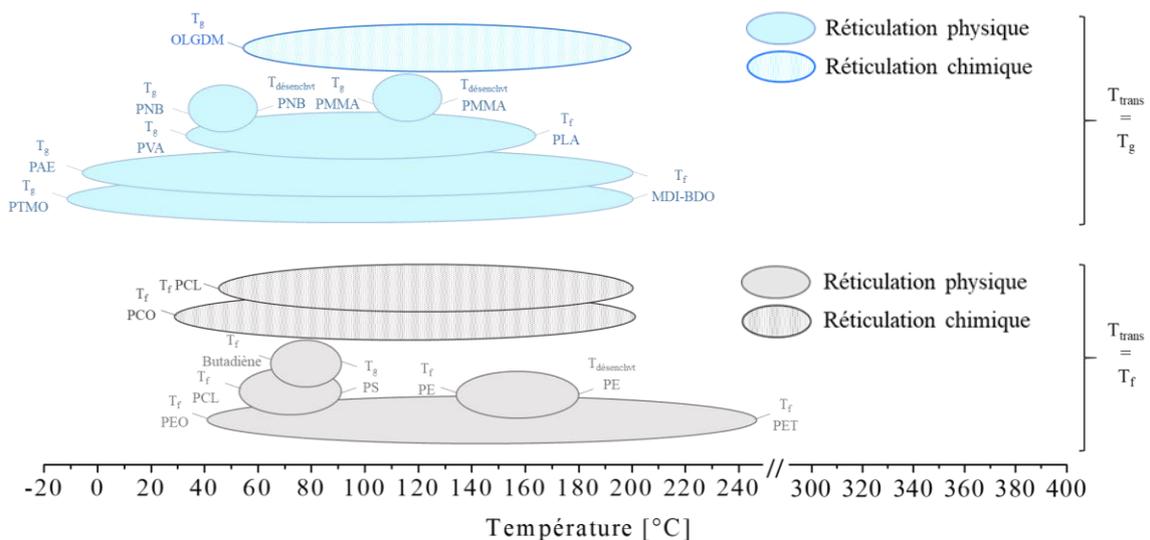


Figure I- 40. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme de différents systèmes réticulés chimiquement ou physiquement

4. EFFET MEMOIRE CONTROLE PAR UNE RETICULATION DYNAMIQUE

Ces dernières années, de nouveaux systèmes à mémoire de forme thermo-stimulés qui mettent en jeu des interactions dynamiques réversibles, covalentes ou non, comme nœuds de réticulation, ont été développés dans le but d'obtenir des propriétés supplémentaires telles que des propriétés d'auto-réparation ou de thermoformage. Alors que les transitions vitreuses et cristallines sont généralement utilisées pour activer/désactiver le mécanisme de mobilité moléculaire, d'autres interactions moléculaires réversibles sont également utilisées dans certains cas comme température de transition afin d'obtenir la propriété de mémoire de forme.^{61, 62}

4. 1. Interactions non covalentes dynamiques

Les interactions non covalentes dynamiques, peuvent être utilisées comme domaines d'échanges ou points de réticulation dans l'élaboration de polymères à mémoire de forme. Les interactions de type liaisons hydrogènes, ioniques, métal-ligands, π - π stacking ou encore les échanges hôtes-invités se retrouvent dans plusieurs systèmes décrits dans la littérature (*Figure I- 41*).

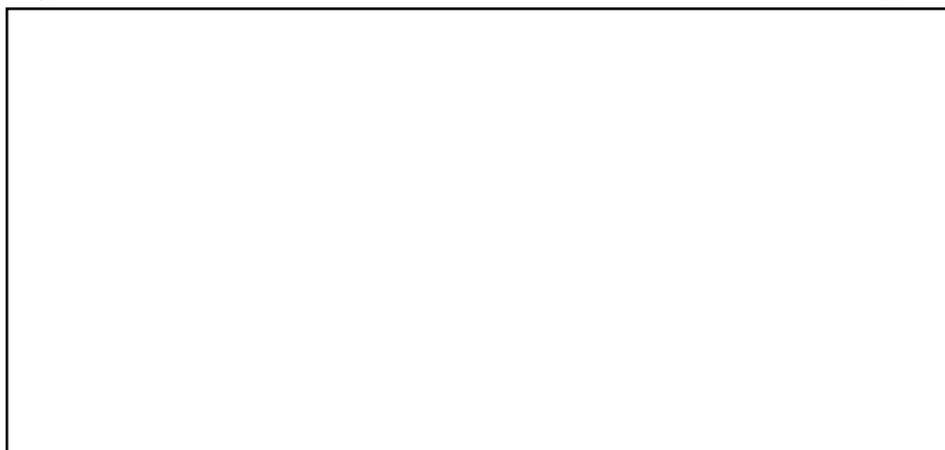


Figure I- 41. Schématisation d'un phénomène de mémoire de forme en présence d'interactions non covalentes dynamiques⁶¹

Un cycle de mémoire de forme pour les systèmes contrôlés par des échanges dynamiques, pour lesquels les groupements supramoléculaires constituent le domaine d'échanges, est décrit en *Figure I- 42*. Lorsque le polymère est chauffé au-dessus de la température d'échanges des

groupes réversibles, ils se trouvent dans un état dissocié et le comportement mécanique du matériau est uniquement dicté par la présence de points de réticulation irréversibles.

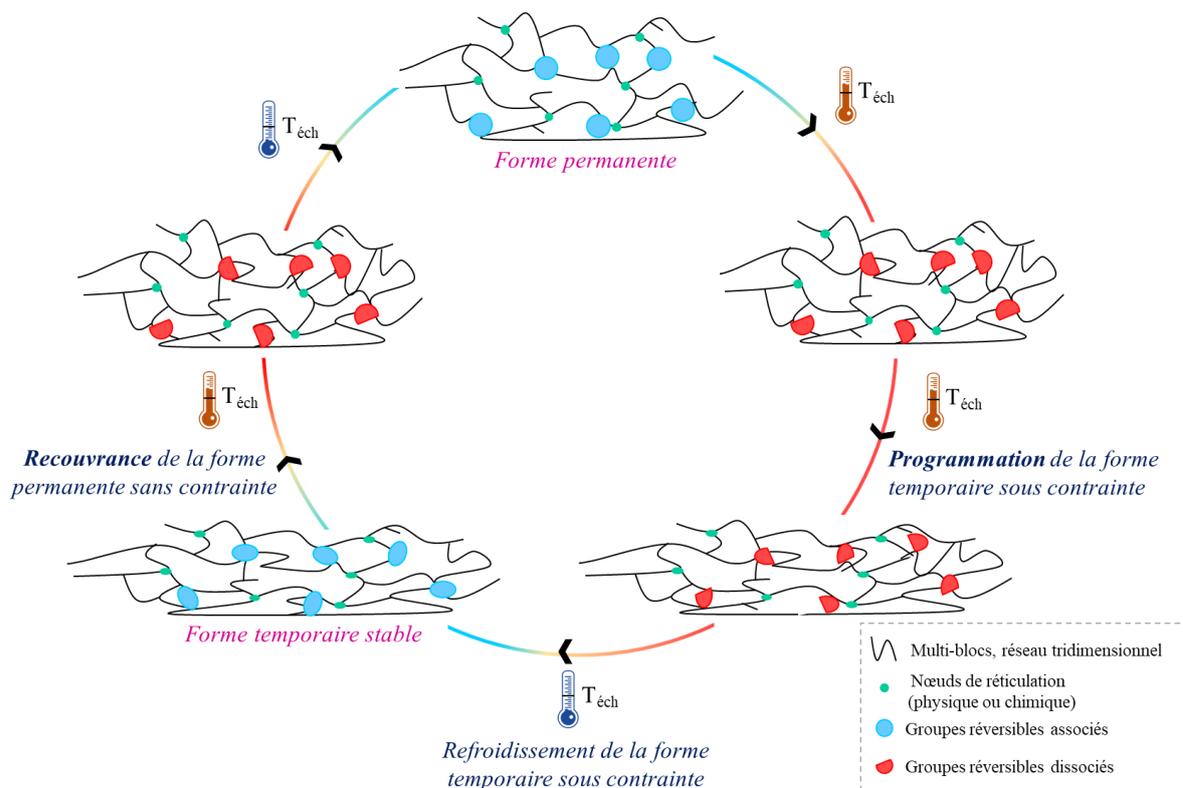


Figure I- 42. Cycle de mémoire de forme d'un polymère en présence de liaisons réversibles dynamiques dans le cas où $T_{trans} = T_{éch}$

Le polymère peut alors être déformé sous contrainte puis refroidi sous la température d'échanges, toujours sous contrainte. Les groupes réversibles se ré-associent alors afin de stabiliser la forme temporaire. Par chauffage du polymère au-dessus de la température d'échanges, induisant alors une nouvelle dissociation-association des groupes réversibles, la forme initiale est retrouvée.

4. 1. 1. Liaisons hydrogènes comme domaines d'échanges ou nœuds de réticulation

Les liaisons hydrogènes dynamiques possèdent des énergies de liaison relativement faibles (entre 20 et 40 kJ.mol⁻¹) permettant ainsi qu'elles se rompent et se reforment par modification de la température.

Lewis *et al.*^{63,64} ont élaboré un polymère réticulé par irradiation UV aux propriétés de mémoire de forme à partir d'un acrylate de butyle et d'ureidopyrimidinone (UPy) en présence d'un agent réticulant trifonctionnel covalent (**Figure I- 43 – a**). La température de dissociation

des liaisons hydrogènes T_H détermine la température de transition à partir de laquelle l'effet de mémoire de forme est déclenché (**Figure I- 43 – b**).

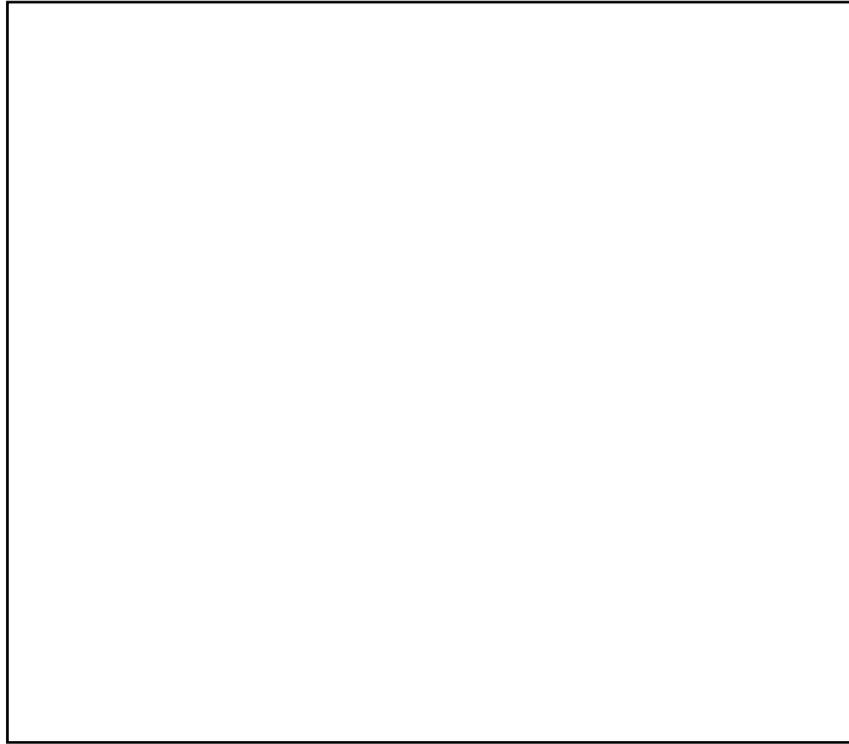


Figure I- 43. (a) Polymère réticulé en présence de groupes pendants ureidopyrimidinones (b) Réaction d'association et de dissociation de l'ureidopyrimidinone à T_H

Lors du cycle thermo-mécanique, le matériau est déformé à $T > T_H = 66$ °C et refroidi à 5 °C, afin de fixer la forme temporaire *via* la formation des liaisons hydrogènes. Des taux de fixité et de recouvrance respectifs proches de 90 % et 100 % sont obtenus (**Figure I- 44**). Afin de mettre en évidence le fait que les interactions hydrogènes contribuent à l'effet de mémoire de forme, ils ont élaboré le même système en l'absence des groupes UPy et aucune propriété de mémoire de forme n'est observée.



Figure I- 44. Evolution des taux de fixité et de recouvrance en fonction du temps issue des cycles thermo-mécaniques⁶⁴

Les liaisons hydrogènes peuvent également permettre d'assurer le rôle de réticulation du réseau permanent *via* la dimérisation des groupements UPy.⁶⁵ Ce système dynamique est obtenu en présence de poly(oxyde de tétraméthylène) téléchélique (PTMEG), d'une étoile à 4 branches de polycaprolactone (PCL) et d'UPy (**Figure I- 45** ; **Figure I- 46 – a**).

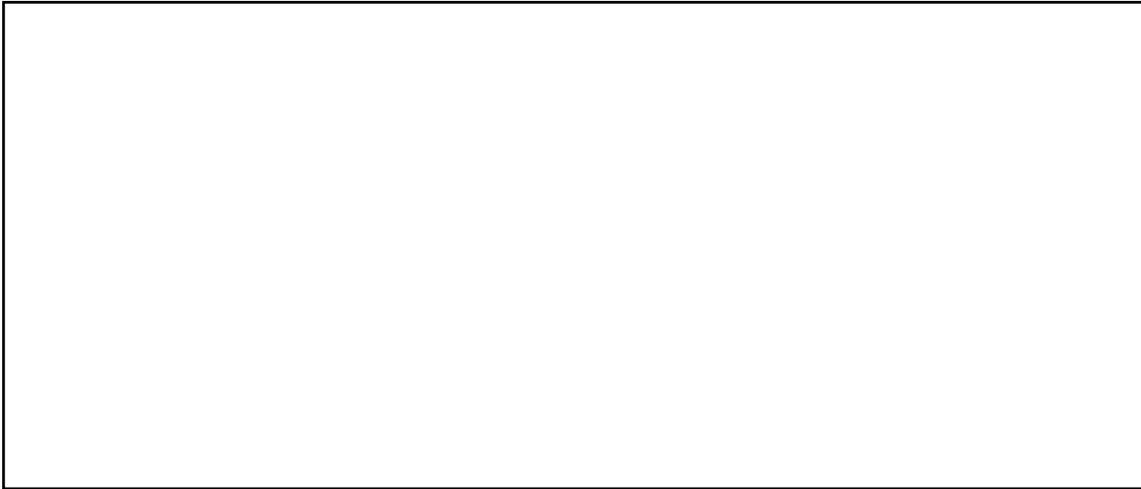


Figure I- 45. (a) PCL-UPy (b) PTMEG-UPy

Trois transitions thermiques, qui correspondent à la fusion du PTMEG de 24,6 °C, de la PCL de 46,6 °C et à l'aggrégation des dimères UPy, sont obtenues. Cela permet au matériau de montrer des propriétés de triple mémoire de forme (**Figure I- 46 – b**). Ce sont en effet les domaines semi-cristallins du PTMEG et de la PCL, par les différentes températures de fusion, qui permettent de fixer plusieurs formes temporaires en jouant le rôle de domaines d'échanges.



Figure I- 46. a) Représentation schématique du réseau PCL-PTMEG en présence d'UPy⁶⁵
b) Propriétés de triple mémoire de forme⁶⁵

Des taux de fixité entre 95,6 % et 98,9 % sont obtenus lors de la fixation de la forme B pour un taux de PCL compris entre 20 % et 80 % et de 87,9 % et 91,8 % pour la fixation de la forme C. Globalement, des meilleurs taux de recouvrance sont obtenus pour la forme B que pour la forme A. Ceci est attribué au fait que lors de la recouvrance de la forme B, les segments PCL et la dimérisation des groupements UPy agissent comme points de réticulation, tandis que pour la recouvrance de la forme A, c'est uniquement la réticulation chimique qui permet de limiter le mouvement des chaînes. Avec l'augmentation du taux de PCL dans le système, de meilleurs taux de recouvrance sont obtenus. En effet, en sa présence la densité de réticulation augmente du fait des 4 « bras » de la PCL et ainsi un taux de recouvrance de la forme C à A de 62,3 % est obtenu pour une composition avec 20 % de PCL en masse contre un taux de 75 % pour 80 % de PCL.

La présence de réseau de liaisons hydrogènes apporte une propriété supplémentaire au matériau et lui offre l'aptitude de se réparer sous l'action de la chaleur. Ces propriétés de réparation thermo-stimulée ont été évaluées. À l'aide d'une lame de rasoir, les échantillons ont été coupés puis placés à l'étuve 48 h à 40 °C. Lors du processus d'endommagement-réparation, c'est la dissociation et la ré-association des liaisons hydrogènes qui va permettre aux matériaux de se réparer (*Figure I- 47 – b*).



Figure I- 47. Cliché microscopique d'un échantillon PCL-PTMEG (a) avant traitement ; (b) après traitement à 40 °C pendant 2 h⁶⁵

4. 1. 2. Interactions π - π comme réticulation dynamique

Wang *et al.*⁶⁶ ont synthétisé des polyimides aromatiques à partir de 4-4'-oxydianiline (ODA), de 3,4'-oxydianiline (3,4 ODA), de 4,4'-oxydiphthalique dianhydride (ODPA) et de 3,3', 4,4'-biphenyl-tétracarboxylique (BPDA), de structures différentes basées sur des interactions π - π (interactions aromatiques) (*Figure I- 48*).



Figure I- 48. *Monomères de polyimides aromatiques*

Les interactions π - π constituent la réticulation physique du réseau tandis que les domaines d'échanges sont composés de chaînes amorphes avec des T_g supérieures à 250 °C. Ainsi, c'est à haute température que ces systèmes montrent des taux de fixité supérieurs à 97 %. Cependant, seul le système ODA-BPDA montre un taux de recouvrance supérieur à 90 % (**Figure I- 49**). Par caractérisation dans le domaine UV-visible, ce système montre un décalage plus important de la longueur d'onde d'absorption maximale vers les hautes longueurs d'onde que pour les autres polymères. Or ce décalage est attribué à une augmentation des interactions π - π au sein du matériau, ici favorisée par la conformation des chaînes, qui facilite ces interactions. Ainsi, pour le système ODA-BPDA, qui montre un nombre d'interactions π - π plus important et donc de points de réticulation supplémentaire par rapport aux autres systèmes, une meilleure recouvrance de la forme initiale est naturellement obtenue.



Figure I- 49. *Systèmes polyimides à mémoire de forme*

Une augmentation du taux de recouvrance au fil des cycles de mémoire de forme pour les systèmes ODA-BPDA, 34ODA-ODPA et 34ODA-BPDA est attribuée à un décalage, comme il l'a été décrit pour le système ODA-BPDA, de la longueur d'onde d'absorption maximale vers les hautes longueurs d'ondes (**Figure I- 50 – a**). Cette évolution est allouée à un accroissement des interactions π - π au sein des matériaux qui survient lors d'un rapprochement des chaînes de polyimide durant les cycles thermo-mécaniques (**Figure I- 50 – b**).



Figure I- 50. (a) *Evolution du taux de recouvrance des différents systèmes polyimides*
 (b) *Evolution des conformations de chaînes lors d'un cycle de mémoire de forme*⁶⁶

4. 1. 3. Liaisons ioniques comme réticulation dynamique

Les liaisons ioniques interviennent également dans des systèmes polymères à mémoire de forme. Les polymères comportant des concentrations modestes de groupements ioniques au sein de chaînes hydrophobes sont appelés ionomères. Généralement, les groupements ioniques (les plus communs sont les sulfonates et les carboxylates et dans une moindre mesure les phosphites et phosphonates, dont le taux varie de 1 à 15 %) sont distribués de manière aléatoire le long de la chaîne polymère. Le lien entre les chaînes peut se développer au travers de cations bivalents (Ca^{2+} , Zn^{2+} ...) et la multiplication de ces interactions conduit à un réseau ionique très cohésif. Ces entités ionisées ont en effet tendance à se séparer de la masse non polaire du polymère et à s'agréger pour former des nœuds appelés « clusters ». Les interactions ioniques sont des interactions fortes et peuvent conduire à des modifications significatives des propriétés mécaniques. Déjà décrits comme matériaux auto-réparants,⁶⁷ l'agrégation des groupes ioniques s'inscrit également dans les stratégies de développement de polymère à mémoire de forme.

Un exemple de ionomère à montrer des propriétés de mémoire de forme est le poly(éthylène-co-acide méthacrylique) (PEMA), un polymère semi-cristallin avec une large gamme de fusion.⁶⁸ La micro-structure schématique du PEMA ionomère est décrite sur la **Figure I- 51** et montre la présence de trois phases distinctes : une première phase amorphe des chaînes de polyéthylène et de poly(acide méthacrylique), une seconde : phase cristalline du polyéthylène impliquée dans la stabilisation d'une forme temporaire lors du processus de mémoire de forme et les « clusters » ioniques responsables de l'association intermoléculaire des groupes carboxylates en présence de contre-ions de zinc. En l'absence de réticulation

chimique, ce sont ces « clusters » qui permettent d’assurer le rôle de réticulation physique et donc de maintenir le réseau permanent jusqu’à une température de 150 °C.



Figure I- 51. Microstructure schématique du ionomère poly(éthylène-co-acide méthacrylique)⁶⁸

Ce système montre des propriétés de mémoire de forme avec des taux de fixité et de recouvrance de 99 % et 72 % lors d’un premier cycle de mémoire de forme puis des taux de recouvrance de 88 % lors des cycles suivants. Cette différence peut être attribuée à l’histoire thermique du matériau lors du processus et à la présence de contraintes résiduelles.

Le recours aux ionomères formés d’ions sulfonates semble être une bonne alternative pour obtenir des meilleurs taux de recouvrance par l’association de paires d’ions plus fortes que dans le cas de groupes présentant des ions carboxylates tel qu’il l’a été présenté précédemment. Un exemple de ce type de système est le Nafion[®], polymère commercial également appelé ionomère acide perfluorosulfonique (**Figure I- 52**).⁶⁹

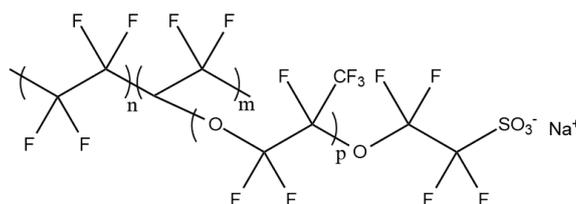


Figure I- 52. Poly(acide perfluorosulfonique) ou Nafion[®]

Les associations de paires d’ions étant très stables en température (jusqu’à 240 °C), cette résistance est mise à profit afin de définir et maintenir une forme permanente du réseau jusqu’à 240 °C. Ce système a également la particularité de posséder une très large gamme de transition vitreuse impliquée dans la stabilisation de la forme temporaire, allant de 55 °C à 130 °C et donc de montrer de très bonnes propriétés de mémoire de forme avec des taux de fixité et de recouvrance proches de 100 % pour un cycle de mémoire de forme aussi bien réalisé à 60 °C qu’à 140 °C (**Figure I- 53**).

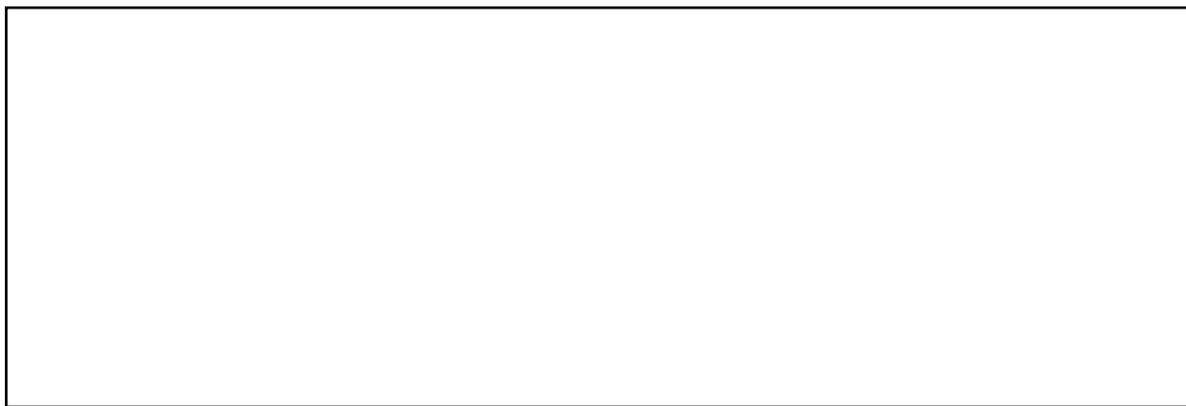


Figure I- 53. Cycles thermo-mécaniques réalisés à (a) 60 °C (b) à 140 °C sur le Nafion®⁶⁹

Cette très large transition thermique réversible offre de plus la capacité d’obtenir des matériaux capables de mémoriser plusieurs formes temporaires stables. Cet aspect sera détaillé dans le *Chapitre 2*.

4. 1. 4. Interactions métal-ligands comme réticulation dynamique

Basées sur la formation de complexes par chimie de coordination, les interactions métal-ligands permettent, en fonction des applications visées, d’adapter l’énergie de la force de liaison en fonction de la nature du ligand organique et du cation métallique impliqués. La chimie de coordination se centre essentiellement autour des métaux de transition, acides de Lewis. À l’échelle moléculaire, c’est-à-dire pour des molécules définies, le cation métallique M^{n+} est entouré de ligands, bases de Lewis, soit chargés négativement soit neutres, mais porteurs d’au moins une paire d’électrons libres. Lorsqu’ils sont organiques, les ligands se lient de façon monodentate ou polydentate par leurs hétéroatomes (O, S, N, P) et/ou leur carbone sous forme de carbanion. Les interactions métal-ligands sont des interactions réversibles pouvant être mises à profit dans des processus dynamiques.

Wang *et al.*⁷⁰ ont élaboré un polymère métallo-supramoléculaire à mémoire de forme avec des propriétés supplémentaires de réparation. À partir d’un poly(acrylate de butyle – méthacrylate de méthyle) (poly(BA-MMA)) réticulé par un complexe Zn-Mebip, le matériau obtenu possède plusieurs transitions thermiques distinctes impliquées dans le phénomène de mémoire de forme (**Figure I- 54**). Tandis que les deux transitions vitreuses de chaque polymère représentent les deux domaines d’échanges, la température de décomplexation de Zn-MeBip étant bien supérieure (comprise entre 95 °C et 160 °C), elle permet au complexe d’assurer le maintien du réseau permanent.

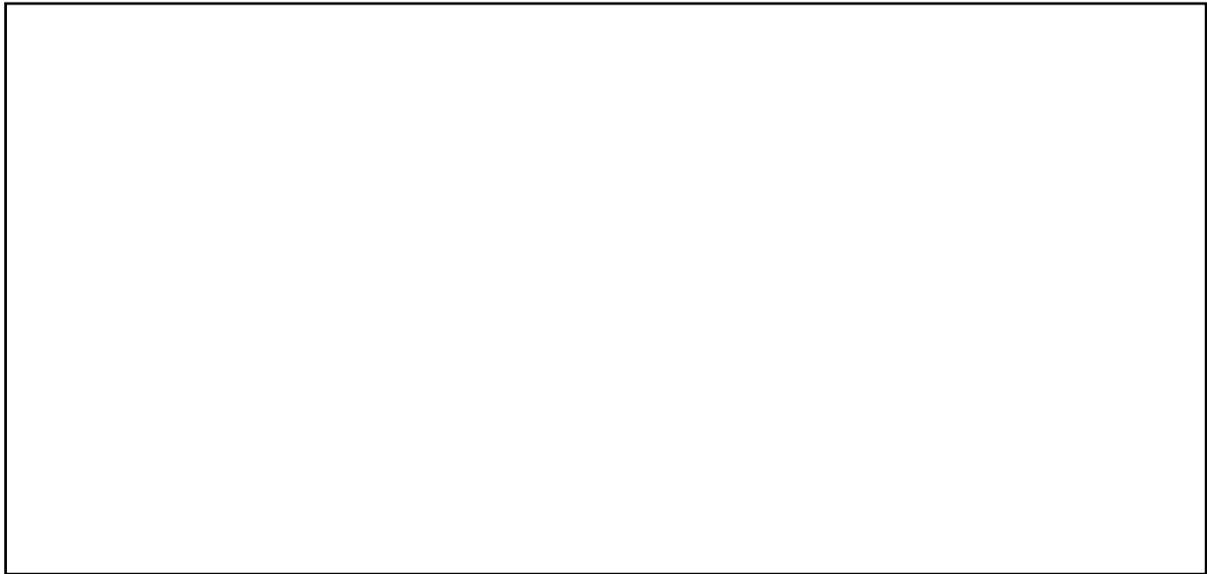


Figure I- 54. Schématisation d'un copolymère poly(BA-MMA) réticulé par un complexe Zn-MeBip⁷⁰

Afin d'étudier les propriétés de réparation du matériau, celui-ci a subi un endommagement avec une grande déformation. Le chauffage au-dessus des T_g des deux domaines d'échanges a permis au matériau, par recouvrance de sa forme initiale, de favoriser le contact entre les deux parties endommagées. De plus, par une élévation de la température au-dessus de celle de la décomplexation du complexe Zn-MeBip, le matériau est capable de se réparer (**Figure I- 55**). De tels systèmes sont appelés des « SMASH » : « shape memory assisted self -healing ».



Figure I- 55. Processus d'auto-réparation assisté par mémoire de forme⁷⁰

Ces différents exemples montrent que la présence des interactions non covalentes dynamiques, qui assurent le rôle de nœuds de réticulation ou de domaines d'échanges, permet l'obtention de bonnes propriétés de mémoire de forme (**Figure I- 56**). En plus de la propriété recherchée, ces interactions permettent d'obtenir des propriétés de réparation, pouvant même dans certains cas être assistées par le phénomène de mémoire de forme.

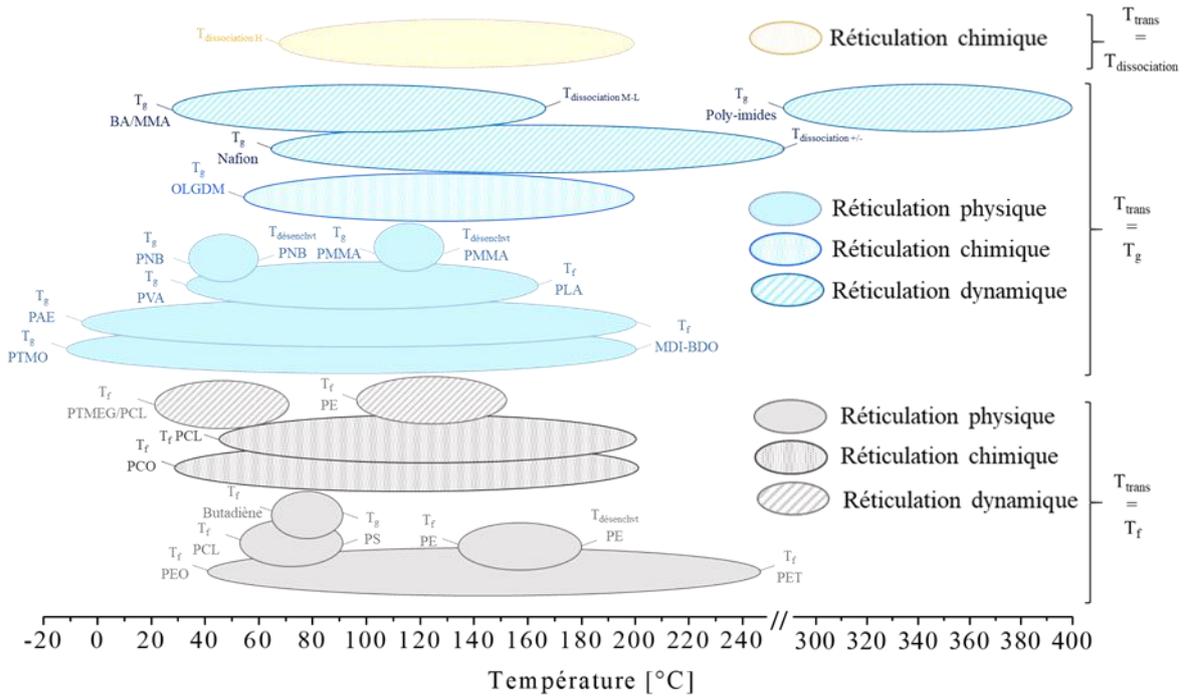


Figure I- 56. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes réticulés chimiquement, physiquement ou dynamiquement

4. 2. Interactions covalentes dynamiques

Comme il l'a été montré dans ce chapitre, les polymères à mémoire de forme thermo-stimulés sont issus de la combinaison d'une réticulation physique ou chimique avec une transition thermique réversible. Lorsque cette réticulation est chimique, des thermodurcissables aux propriétés de mémoire de forme sont obtenus mais il subsiste l'impossibilité de les remettre en forme et donc de les recycler. Au contraire, les thermoplastiques à mémoire de forme issus d'une réticulation physique vont aisément être remis en forme mais peuvent présenter des phénomènes de fatigue. Afin de mettre à profit à la fois les propriétés des thermodurcissables et celles de remise en forme des thermoplastiques, une nouvelle classe de PMFs a été créée, basée sur le concept de « *réseaux covalents dynamiques* ». ^{62,71}

Dans la littérature, deux types de matériaux réticulés de façon dynamique se distinguent : les matériaux où l'échange de liaison se fait *via* un mécanisme dissociatif et ceux pour lesquels le mécanisme est associatif (**Figure I- 57**). ^{71, 72, 73, 74}

Dans le cas d'un mécanisme dissociatif, la réorganisation réversible du réseau se fait par rupture et reformation des liaisons. Du fait du nombre de liaisons non constant durant l'échange de liaisons, une chute drastique de la viscosité est observée (**Figure I- 57 – a**). Dans le cas d'un mécanisme associatif, une réorganisation topologique du réseau se produit en gardant le nombre de liaisons constant et donc une densité de réticulation constante tout au long de l'échange. En effet, c'est seulement une fois qu'une nouvelle liaison est créée que les liaisons se rompent (**Figure I- 57 – b**). Ainsi, une chute moins importante de la viscosité est obtenue et aucun moule n'est nécessaire pour réparer le matériau ou encore le remettre en forme. Ces matériaux basés sur le concept des *vitrimeres*⁷⁴ sont appelés « *polymères à mémoire de forme thermo-adaptables* ». ^{71,72}

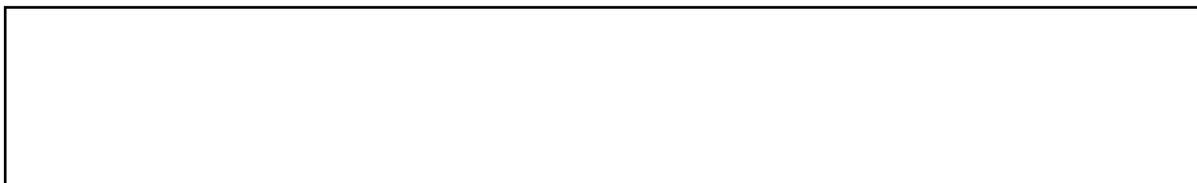


Figure I- 57. Schématisation des mécanismes d'échanges de liaisons (a) dissociatif (b) associatif⁷⁴

4. 2. 1. Réseaux dynamiques basés sur un mécanisme dissociatif

Les liaisons covalentes dynamiques possèdent des forces de liaisons plus importantes que les liaisons supramoléculaires, permettant ainsi l'élaboration de matériaux avec des propriétés dynamiques plus robustes en termes de propriétés thermiques et mécaniques. Bien que ces matériaux soient réticulés chimiquement de façon covalente, ils se comportent comme des thermoplastiques, c'est-à-dire qu'il est possible de les remettre en forme, et ainsi modifier la forme permanente des systèmes par élévation de température, moyennant d'être dans un moule. Les réactions issues de tels mécanismes sont généralement des réactions d'échanges de type Diels Alder.⁷⁵

♦ Réaction de Diels Alder

La réaction de Diels Alder⁷⁶ consiste en une réaction thermiquement réversible entre un diène et un diénophile (**Figure I- 58**). En effet, la formation du cycle permet la création de points de réticulation covalents qui peuvent être rompus puis reformés par élévation de température. La réversibilité de ces liaisons covalentes a été mise à profit dans de nombreux systèmes polymères dans le but d'obtenir des propriétés de réparation.^{75,77,78}

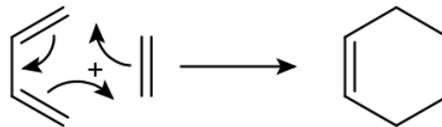


Figure I- 58. Réaction de Diels Alder entre un diène et un diénophile

Rivero *et al.*⁷⁹ ont synthétisé un « **SMASH** » thermodurcissable PCL-poly(uréthane) en présence d'unités Diels-Alder de type furane-maléimide qui assure en plus du polyuréthane, un rôle de réticulation thermo-réversible (**Figure I- 59**). Lorsque le matériau subit une fissure, la propriété de mémoire de forme du matériau est mise à profit pour « exercer une pression » sur la zone de fracture afin de rapprocher les unités furane et maléimide, par chauffage à 50 °C (au-dessus de la température de fusion de la PCL). Et c'est à cette même température que les liaisons covalentes peuvent se reformer *via* la réaction de Diels Alder.

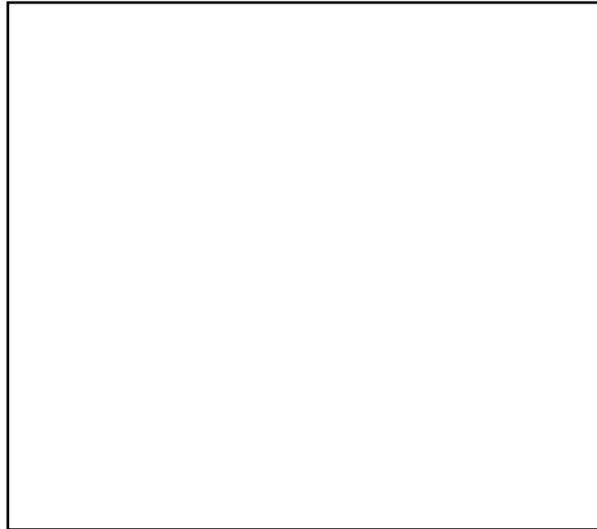


Figure I- 59. Schématisation de la réaction de réparation par réaction de Diels-Alder assistée par l'effet de mémoire de forme⁷⁹

4. 2. 2. Réseaux dynamiques basés sur un mécanisme associatif : polymères à mémoire de forme thermo-adaptables

Basés sur le concept des vitrimères, les **polymères à mémoire de forme thermo-adaptables** ne nécessitent pas l'utilisation de moules pour modifier leur forme permanente.

Les vitrimères constituent une classe de matériaux entre les thermoplastiques et les thermodurcissables. Insolubles et malléables à haute température, ces matériaux possèdent un réseau chimique permanent qu'il est possible de modifier grâce à des réactions d'échanges qui participent à une réorganisation du réseau. Les réactions généralement impliquées dans la réorganisation topologique sont des réactions de transestérification^{80, 81}, de transamination⁸², de métathèse des oléfines⁸³ ou encore des réactions de transalkylation⁸⁴.

À haute température, ces systèmes ont la capacité de se comporter comme des liquides viscoélastiques, ce qui leur confère des propriétés de réparation, de thermoformage ou de recyclabilité. Alors que les thermoplastiques montrent une diminution importante de la viscosité avec la température, les vitrimères montrent, tout comme le verre, une évolution linéaire de leur viscosité suivant une loi d'Arrhénius (**Figure I- 60**).

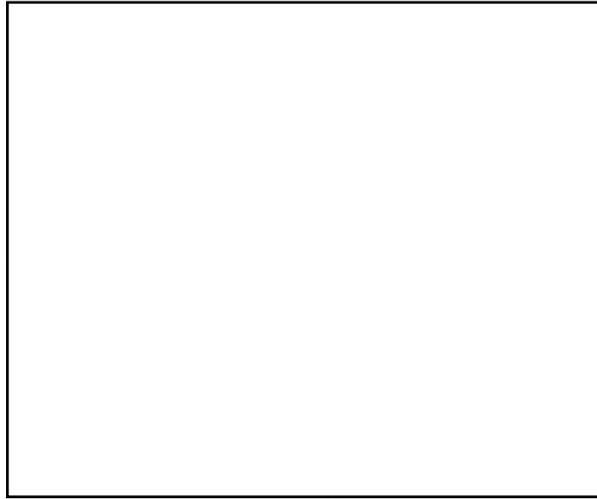


Figure I- 60. Diagramme d'Angell : évolution de la viscosité en fonction de l'inverse de la température⁸¹

Ces matériaux possèdent une température appelée T_v , température de fixation du réseau, atteinte à une viscosité de 10^{12} Pa.s,⁸¹ à partir de laquelle le système passe d'un état solide à un état liquide, induit par les réactions d'échanges. C'est sur ce point que les PMFs thermo-adaptables se distinguent des vitrimères, pour lesquels le réarrangement topologique peut se produire à l'état solide.

Les PMFs thermo-adaptables se différencient des PMFs thermoplastiques et thermodurcissables tant dans l'adaptabilité du réseau que dans la reconfiguration de la forme permanente. D'après Tao Xie, alors que la propriété de mémoire de forme est attribuée à une élasticité entropique, la présence de liaisons covalentes dynamiques dans ce type de système permet, à partir d'une température d'activation « **des échanges de liaisons** », une reprogrammation de la forme permanente du réseau à l'état solide, non associée à une modification entropique.⁷¹

La **Figure I- 61** décrit la combinaison de ces phénomènes au sein même d'un PMF. À gauche, le phénomène classique de mémoire de forme est décrit. Il se produit à partir d'une température supérieure à T_{trans} , mais inférieure à $T_{éch}$ des liaisons covalentes dynamiques, *via* une activation de la mobilité des chaînes. À cette température, les liaisons covalentes dynamiques assurent leur rôle de réticulation du système. À droite, lorsque le polymère est chauffé à une température supérieure à T_{trans} et $T_{éch}$, une activation du phénomène d'échanges de liaisons réversibles covalentes au sein du réseau se produit. C'est alors sous l'effet d'une contrainte qu'un réarrangement des liaisons covalentes dynamiques du réseau est généré, conduisant à une nouvelle forme permanente. La déformation de la forme permanente n'étant pas associée à une modification entropique, la forme initiale n'est donc pas récupérable.^{72,85}

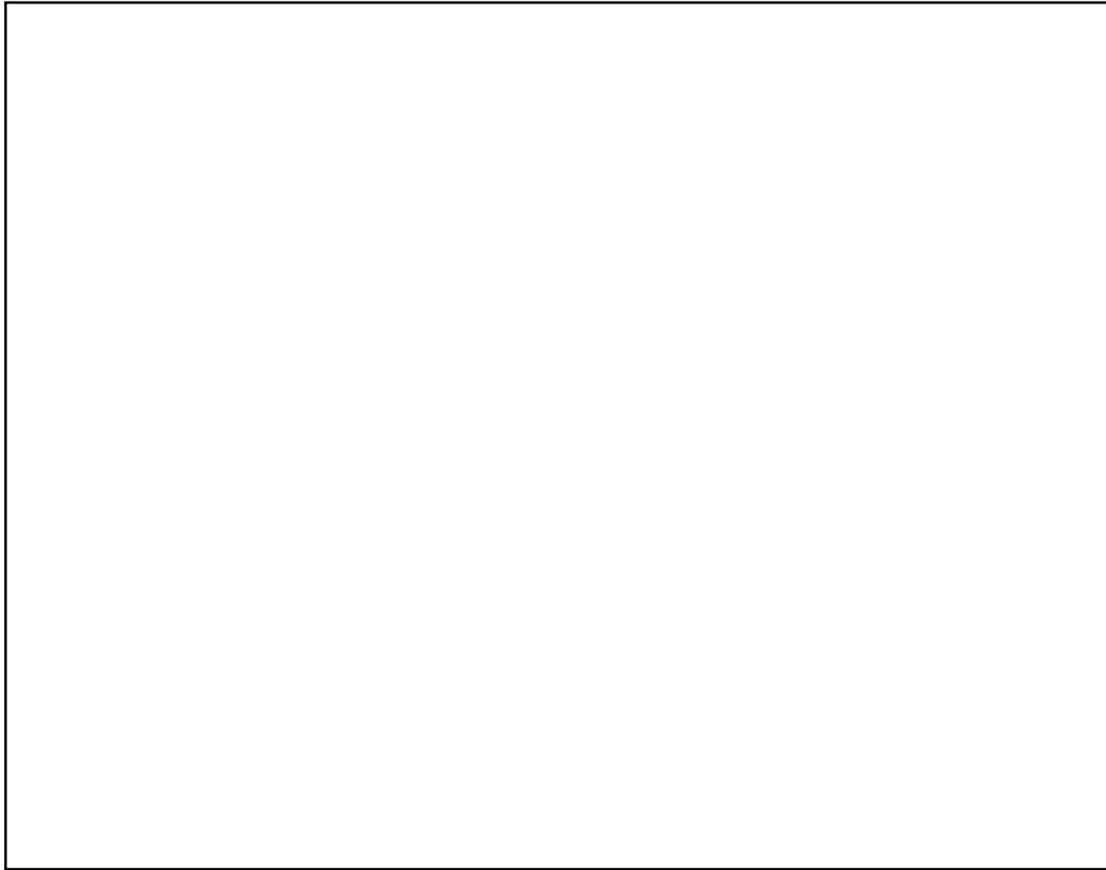


Figure I- 61. *Mécanisme de mémoire de forme (gauche) – mécanisme de réarrangement du réseau topologique résultant en un changement de la forme permanente (droite)*^{72, 85}

La difficulté principale de ce type de système réside dans l'obtention d'une température d'échanges suffisamment élevée pour ne pas altérer les propriétés de mémoire de forme. Lorsque ces deux phénomènes surgissent à des températures distinctes, leur combinaison au sein d'un même matériau permet l'obtention de propriétés supplémentaires telles que l'auto-réparation, la recyclabilité ou le thermoformage et permet ainsi la création de matériaux multifonctionnels.⁸⁶⁻⁸⁹

♦ **Réactions d'échanges par transcarbamoxylation**

Le premier exemple de ce type de PMF est composé d'un réseau poly(uréthane-urée) réticulé par un triol en présence d'un catalyseur d'étain. Au sein d'un tel réseau, l'échange des liaisons uréthanes *via* une réaction de transcarbamoxylation et l'échange de liaisons uréthanes encombrées peuvent se produire respectivement à 100 °C et à température ambiante (**Figure I- 62**).⁹⁰

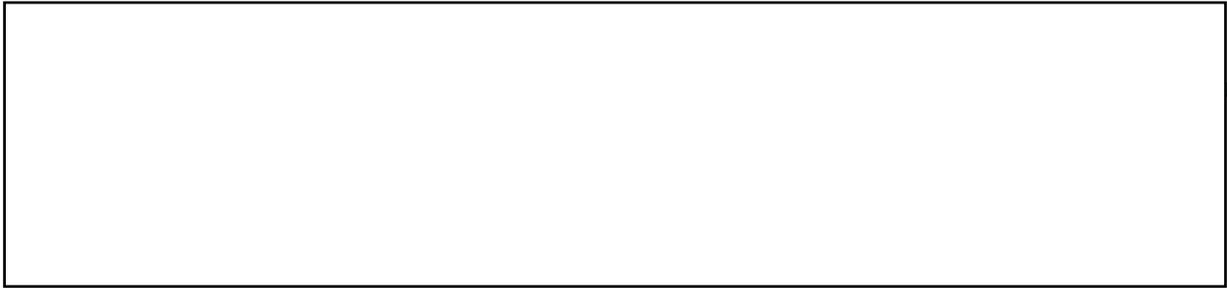


Figure I- 62. Réseau poly(uréthane-urée) – échange de liaison uréthanes ; échange de liaisons uréthanes encombrées⁹⁰

Dans un premier temps, Xie *et al.*⁹⁰ ont mis en évidence les propriétés de mémoire de forme de ce polymère. Avec une température de transition de 37 °C, correspondant à la température de fusion des cristallites, le matériau montre des taux de fixité et de recouvrance supérieurs à 95 % lors d'une déformation et d'une recouvrance effectuées à 50 °C. Une densité de réticulation suffisante étant nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés de mémoire de forme, ils ont tout d'abord étudié, par des expériences de relaxation de contrainte, l'évolution de la cinétique d'échanges de liaisons avec la réticulation. Bien que la cinétique diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation, elle demeure adaptable et permet d'obtenir un réarrangement à des températures qui n'altèrent pas le phénomène de mémoire de forme. En effet, un système présentant une densité de réticulation de 51,6 mol.m⁻³ est capable de relaxer totalement les contraintes par des réactions d'échanges à partir de 60 °C, moyennant un temps adapté (**Figure I- 63**). Sous l'effet d'une contrainte, le matériau a donc été déformé à 80 °C dans le but d'obtenir une nouvelle forme permanente. Par réactions d'échanges entre les groupes uréthanes encombrés, une réorganisation topologique du réseau se produit et un taux de maintien (qui correspond à la capacité du matériau à fixer sa nouvelle forme permanente) de 98 % est obtenu.



Figure I- 63. Expériences de relaxation à différentes températures⁹⁰

Afin de mettre en évidence la polyvalence de ce PMF, l'équipe de Xie a combiné les propriétés de recyclabilité, de réparation et de thermoformage (sans nécessité de moule) au sein d'un matériau à mémoire de forme (**Figure I- 64**).⁹⁰ Le matériau est tout d'abord coupé en petits morceaux puis remis en forme sous presse à compression à 80 °C. Inspiré du Tangram, les morceaux obtenus sont ensuite recollés mettant ainsi en évidence la capacité de réparation du matériau. La forme « permanente » est ensuite thermoformée afin d'obtenir une nouvelle forme permanente qui peut offrir des propriétés de mémoire de forme. La mise en commun de toutes ces propriétés dans un réseau à mémoire de forme permet ainsi l'élaboration d'un matériau multifonctionnel.



Figure I- 64. Mise à profit des propriétés de recyclabilité, de réparation et de thermoformage au sein d'un polymère à mémoire de forme⁹⁰

♦ **Réactions d'échanges de ponts disulfures**

Le second exemple présenté est constitué d'une résine époxy élaborée à partir d'isosorbide et réticulée de façon covalente par des groupements aromatiques avec des liaisons disulfures.⁹¹ Le but de cette étude est de déterminer si ces ponts disulfures peuvent s'échanger *via* des réactions d'échanges dynamiques entraînant ainsi une réorganisation topologique du réseau. Pour cela, Ma *et al.*⁹¹ ont aussi synthétisé un matériau témoin pour lequel la réticulation covalente est également assurée par des groupements aromatiques mais en absence de liaisons disulfures (**Figure I- 65**).

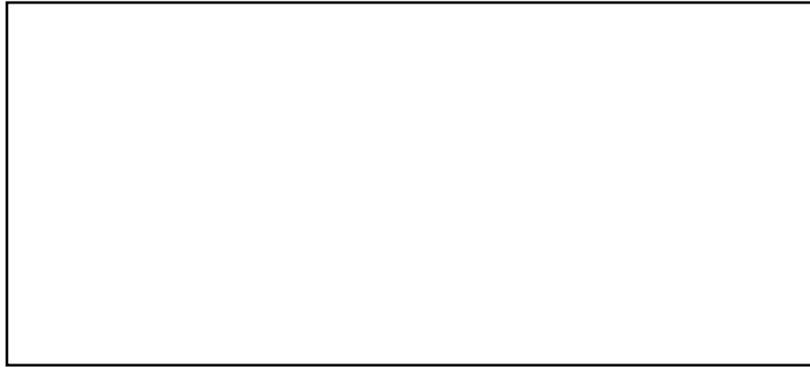


Figure I- 65. Réseau epoxy en présence et en absence de liaisons disulfures⁹¹

Avec une température de fusion de 40 °C comme température de transition, les deux systèmes présentent des propriétés de mémoire de forme. Pour les matériaux en présence de liaisons disulfures, les expériences de relaxation montrent une relaxation totale des contraintes à partir de 130 °C, contrairement au matériau réticulé en l'absence de ces liaisons. Ainsi, le réseau élaboré est capable, sous l'effet d'une contrainte, de se réorganiser *via* des réactions d'échanges dynamiques des liaisons disulfures, en absence de catalyseur.

Cette réorganisation leur a ainsi permis de remettre en forme le matériau à 200 °C sous presse à compression. Contrairement au matériau témoin qui ne relaxe pas les contraintes, le matériau en présence de liaisons disulfures montre une remise en forme homogène. Cependant, les tests réalisés en traction uniaxiale montrent que la recyclabilité altère grandement les propriétés mécaniques en termes de contrainte et de déformation à rupture (**Figure I- 66**).

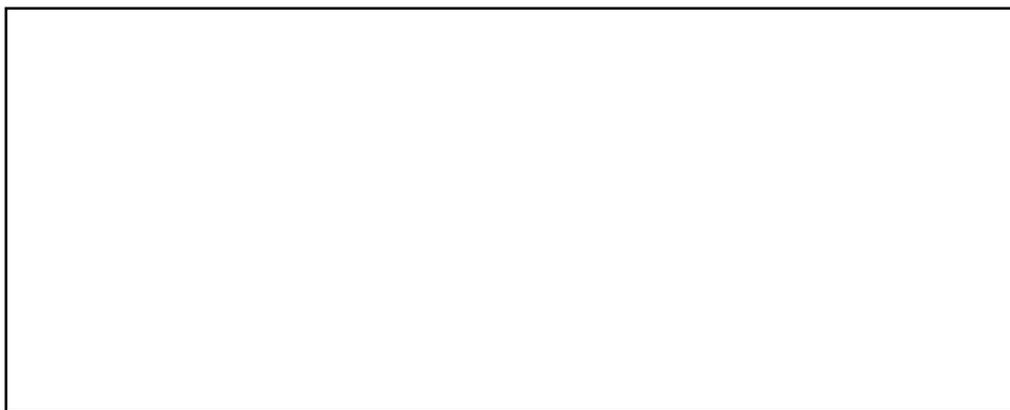


Figure I- 66. (a) Expérience de remise en forme effectuée à 200 °C (b) Influence de la recyclabilité sur les propriétés mécaniques⁹¹

En dernier lieu, Ma *et al.*⁹¹ ont de plus réalisé des expériences de thermoformage à 80 °C dans le but de changer la forme permanente du PMF, en imposant une contrainte en fonction du temps. Alors que le matériau témoin conserve un taux de recouvrance entre 90 % et 100 % en fonction du temps (diminution attribuée à une relaxation lente des contraintes), le matériau

en présence de liaisons dynamiques montre une absence de recouvrance totale de la forme permanente initiale au bout de 600 min. Tout comme l'exemple précédent, la réorganisation topologique du réseau, cette fois-ci dictée par une réaction d'échanges de liaisons disulfures, a permis l'obtention d'une nouvelle forme permanente pouvant être combinée à un phénomène de mémoire de forme (**Figure I- 67**).

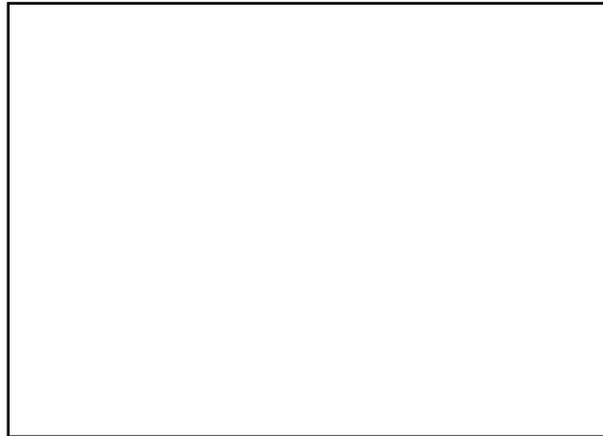


Figure I- 67. *Expérience de thermoformage à 80 °C : évolution du taux de recouvrance en fonction du temps à une contrainte fixe⁹¹*

Grâce à la présence d'une réticulation dynamique covalente, les **polymères à mémoire de forme thermo-adaptables** permettent d'obtenir des matériaux aux fonctions multiples. En effet, l'adaptabilité de la température d'échanges de liaisons permet d'obtenir au sein d'un même matériau une réorganisation topologique du réseau responsable d'une « reprogrammation » d'une nouvelle forme permanente n'altérant pas les propriétés de mémoire de forme. Ce réarrangement confère alors au matériau une grande polyvalence, lui conférant des propriétés de recyclabilité, de réparation ou encore de thermoformabilité.

CONCLUSION

Ce chapitre bibliographique présente un état de l'art non exhaustif des matériaux à mémoire de forme, mais permet de cibler sur des exemples significatifs les différentes stratégies décrites dans la littérature, afin de mettre en avant les paramètres essentiels à l'élaboration de systèmes polymères qui présentent la propriété attendue.

En marge de la large variété des systèmes en termes de nature chimique, il apparaît clairement qu'il est nécessaire de définir à la fois des domaines d'échanges afin de programmer et fixer une forme temporaire ainsi que des nœuds de réticulation, physiques ou chimiques, afin d'assurer la stabilité de la forme temporaire et la recouvrance de forme permanente. Dans le cas des polymères thermo-stimulés présentés, les domaines d'échanges, peuvent aussi bien faire intervenir des phases semi-cristallines que des domaines amorphes, impliquant alors respectivement des températures de fusion ou de transition vitreuse, transitions thermiques réversibles à partir de laquelle le phénomène de mémoire de forme est effectif.

De nombreuses stratégies basées sur des copolymères à blocs présentent l'effet mémoire lorsque que l'interaction entre les blocs est défavorable. La ségrégation de phase entre les blocs permet alors de distinguer les domaines d'échange des nœuds de réticulation. Les polymères semi-cristallins, qui peuvent être considérés comme des matériaux bi-phasiques dont l'une des phases est amorphe et l'autre constituée de cristallites rigides, permettent d'obtenir ces propriétés de mémoire de forme. Une recristallisation rapide des domaines d'échanges basés sur la fusion-recristallisation des cristallites conduisent à des taux de recouvrance élevés.

La forte production scientifique dans le domaine des polymères à mémoire de forme montre l'intérêt de ces systèmes pour diverses applications potentielles voire réelles qui sont de plus rendues possibles de par la large gamme de températures d'utilisation que ces systèmes présentent (**Figure I- 68**).

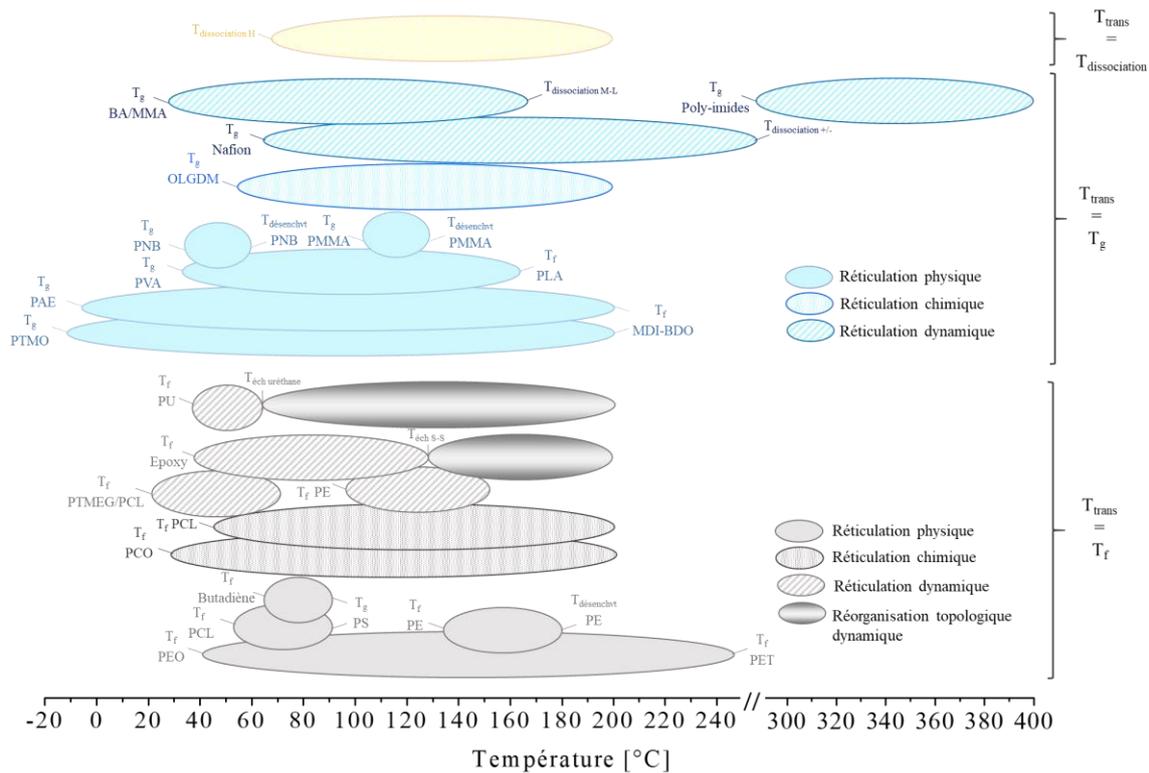


Figure I- 68. Schéma récapitulatif : gamme de températures du phénomène de mémoire de forme des différents systèmes réticulés chimiquement, physiquement ou dynamiquement

Plus récemment, à l’instar du développement de matériaux polymères qui présentent des propriétés d’auto-réparation ou de réparation thermo-stimulée, la présence de nœuds de réticulation dits dynamiques, qu’ils soient covalents ou non, a également montré son intérêt pour le développement de matériaux polymères à mémoire de forme adaptatifs dans le but d’obtenir des propriétés supplémentaires telles que des propriétés de réparation, de thermoformage ou de recyclabilité

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Otsuka, K.; Ren, X. *Intermetallics* **1999**, *7*, 511–528.
- (2) Lendlein, A.; Kelch, S. *Angew. Chemie* **2002**, *41*, 2034–2057.
- (3) Leng, J.; Lan, X.; Liu, Y.; Du, S. *Prog. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 1077–1135.
- (4) Wei, Z. G.; Sandström, R. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 3763–3783.
- (5) Jani, J. M.; Leary, M.; Subic, A.; Gibson, M. A. *Mater. Des.* **2014**, *56*, 1078–1113.
- (6) Duerig, T.; Pelton, A.; Stöckel, D. *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, *273–275*, 149–160.
- (7) Jordan L.; Vermaut P.; Prima P.; Portier R. *Actual. Chim.* **2013**, *372*, 119–120.
- (8) Hartl, D. J.; Lagoudas, D. C. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part G J. Aerosp. Eng.* **2007**, *221*, 535–552.
- (9) Sillion, B. *Actual. Chim.* **2002**, 182–188.
- (10) Gautrot, J. E.; Zhu, X. X. *Macromolecules* **2009**, *42*, 7324–7331.
- (11) Leng, J.; Lu, H.; Liu, Y.; Huang, W. M.; Du, S. *MRS Bull.* **2009**, *34*, 848–855.
- (12) Huang, W. *Mater. Des.* **2002**, *23*, 11–19.
- (13) Sun, L.; Huang, W. M.; Ding, Z.; Zhao, Y.; Wang, C. C.; Purnawali, H.; Tang, C. *Mater. Des.* **2012**, *33*, 577–640.
- (14) Guénin, G. *Tech. l'ingénieur* **1996**, 1–14.
- (15) Christian, J. W.; Olson, G. B.; Cohen, M. *Le J. Phys. IV* **1995**, *5*, 3–10.
- (16) Bokov, P.; Flaud, P. *Sang Thromb. Vaiss.* **2011**, *23*, 465–476.
- (17) Waksman, R.; Pakala, R. *Curr. Pharm. Des.* **2010**, *16*, 4041–4051.
- (18) Werner, M.; Micari, A.; Cioppa, A.; Vadalà, G.; Schmidt, A.; Sievert, H.; Rubino, P.; Angelini, A.; Scheinert, D.; Biamino, G. *JACC Cardiovasc. Interv.* **2014**, *7*, 305–312.
- (19) Tamai, H.; Igaki, K.; Kyo, E.; Kosuga, K. *Circulation* **2000**, *102*, 399–404.
- (20) Yakacki, C. M.; Shandas, R.; Lanning, C.; Rech, B.; Eckstein, A.; Gall, K. *Biomaterials* **2007**, *28*, 2255–2263.
- (21) Miura, F.; Mogi, M.; Ohura, Y.; Hamanaka, H. *Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.* **1986**, *90*, 1–10.
- (22) Burstone, C. J.; Qin, B.; Morton, J. Y. *Am. J. Orthod.* **1985**, *87*, 445–452.
- (23) Jung, Y. C.; Cho, J. W. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2010**, *21*, 2881–2886.
- (24) Özmen, N.; Çetin, N. S.; Tingaut, P.; Sèbe, G. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1617–1624.
- (25) Varela, J. C.; Velo, M.; Espinar, E.; Llamas, J. M.; Rùperez, E.; Manero, J. M.; Javier Gil, F. *Mater. Sci. Eng. C* **2014**, *42*, 1–6.
- (26) Liu, Y.-F.; Wu, J.; Zhang, J.; Wei, P. *J. Med. Biol. Eng.* **2017**, *37*, 666–674.
- (27) Liu, C.; Qin, H.; Mather, P. T. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1543–1558.

- (28) Xie, T.; Rousseau, I. A. *Polymer* **2009**, *50*, 1852–1856.
- (29) Hu, J.; Zhu, Y.; Huang, H.; Lu, J. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1720–1763.
- (30) Behl, M.; Lendlein, A. *Soft Matter* **2007**, *3*, 58–67.
- (31) Hu, J.; Chen, S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3346–3355.
- (32) Iqbal, D.; Samiullah, M. *Materials* **2013**, *6*, 116–142.
- (33) Lendlein, A.; Jiang, H.; Jünger, O.; Langer, R. *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
- (34) Han, X. J.; Dong, Z. Q.; Fan, M. M.; Liu, Y.; Li, J. H.; Wang, Y. F.; Yuan, Q. J.; Li, B. J.; Zhang, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1055–1060.
- (35) Chen, S.; Hu, J.; Yuen, C. wah; Chan, L. *Polymer* **2009**, *50*, 4424–4428.
- (36) Yuan, H.; Ge, Z.; Chen, S.; Chen, S.; Yang, H.; Zhuo, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 8838–8845.
- (37) Sperling, L. H. *Adv. Chem.* **1994**, *239*, 3–38.
- (38) Behl, M.; Lendlein, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–28.
- (39) Sakurai, K.; Shirakawa, Y.; Kashiwagi, T.; Takahashi, T. *Polymer* **1994**, *35*, 4238–4239.
- (40) Sakurai, K.; Tanaka, H.; Ogawa, N.; Takahashi, T. *J. Macromol. Sci.* **1997**, *36*, 703–716.
- (41) Zhang, H.; Wang, H.; Zhong, W.; Du, Q. *Polymer* **2009**, *50*, 1596–1601.
- (42) Wang, M.; Zhang, L. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 101–112.
- (43) Wang, M.; Luo, X.; Zhang, X.; Ma, D. *Polym. Adv. Technol.* **1997**, *8*, 136–139.
- (44) Luo, X.; Zhang, X.; Wang, M.; Ma, D.; Xu, M.; Li, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2433–2440.
- (45) Wang, M.; Luo, X.; Ma, D. *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 1–5.
- (46) Kaloshkin, S.; Maksimkin, A.; Kaloshkina, M.; Zadorozhnyy, M.; Churyukanova, M. *Mater. Res. Soc.* **2012**, *1403*, 91–97.
- (47) Maksimkin, A.; Kaloshkin, S.; Zadorozhnyy, M.; Tcherdyntsev, V. *J. Alloys Compd.* **2014**, *586*, 214–217.
- (48) Lin, J. R.; Chen, L. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1563–1574.
- (49) Lin, J. R.; Chen, L. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1575–1586.
- (50) Takahashi, T.; Hayashi, N.; Shunichi, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *60*, 1061–1069.
- (51) Oprea, S. *High Perform. Polym.* **2009**, *21*, 353–370.
- (52) Liu, C.; Mather, P. T. *Proc. 61st Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng.* **2003**, *2*, 1962–1966.
- (53) Mather, P. T.; Liu, C.; Campo, C. J. US 7,795,350 B2, 2010.
- (54) Sabzi, M.; Babaahmadi, M.; Rahnama, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 24061–24070.
- (55) Sakurai, K.; Takahashi, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1989**, *38*, 1191–1194.
- (56) Liu, C.; Chun, S. B.; Mather, P. T.; Zheng, L.; Haley, E. H.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9868–9874.
- (57) Lendlein, A.; Schmidt, A. M.; Langer, R. *PNAS* **2001**, *98*, 842–847.

- (58) Lendlein, A.; Neuenchwander, P.; Suter, U. W. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1067–1076.
- (59) Takao, A.; Fusae, M.; Yu, N. *J. Control. Release* **1994**, *32*, 87–96.
- (60) Choi, N.; Lendlein, A. *Soft Matter* **2007**, *3*, 901–909.
- (61) Jiang, Z.; Xiao, Y.; Kang, Y.; Pan, M.; Li, B.; Zhang, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 20276–20293.
- (62) Lewis, C. L.; Dell, E. M. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**, *54*, 1340–1364.
- (63) Li, J.; Viveros, J. A.; Wrue, M. H.; Anthamatten, M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2851–2855.
- (64) Lewis, C. L.; Stewart, K.; Anthamatten, M. *Macromolecules* **2014**, *47*, 729–740.
- (65) Wei, M.; Zhan, M.; Yu, D.; Xie, H.; He, M.; Yang, K.; Wang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 2585–2596.
- (66) Wang, Q.; Bai, Y.; Chen, Y.; Ju, J.; Zheng, F.; Wang, T. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 352–359.
- (67) Ghosh, S. K. *Self-healing Materials*; Wiley, Ed.; 2009.
- (68) Dolog, R.; Weiss, R. A. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7845–7852.
- (69) Xie, T. *Nature* **2010**, *464*, 267–270.
- (70) Wang, Z.; Fan, W.; Tong, R.; Lu, X.; Xia, H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 25486–25493.
- (71) Zou, W.; Dong, J.; Luo, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1–18.
- (72) Zhao, Q.; Zou, W.; Luo, Y.; Xie, T. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, 1–7.
- (73) Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7161–7173.
- (74) Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 30–38.
- (75) Williams, K. A.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W. *MRS Bull.* **2008**, *33*, 759–765.
- (76) Norton, J. A. *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 319–523.
- (77) Park, J. S.; Darlington, T.; Starr, A. F.; Takahashi, K.; Riendeau, J.; Thomas Hahn, H. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 2154–2159.
- (78) Peterson, A. M.; Jensen, R. E.; Palmese, G. R. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *71*, 586–592.
- (79) Rivero, G.; Nguyen, L. T.; Hillewaere, X. K. D.; Du Prez, F. E. *Macromolecules* **2018**, *47*, 2010–2018.
- (80) Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664–7667.
- (81) Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 789–792.
- (82) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2451–2457.
- (83) Lu, Y. X.; Tournilhac, F.; Leibler, L.; Guan, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8424–8427.
- (84) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6078–6083.

- (85) Zheng, N.; Fang, Z.; Zou, W.; Zhao, Q.; Xie, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 11421–11425.
- (86) Yan, P.; Zhao, W.; Jiang, L.; Wu, B.; Hu, K.; Yuan, Y.; Lei, J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 1–8.
- (87) Liu, T.; Hao, C.; Wang, L.; Li, Y.; Liu, W.; Xin, J.; Zhang, J. *Macromolecules* **2017**, *50*, 8588–8597.
- (88) Zhang, S.; Pan, L.; Xia, L.; Sun, Y.; Liu, X. *React. Funct. Polym.* **2017**, *121*, 8–14.
- (89) Van Herck, N.; Du Prez, F. E. *Macromolecules* **2018**, *51*, 3405–3414.
- (90) Fang, Z.; Zheng, N.; Zhao, Q.; Xie, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 22077–22082.
- (91) Ma, Z.; Wang, Y.; Zhu, J.; Yu, J.; Hu, Z. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1790–1799.
- (92) Lin, J. R.; Chen, L. W. *Polymer* **1999**, *73*, 1305–1319.
- (93) Mather, P. T.; Luo, X.; Rousseau, I. A. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2009**, *39*, 445–471.

Chapitre 2 :

Élaboration d'un système témoin

SOMMAIRE

TABLE DES FIGURES	88
TABLE DES TABLEAUX	90
1. GENERALITES	94
1. 1. Synthèse du polyéthylène/poly(éthylène-acétate de vinyle)	94
1. 1. 1. Polyéthylène par voie radicalaire	94
1. 1. 2. Synthèse du poly(éthylène – acétate de vinyle).....	96
1. 2. Influence des fonctions acétates de vinyle	97
1. 2. 1. Propriétés chimiques.....	97
1. 2. 2. Propriétés thermiques et mécaniques	97
2. L'EVA : UN COPOLYMERE A SUCCES	99
2. 1. Mise en évidence de la propriété de mémoire de forme.....	99
2. 2. Toujours plus de formes : un système à mémoire « triple forme ».....	100
2. 3. Un système à mémoire de forme « double sens »	104
3. ÉTUDE DU MATERIAU TEMOIN	107
3. 1. Caractérisation du copolymère EVA choisi	107
3. 1. 1. Détermination expérimentale du taux d'acétate de vinyle	107
3. 1. 2. Propriétés structurales et thermiques	112
3. 1. 3. Propriétés thermo-mécaniques	115
3. 2. Elaboration et caractérisation du réseau polymère témoin.....	121
3. 2. 1. Synthèse du réseau réticulé.....	121
3. 2. 2. Propriétés thermiques du matériau réticulé	123
3. 2. 3. Propriétés thermo-mécaniques	125
CONCLUSION	131
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	132

TABLE DES FIGURES

Figure II- 1. Polymérisation en chaîne de type radicalaire	94
Figure II- 2. Réactions de transfert au polymère au cours de la polymérisation radicalaire du polyéthylène ⁶	95
Figure II- 3. Poly(éthylène – acétate de vinyle	96
Figure II- 4. Masses molaires moyennes en masses maximales en fonction du pourcentage d'acétate de vinyle ⁷	97
Figure II- 5. Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle sous l'effet de la chaleur réaction ¹⁰	100
Figure II- 6. Recouvrance d'un matériau à triple mémoire de forme	101
Figure II- 7. Cycle de mémoire de forme d'un polymère à mémoire triple forme en présence de deux températures de transition.....	101
Figure II- 8. Cycles thermo-mécaniques pour un polymère à quadruple mémoire de forme ¹⁵	102
Figure II- 9. Courbes de recouvrance lors d'un test de flexion ¹⁶	104
Figure II- 10. Effet de mémoire de forme simple – effet de mémoire de forme « double sens »	105
Figure II- 11. Cycle thermo-mécanique de (a) l'EVA 0,5 % DCP et (b) l'EVA 2 % DCP ¹⁹	105
Figure II- 12. Cycle thermo-mécanique d'un EVA avec 2 % de DCP à mémoire de forme « double sens » ¹⁹	106
Figure II- 13. Spectre RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃) du poly(éthylène-acétate de vinyle)	108
Figure II- 14. Spectre RMN- ¹³ C (75,47MHz ; CDCl ₃) du poly(éthylène-acétate de vinyle)	109
Figure II- 15 : Détermination des bandes caractéristiques par analyse Infra-Rouge.....	111
Figure II- 16. Détermination des propriétés thermiques de l'EVA 24 % par analyse thermogravimétrique réalisée à 10 °C.min ⁻¹ sous argon	111
Figure II- 17. Réaction de dé-acétylation du poly(éthylène-acétate de vinyle) : formation d'acide acétique et double liaison carbone-carbone.....	112
Figure II- 18 : Diffractogramme de l'EVA 24 %	113
Figure II- 19. Thermogramme de l'EVA 24 % obtenu à 10 °C.min ⁻¹	114
Figure II- 20. Eprouvette haltère d'EVA 24 %	116

Figure II- 21. Balayages en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz à 25 °C et 80 °C de l'EVA 24 %	116
Figure II- 22 : Evolution du module de stockage E', du module de perte E'' et de tan δ de l'EVA 24 % en fonction de la température à une déformation de 0,5 % et une fréquence de 1 Hz	117
Figure II- 23. Influence de la vitesse de sollicitation sur les courbes contrainte - déformation	118
Figure II- 24. Courbes contrainte – déformation de l'EVA 24 % obtenues par essai de traction uniaxiale à différentes températures à 1 mm.min ⁻¹	119
Figure II- 25. Principe d'un essai de traction menant à une courbe contrainte – déformation conventionnelle ou rationnelle	120
Figure II- 26. Comparaison des courbes conventionnelles et rationnelles contrainte – déformation obtenues par un test de traction uniaxiale à une vitesse de 1 mm.min ⁻¹ à température ambiante pour l'EVA 24 %	120
Figure II- 27. Mélangeur interne de marque Scamex de type Banbury	122
Figure II- 28. Evolution du couple lors du mélange EVA-DCP	122
Figure II- 29 : Mise en œuvre et réticulation sous presse de l'EVA-DCP.....	123
Figure II- 30 : Comparaison des thermogrammes à 10 °C.min ⁻¹ de l'EVA 24 % et de l'EVA- DCP	124
Figure II- 31. Comparaison des propriétés thermiques de l'EVA 24 % et EVA-DCP par analyse thermogravimétrique réalisée à 10 °C.min ⁻¹ sous air	124
Figure II- 32. Balayage en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz de l'EVA- DCP	125
Figure II- 33 : (a) Evolution du module de stockage E', du module de perte E'' et de tan δ de l'EVA réticulé par le peroxyde de dicumyle à une déformation de 0,5 % et une fréquence de 1 Hz (b) Comparaison du module de conservation de l'EVA et EVA-DCP (c) Comparaison du facteur de perte de l'EVA et EVA-DCP.....	126
Figure II- 34. Comparaison des courbes contrainte – déformation obtenues par traction uniaxiale à une vitesse de 1 mm.min ⁻¹ de l'EVA 24 % et EVA-DCP à température ambiante	127
Figure II- 35 : Comparaison des courbes contrainte – déformation obtenues par traction uniaxiale à une vitesse de 1 mm.min ⁻¹ de l'EVA 24 % et EVA-DCP à 60 °C et 100 °C.....	128
Figure II- 36. Comparaison des modules d'Young de l'EVA et de l'EVA-DCP.....	129

TABLE DES TABLEAUX

Tableau II- 1. Taux de recouvrance en fonction du nombre de formes temporaires mémorisées	102
Tableau II- 2. Déplacements chimiques des protons du poly(éthylène-acétate de vinyle) ..	108
Tableau II- 3. Déplacements chimiques des différentes structures attendues au sein des chaînes d'EVA	110
Tableau II- 4 . Indexation des pics de Bragg	113
Tableau II- 5 : Evolution des températures de transitions T_f et T_c et leurs enthalpies respectives ΔH_f et ΔH_c	124
Tableau II- 6 : Comparaison des propriétés mécaniques des systèmes à différentes températures	129

ÉLABORATION D'UN SYSTEME TEMOIN

L'objectif de ce second chapitre est de présenter le polymère choisi à partir duquel il est possible d'élaborer des matériaux hybrides, décrits dans les *Chapitres 3 et 4*, qui pourront présenter la propriété de mémoire de forme. Parmi les nombreux systèmes recensés dans la littérature, un copolymère thermoplastique semi-cristallin, issu de la copolymérisation de l'éthylène avec l'acétate de vinyle, a retenu notre attention. Découvert en 1930 à IC1 en Grande-Bretagne,^{1, 2} c'est à partir de 1950 que le poly(éthylène – acétate de vinyle) (EVA) pouvant contenir jusqu'à 50 % en masse d'acétates de vinyle est commercialisé.

Des travaux sur l'EVA ont montré la pertinence de ce copolymère lorsqu'il est réticulé chimiquement par un peroxyde organique dans l'élaboration de polymères à mémoire de forme.³ Cependant, le choix du pourcentage d'acétate de vinyle comme le taux de réticulation, qui influence directement le taux de cristallinité du polymère, est important. En effet, comme décrit dans le *Chapitre 1*, c'est la présence de domaines semi-cristallins couplée à une réticulation chimique qui vont permettre d'obtenir les propriétés de mémoire de forme. Dans le cas de l'EVA, il est montré que le taux d'acétate de vinyle comme le taux de peroxyde organique utilisé influencent grandement les propriétés de mémoire de forme.

Dans un premier temps, les différentes stratégies retrouvées dans la littérature pour obtenir les propriétés de mémoire de forme à partir d'un poly(éthylène-acétate de vinyle) seront décrites. C'est ensuite à partir de ces travaux que l'EVA avec un nombre précis de fonctions acétates sera choisi et caractérisé en particulier par des techniques d'analyses thermiques et thermo-mécaniques. Enfin, l'élaboration d'un matériau témoin purement organique obtenu en reproduisant les données de la littérature et sa caractérisation seront détaillées. Ce matériau témoin permettra la comparaison des propriétés thermiques, thermo-mécaniques et à mémoire de forme avec celles des matériaux hybrides synthétisés et caractérisés dans les *Chapitres 3 et 4*.

1. GENERALITES

1. 1. Synthèse du polyéthylène/poly(éthylène – acétate de vinyle)

Le polyéthylène (PE) regroupe l'ensemble des polymères obtenus par la polymérisation de l'éthylène en présence ou non d'un co-monomère de type α -oléfine ou vinylique. En fonction des propriétés physiques et mécaniques souhaitées, le polyéthylène sera obtenu par différentes voies de synthèse. Par exemple, le polyéthylène basse densité (PEBD) et ses co-monomères tels que l'EVA sont obtenus *via* une polymérisation radicalaire tandis que le polyéthylène haute densité (semi-cristallinité plus élevée que le PEBD) est synthétisé par un mode de polymérisation par complexes de coordination utilisant des catalyseurs de type Ziegler-Natta ou métallocènes.^{4,5}

1. 1. 1. Polyéthylène par voie radicalaire

Le polyéthylène dit basse densité est issu d'une polymérisation en chaîne de type polymérisation radicalaire sous haute pression. Dans ce processus, on distingue une première phase dite d'amorçage, puis des phases de propagation, de terminaison et des réactions de transfert (*Figure II- 1*). La première étape consiste en l'activation du monomère M *via* la formation d'un centre actif primaire (1). La croissance de macromolécules résultant de réactions successives des monomères sur le centre actif en croissance constitue la phase de propagation (2). Enfin, lors de la phase de terminaison, la chaîne en croissance est désactivée et le centre actif détruit. La terminaison peut être réalisée *via* la recombinaison de macroradicaux (3) ou encore par dismutation lorsque la polymérisation se fait à très haute température et/ou lorsque les macroradicaux sont encombrés (4).⁶



Figure II- 1. Polymérisation en chaîne de type radicalaire

La forte réactivité des radicaux libres peut être responsable de réactions de transfert. Dans ce cas, le centre actif est transféré sur une autre espèce telle qu'un monomère, un amorceur, un agent de transfert ou encore une molécule de solvant et il n'est en aucun cas détruit. Le transfert peut également se faire sur le polymère et conduire à la formation d'un point de ramification. Des réactions de transfert au polymère au cours d'une polymérisation radicalaire du polyéthylène sont illustrées sur la **Figure II- 2**. Le transfert peut être intramoléculaire, c'est-à-dire que le transfert du centre actif en extrémité de chaîne en croissance se fait sur la même macromolécule. Dans ce cas, cela aboutit à la formation de branchements courts de type éthyles ou butyles. Le transfert peut également être intermoléculaire et se faire sur une autre macromolécule désactivée, responsable de branchements longs de 7 carbones ou plus. Les réactions de transfert conduisent donc à des polymères hétérogènes du point de vue de leur longueur de chaînes et de leur architecture moléculaire. Cela se caractérise par une large distribution de branches longues et courtes et une large distribution en termes de masses molaires.⁶

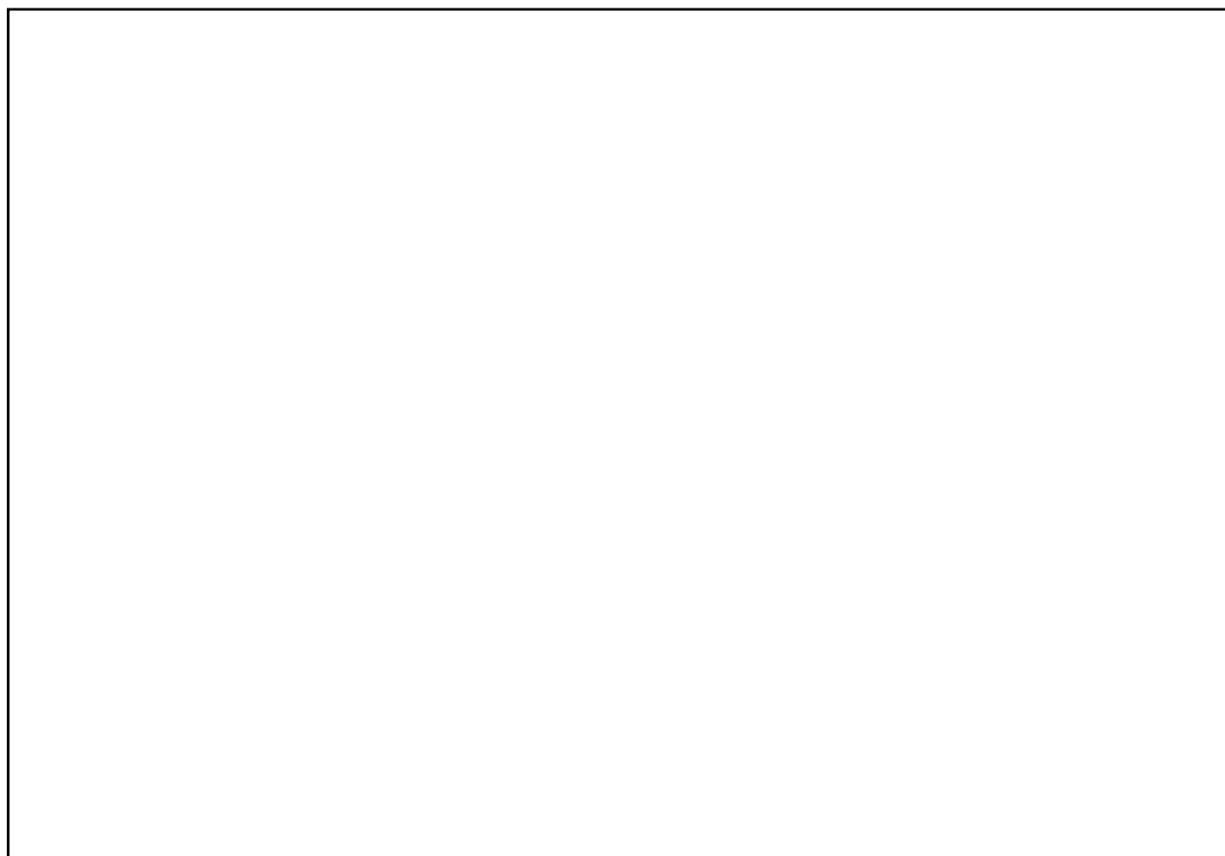


Figure II- 2. *Réactions de transfert au polymère au cours de la polymérisation radicalaire du polyéthylène⁶*

Ainsi, cette hétérogénéité au sein du polymère qui conduit à des structures de chaînes ramifiées modifie drastiquement les propriétés des matériaux. En effet, la présence de branchements, dans le cas de ces PE obtenus par voie radicalaire gêne la capacité des chaînes à cristalliser et sont caractérisés par une faible masse volumique comprise entre $0,91 \text{ g.cm}^{-3}$ et $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$. Les branchements courts vont venir perturber la cristallinité du polyéthylène tandis que les branchements longs vont pouvoir participer aux domaines cristallins. La présence de chaînes de masse molaire élevée a tendance à favoriser un enchevêtrement des chaînes contrairement aux chaînes de masse molaire faible.

1. 1. 2. Synthèse du poly(éthylène – acétate de vinyle)

Le poly(éthylène – acétate de vinyle) (**Figure II- 3**) peut être élaboré en solution ou en émulsion mais il est principalement synthétisé en masse avec jusqu'à 50 % d'acétates de vinyle sous haute pression (1 000 – 3 000 bar) et à des températures contrôlées allant de $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ à $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ en présence d'un amorceur thermique. Le rapport de réactivité de l'éthylène et de l'acétate de vinyle étant proche de 1, les monomères sont consommés à la même vitesse et cela donne lieu à des copolymères statistiques dont la composition est identique à la charge initiale en monomères.⁷

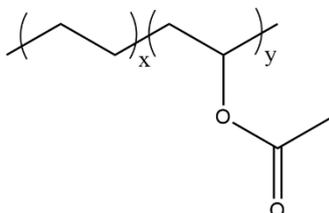


Figure II- 3. Poly(éthylène – acétate de vinyle)

Comme nous l'avons vu précédemment, les réactions de transfert lors d'un processus radicalaire non contrôlé peuvent être nombreuses. Or, l'acétate de vinyle se révèle être un agent de transfert de chaîne efficace. Ainsi, plus la quantité d'acétate de vinyle est importante, plus l'activité de transfert de chaîne est marquée et conduit à une réduction de la masse molaire moyenne du copolymère (**Figure II- 4**).

Afin d'obtenir des masses molaires élevées, il est possible d'effectuer la synthèse en solution dans du benzène, du toluène ou des esters. En effet, les conditions de température et de pression étant moins importantes (200-700 bar et $30\text{-}150 \text{ }^{\circ}\text{C}$), l'activité de transfert de chaîne de l'acétate de vinyle est moins marquée, permettant ainsi à la polymérisation d'atteindre un degré de polymérisation plus élevé.⁷



Figure II- 4. *Masses molaires moyennes en masses maximales en fonction du pourcentage d'acétate de vinyle⁷*

1. 2. Influence des fonctions acétates de vinyle

1. 2. 1. Propriétés chimiques

La quantité d'acétate de vinyle dans le copolymère influence la masse volumique du copolymère. Plus cette quantité est importante, plus la masse volumique du copolymère est élevée. Par ailleurs, lorsque la quantité d'acétate de vinyle augmente, une diminution de la résistance chimique est observée et le copolymère devient particulièrement sensible aux solvants organiques. De plus, la polarité du copolymère augmente du fait de la polarité des groupements pendants de type acétoxy de l'acétate de vinyle. Cet accroissement permet une meilleure perméabilité au gaz, une meilleure compatibilité avec d'autres matrices et résines polaires ainsi qu'une meilleure intégration de charges inorganiques. L'EVA reste insensible aux solutions aqueuses, quel que soit le taux d'acétate de vinyle.⁷

1. 2. 2. Propriétés thermiques et mécaniques

Le polyéthylène basse densité présente un degré de cristallinité entre 40 et 65 % qui est diminué par l'ajout d'acétate de vinyle. Alors que les EVA voient leur masse volumique augmenter de 0,922 à 0,943 g.cm⁻³ avec le niveau de substitution d'acétate de vinyle, la cristallinité décroît.⁷ En effet, la présence des fonctions acétates limite la capacité des chaînes macromoléculaires à s'organiser. Le taux de cristallinité inhérent aux segments de polyéthylène est alors plus faible que dans le cas de l'homopolymère et de ce fait, l'aspect des matériaux est

également modifié. En effet, un gain en clarté optique est obtenu lorsque la quantité d'acétate de vinyle est augmentée, du fait du faible taux de cristallinité. Entre 40 % et 50 % en masse d'acétates de vinyle, le copolymère obtenu est complètement amorphe et donc transparent. Le module élastique ainsi que la température de fusion des matériaux sont également impactés par le taux de cristallinité, et de ce fait par le taux d'acétate de vinyle. Ainsi, plus la quantité de ce co-monomère (acétate de vinyle) est importante, plus la proportion des deux phases, amorphe et cristalline, (comme la perfection des cristallites et la morphologie de la superstructure cristalline) est perturbée. Cela engendre alors une baisse des températures de fusion et de cristallisation, ce qui se répercute sur une chute du module d'Young de 200 MPa pour un PEBD à 10 MPa pour un EVA.⁷

Tout comme le PE, les EVA se mettent aisément en forme par des techniques classiques employées dans la transformation des thermoplastiques, de par leur faible viscosité à l'état fondu mesurée par l'indice de fluidité en masse (MFR). Cet indice correspond à un débit de matière en grammes pour 10 min à 190 °C, pour le PE, au travers d'une filière standard de dimensions imposées dans des conditions déterminées selon les normes ASTM D1238 et ISO 1133 et permet ainsi d'évaluer les propriétés de fluidité des polymères lors du processus d'extrusion (*ANNEXES I-II*).

Ainsi, des objets moulés par injection ou par extrusion-soufflage de gaine ou de corps creux, comme des films plats extrudés ou encore des revêtements obtenus par enduction, sont classiquement obtenus à partir des EVA. Ces polymères sont très souvent retrouvés dans les emballages alimentaires et médicaux sous forme de films transparents, sous forme de films d'encapsulation de panneaux solaires ou encore dans des composants de chaussures notamment dans la composition des semelles. On les retrouve également dans des systèmes de pare-chocs automobiles, comme matériaux d'insonorisation dans l'habitacle ou encore dans la conception de pièces détachées automobiles.⁸

2. L'EVA : UN COPOLYMERE A SUCCES

Afin d'élaborer un matériau hybride à partir du poly(éthylène – acétate de vinyle), nous nous sommes intéressés aux différents systèmes basés sur l'EVA recensés dans la littérature. Cette partie permet ainsi de mettre en avant les propriétés de mémoire de forme thermo-stimulée qui sont obtenues à partir de ce copolymère.

2. 1. Mise en évidence de la propriété de mémoire de forme

Afin de baisser la température de transition réversible, c'est-à-dire la température de fusion obtenue pour un polyéthylène à mémoire de forme, les chercheurs ont eu recours à l'utilisation de co-monomères à base de polyéthylène. C'est ainsi qu'en 1999, Li *et al.*⁹ ont élaboré un réseau poly(éthylène – acétate de vinyle), contenant 28 % en masse d'acétates de vinyle, réticulé en deux étapes par un peroxyde organique : le peroxyde de dicumyle (DCP). Après un mélange au fondu de l'EVA et du DCP, la réticulation du système opère sous presse chauffante à compression, induisant ainsi la réticulation de l'EVA par décomposition thermique du peroxyde (*Figure II- 5*).

La variation de la température de 170 °C à 210 °C et du temps de réticulation lors de la seconde étape ont permis de mettre en évidence le fait que la température n'influence pas le taux final de réticulation mais augmente seulement la cinétique de réaction.⁹

L'analyse des propriétés de mémoire de forme a montré que pour un même temps de réticulation, lorsque le taux de DCP est inférieur à 0,16 % en masse, les points de réticulation ne sont pas suffisants pour permettre au matériau de retrouver efficacement sa forme initiale. De la même façon, pour un même taux de DCP mais un temps sous presse à compression inférieur à 10 min, des taux de recouvrance inférieurs à 50 % sont obtenus, contre des taux proches de 90 % pour des temps de mise en forme plus longs. Ainsi, pour obtenir de bonnes propriétés de mémoire de forme, notamment en termes de taux de recouvrance de la forme initiale, un taux de réticulation minimal est requis ; réticulation que l'on peut moduler avec le taux de peroxyde et le temps de réticulation (10 minutes minimum). Malgré la réticulation de l'EVA, la conservation des domaines semi-cristallins pour tous les systèmes conduit à des taux de fixation proches de 95 %.⁹

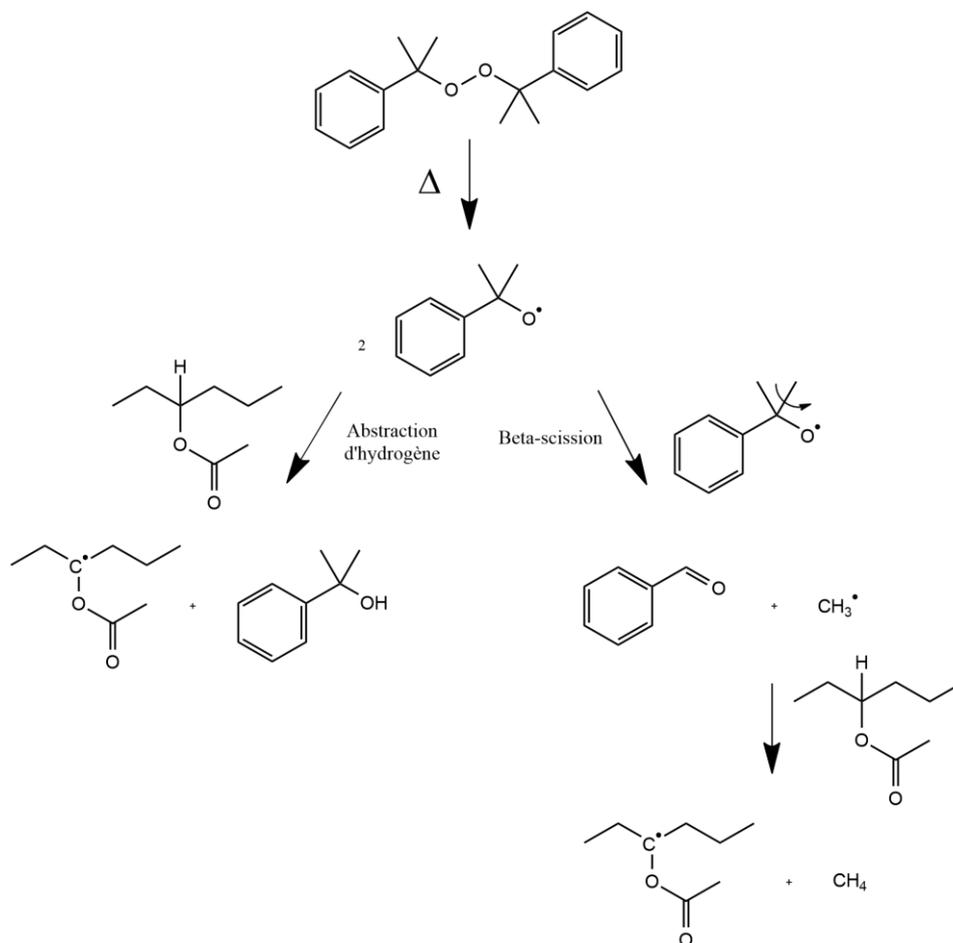


Figure II- 5. Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle sous l'effet de la chaleur réaction¹⁰

2. 2. Toujours plus de formes : un système à mémoire « triple forme »

Alors que les polymères à mémoire de forme courants sont capables de mémoriser une seule forme temporaire, il existe dans la littérature des polymères capables de mémoriser plusieurs formes temporaires stables avec la capacité de toujours revenir à la même forme initiale. Ces matériaux sont appelés **polymères à multiple mémoire de forme**. Afin d'obtenir ces propriétés, diverses méthodes sont recensées dans la littérature. La première stratégie réside dans l'utilisation de plusieurs transitions thermiques pouvant enclencher le phénomène de mémoire de forme. Dans le cas d'un polymère à mémoire « triple forme », cette mémorisation de deux formes temporaires est attribuée à la présence de deux transitions thermiques distinctes $T_{\text{trans, A}}$ et $T_{\text{trans, B}}$ et au couplage d'une programmation adaptée en deux étapes, suivie d'une étape de recouvrance (**Figure II- 6**).



Figure II- 6. *Recouvrance d'un matériau à triple mémoire de forme*

La **Figure II- 7** présente un cycle typique de mémoire de forme d'un polymère en présence de deux domaines d'échanges semi-cristallins. Le matériau de forme permanente initiale est tout d'abord chauffé à une température supérieure à celle des deux transitions thermiques des domaines d'échanges (T_{haute}), déformé sous contrainte puis refroidi à une température intermédiaire (T_{moy}) comprise entre les deux températures de transition afin de fixer une première forme temporaire stable (de par la recristallisation des cristallites d'un premier domaine d'échanges). L'obtention d'une première forme temporaire constitue la première étape de programmation du cycle.

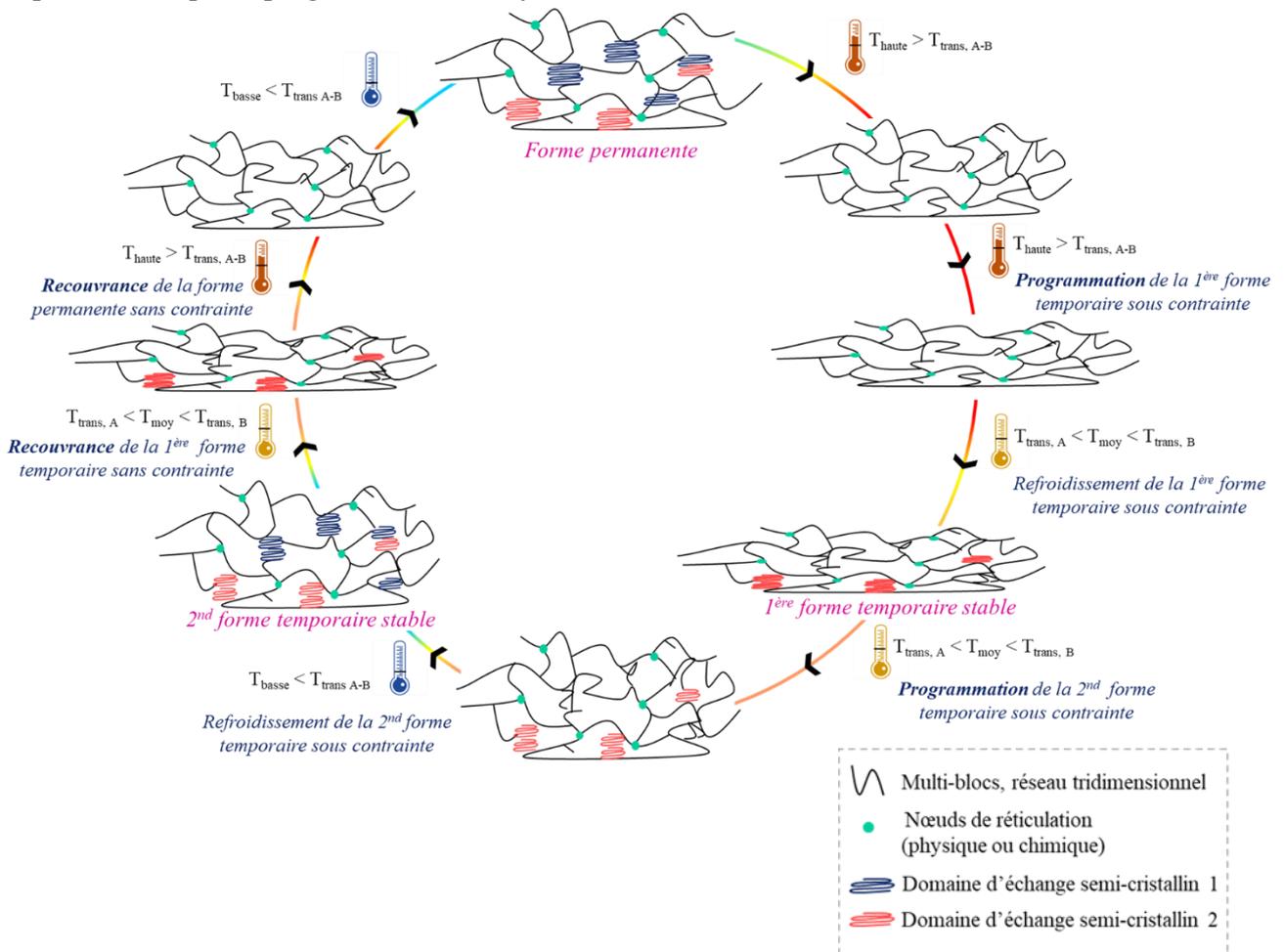


Figure II- 7. *Cycle de mémoire de forme d'un polymère à mémoire triple forme en présence de deux températures de transition*

La seconde étape consiste à imposer au matériau une seconde forme temporaire, par déformation du matériau à cette même température intermédiaire puis de le refroidir sous contrainte à une température inférieure aux deux températures de fusion des domaines d'échanges (T_{basse}).

La recouvrance de la première forme est ensuite obtenue par chauffage du matériau à T_{moy} sans contrainte et c'est la fusion des cristallites du premier domaine d'échanges qui permet un retour à la première forme temporaire, *via* l'activation de la mobilité des chaînes. De façon analogue, la forme initiale est retrouvée en chauffant le matériau à T_{haute} , induisant ainsi la fusion de tous les domaines d'échanges.^{11, 12} Ce type de système peut être obtenu par la copolymérisation de plusieurs monomères¹³ ou encore le mélange de plusieurs polymères réticulés chimiquement.^{14,15} Hoehner *et al.*¹⁴ ont synthétisé un matériau à mémoire de forme à partir de polyéthylènes haute et basse densités réticulés par des peroxydes, avec des températures respectives de fusion de 135 °C et 107 °C, mélangés à un copolymère éthylène-1-octène avec une température de fusion de 70 °C. De par la présence de trois températures de transition distinctes, ce système est capable de mémoriser trois formes temporaires. On parle alors de matériau à quadruple mémoire de forme. Les taux de recouvrance en fonction du nombre de formes mémorisées ont pu être quantifiés par des cycles thermo-mécaniques (**Figure II- 8**). Ces résultats montrent que malgré la mémorisation de plusieurs formes intermédiaires, un retour complet à la forme initiale est obtenu (**Tableau II- 1**).



Figure II- 8. *Cycles thermo-mécaniques pour un polymère à quadruple mémoire de forme*¹⁵

Tableau II- 1. *Taux de recouvrance en fonction du nombre de formes temporaires mémorisées*

La seconde stratégie pour obtenir ce type de propriétés réside dans l'utilisation d'un polymère possédant une très large gamme de températures de transition réversible, telle qu'une large gamme de températures de transition vitreuse ou encore de fusion.

Nöchel *et al.*¹⁶ ont montré qu'en présence d'une plus grande quantité de DCP, l'EVA réticulé est capable de montrer des propriétés de mémoire « triple forme ». Comme cela a en effet été expliqué, l'hétérogénéité en termes d'architecture moléculaire conduit à une large gamme de fusion de l'EVA, ce qui lui permet de mémoriser plusieurs formes en ajustant à la fois le taux de peroxyde organique et la quantité d'unité acétate de vinyle. Afin d'obtenir des taux de fixité corrects des différentes formes temporaires, il a été décrit qu'un taux de réticulation de 20 % minimum est nécessaire. Comme une cristallinité trop importante peut empêcher la programmation d'une seconde forme temporaire de par une trop grande rigidité du matériau, un taux d'acétate modéré (et donc un système avec une cristallinité modérée) corrélé à une programmation adaptée sont requis pour obtenir cet effet multiforme. Ainsi, un EVA avec 18 % en masse d'acétates de vinyle présentant un taux de cristallinité de 27 % a été sélectionné pour élaborer un tel système.

Dans ce cas, bien qu'une seule transition soit impliquée dans cet effet multiforme, la recouvrance des formes temporaires se fait à des températures dites d'échanges T_{sw} dépendantes de la programmation, c'est pourquoi l'influence de ces températures de déformation sur T_{sw} a été étudiée ici.¹⁶ Lors de cycles thermo-mécaniques en flexion, l'échantillon de forme A est déformé à $T_{déformation1}$ afin d'obtenir une nouvelle forme temporaire B. Cette dernière est ensuite déformée à $T_{déformation2}$ afin d'obtenir une forme temporaire C. La **Figure II- 9** présente les courbes de recouvrance obtenues sur des échantillons ayant subi des programmations à des températures différentes. Les points d'inflexion de ces courbes matérialisant les températures à partir desquelles les formes A et B sont retrouvées correspondent respectivement à T_{sw1} et T_{sw2} .

La courbe rouge présente la recouvrance d'un échantillon pour lequel la programmation s'est faite à une $T_{déformation1} = 60$ °C et $T_{déformation2} = 45$ °C tandis que la programmation s'est faite à $T_{déformation1} = 90$ °C et $T_{déformation2} = 60$ °C pour la courbe noire. La recouvrance de la forme B est obtenue à 37 °C contre 57 °C pour la courbe noire et la recouvrance de la forme A à des températures respectives de 74 °C et 88 °C. Ainsi, en plus d'être capable de mémoriser plusieurs formes, les températures de recouvrance T_{sw1} et T_{sw2} des différentes formes sont pilotables en fonction des températures de déformation, permettant ainsi l'élaboration d'un système modulable. Des taux de fixité entre 93 et 97 % sont obtenus pour la forme B et entre

86 et 95 % pour la forme C. Des taux de recouvrance proches de 82 % et 93 % sont respectivement obtenus pour les formes B et A.



Figure II- 9. *Courbes de recouvrance lors d'un test de flexion*¹⁶

Kratz *et al.*¹⁷ ont montré qu'il était aussi possible d'obtenir des propriétés de triple mémoire de forme par le mélange de deux EVA avec des taux d'acétates de vinyle différents et également d'en contrôler les températures de recouvrance. Ce type de système, composé de deux copolymères, permet ainsi d'obtenir des polymères à mémoire de forme thermo-programmables en termes de propriétés de mémoire de forme et avec des propriétés mécaniques adaptables en fonction du taux d'acétate de vinyle.

2. 3. Un système à mémoire de forme « double sens »

Des travaux sur l'élaboration d'EVA en présence de DCP ont également permis d'étudier le phénomène de mémoire à double sens qui survient généralement pour des élastomères qui présentent des propriétés cristaux liquides.^{18, 19} En effet, dans des conditions de contrainte constante, un cristal liquide élastomère peut montrer une élongation induite par cristallisation (CIE) lors d'un refroidissement et une contraction induite par la fusion (MIC) lors de la chauffe de l'échantillon. Mather *et al.*²⁰ ont découvert que cette propriété pouvait également se retrouver chez les polymères réticulés semi-cristallins par un mécanisme similaire, hormis le fait que les transitions impliquées sont différentes mais permettent aussi d'obtenir un effet de mémoire de forme dit « double sens » (*Figure II- 10*).

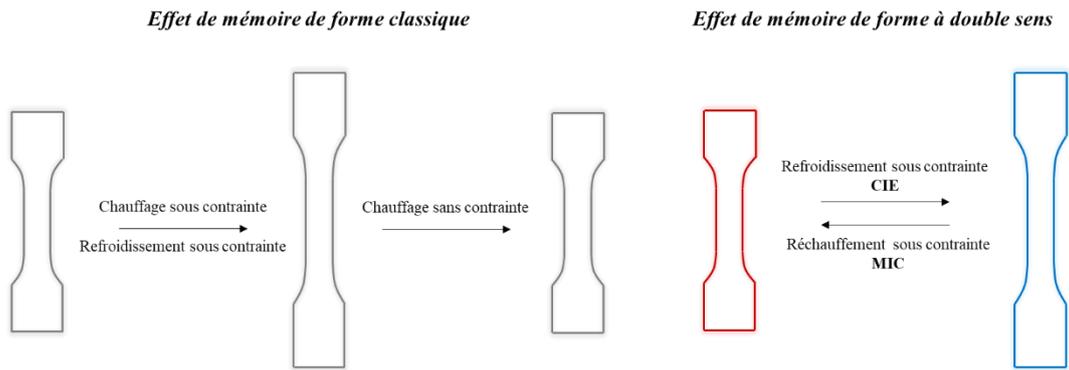


Figure II- 10. Effet de mémoire de forme simple – effet de mémoire de forme « double sens »

A partir d'un EVA contenant 25 % en masse d'acétates de vinyle, Xie. *et al*¹⁹ ont élaboré deux réseaux réticulés avec 0,5 % et 2 % en masse de DCP, présentant des taux de recouvrance respectifs de 95 % et 98 %. Les tests thermo-mécaniques montrent cependant des différences lors du refroidissement sous contrainte (**Figure II- 11**). Dans le cas de l'EVA avec 0,5 % en masse de DCP, une contrainte constante est en effet obtenue pendant le refroidissement de l'échantillon sous sa forme temporaire, tandis qu'une augmentation de la déformation, caractéristique d'une elongation induite par cristallisation et de ce fait d'une possible propriété de mémoire de forme « double sens », est obtenue lors du refroidissement de l'EVA avec 2 % en masse de DCP.



Figure II- 11. Cycle thermo-mécanique de (a) l'EVA 0,5 % DCP et (b) l'EVA 2 % DCP¹⁹

Afin de mettre en évidence cette propriété de mémoire à « double sens » pour la composition en présence de 2 % de DCP, un cycle de programmation-recouvrance spécifique est requis. Tout d'abord, le matériau est déformé jusqu'à une déformation ϵ_{HT} à haute température. Le refroidissement sous contrainte de l'échantillon est alors responsable d'une nouvelle déformation maximale ϵ_{LT} , induite par cristallisation, qui n'est pas observée pour l'EVA en présence de 0,5 % de DCP. Inversement, le réchauffement entraîne alors une diminution de la déformation, caractéristique d'une contraction induite par la fusion. Ces différents cycles de variation de températures à contrainte constante offrent ainsi la possibilité

d'alterner une forme à haute température et une forme à basse température entraînant donc un effet mémoire de forme « double sens » (**Figure II- 12**).

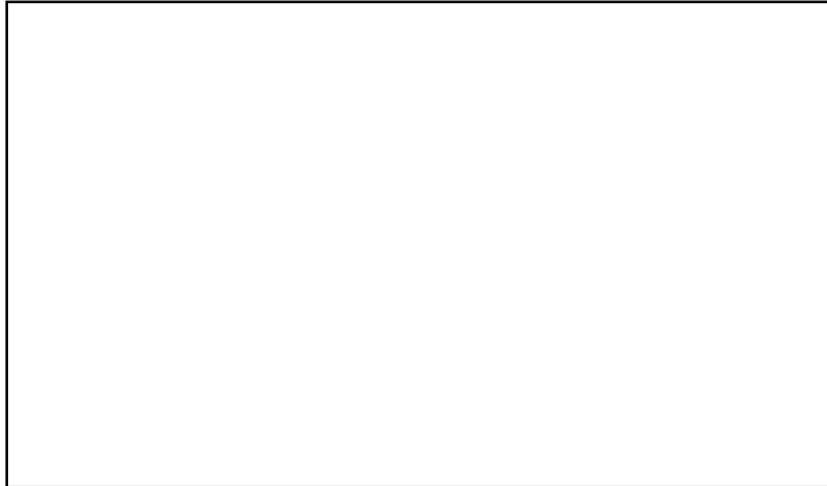


Figure II- 12. *Cycle thermo-mécanique d'un EVA avec 2 % de DCP à mémoire de forme « double sens »¹⁹*

Tous ces exemples montrent que l'EVA est un copolymère avec de multiples propriétés de mémoire de forme. En plus de l'effet de mémoire de forme courant, ce copolymère réticulé est en effet capable de mémoriser plusieurs formes de par sa large gamme de fusion moyennant un taux de cristallinité contrôlé. Les températures de recouvrance des différentes formes peuvent également être modulées en fonction de la programmation appliquée. La possibilité d'obtenir un effet de mémoire de forme à double sens est également possible en contrôlant le taux de réticulation du copolymère.

3. ÉTUDE DU MATERIAU TEMOIN

Afin d'élaborer un matériau témoin à partir d'EVA et de peroxydes de dicumyle dans lequel le phénomène de mémoire de forme est conditionné par la température de fusion comme température de transition (entre la forme initiale et la forme temporaire), la présence de domaines semi-cristallins est essentielle. La quantité d'acétate de vinyle étant directement liée au taux de cristallinité et donc au nombre de ces domaines, un taux de 24 % en masse de ces fonctions a été choisi en accord avec les données de la littérature¹⁶ pour la synthèse du matériau témoin et des matériaux hybrides. Dans cette partie, la caractérisation complète du copolymère choisi suivie de l'élaboration et de la caractérisation du matériau témoin sont décrites. L'EVATANE® 24-03, le copolymère d'éthylène – acétate de vinyle (qui sera ensuite nommé systématiquement *EVA* ou *EVA 24 %*) étudié au cours de ce travail a été fourni par la société ARKEMA. Tous les produits et appareils utilisés pour la mise en forme et les caractérisations sont recensés dans les *Annexes III* et *IV*.

3. 1. Caractérisation du copolymère EVA choisi

3. 1. 1. Détermination expérimentale du taux d'acétate de vinyle

Afin de déterminer le taux expérimental d'acétate de vinyle dans le copolymère d'EVA, une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) proton a été réalisée en solution dans du chloroforme deutéré et l'attribution des pics est recensée sur la *Figure II- 13*.²¹⁻²³ L'analyse du spectre permet dans un premier temps de distinguer les protons des unités éthylène (E) des protons unités acétate de vinyle (VA ou V) (*Tableau II- 2*).

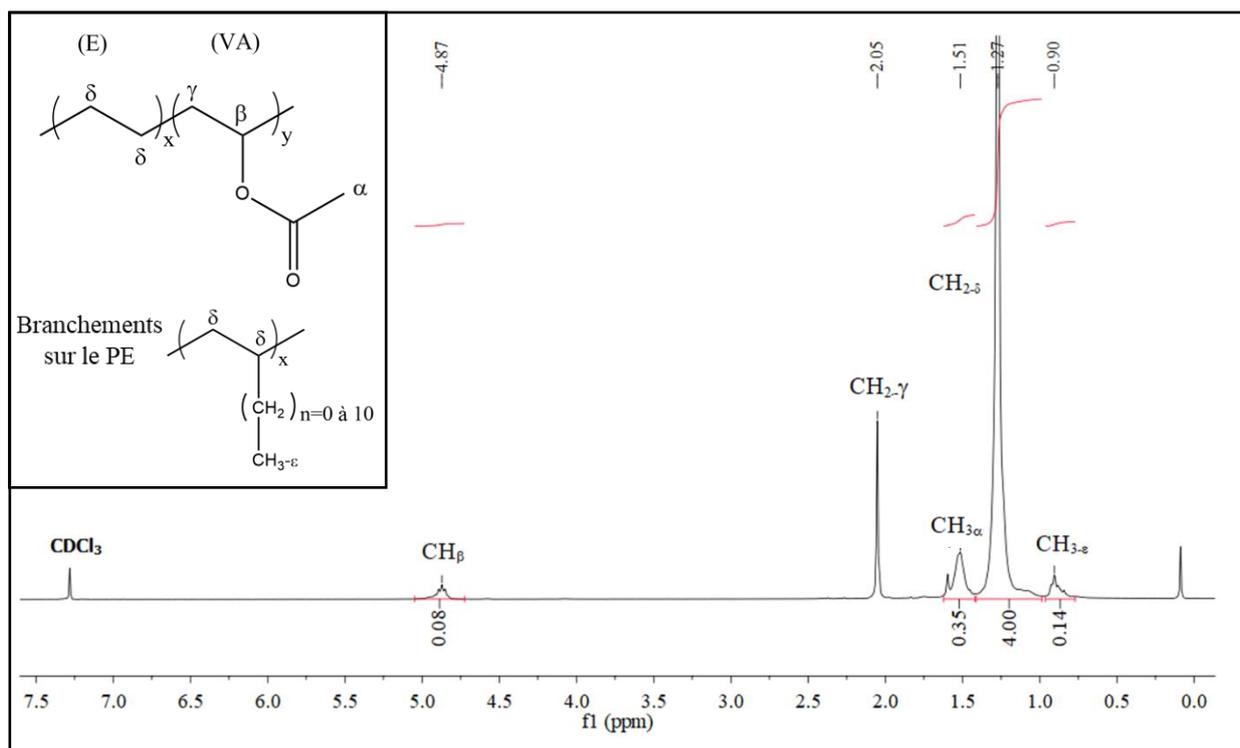


Figure II- 13. Spectre RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$) du poly(éthylène – acétate de vinyle)

Tableau II- 2. Déplacements chimiques des protons du poly(éthylène – acétate de vinyle)

δ (ppm)	4,87	2,05	1,51	1,27	0,90
Attribution	H_β (VA)	$CH_{2-\gamma}$ (VA)	$CH_{3-\alpha}$ (VA)	$CH_{2-\delta}$ (E)	$CH_{3-\epsilon}$ (Branchements-E)

D'autre part, à partir de l'intégration des massifs correspondants aux protons CH_β des unités acétates de vinyle à 4,9 ppm et des $CH_{2-\delta}$ des unités éthylène à 1,27 ppm, il est possible de déterminer le taux d'acétate moyen au sein des chaînes macromoléculaires *via* l'Équation 2. 1 :

$$\int_{\alpha} 1H \times x_{acétate} = 0,08 ; \int_{\delta} 4H = 4 \quad (2. 1)$$

On obtient $x = 8$ % molaire d'acétates de vinyle soit 21,1 % en masse d'acétates de vinyle contre un taux compris entre 23 % et 25 % selon la fiche techniques Arkema (ANNEXES I)

La RMN du proton permet par ailleurs de mettre en évidence la présence de branchements attribuée aux groupements méthyles à 0,90 ppm. Le rapport d'intégration des groupements CH₃ et CH₂ du poly(éthylène) permet de remonter à un taux de branchements courts de 3,5 %.

L'analyse du spectre RMN ¹³C (**Figure II- 14**) permet de remonter aux différentes structures (diades, triades, pentades...) retrouvées au sein du copolymère.^{24,25, 26}. Il est observé à 170,9 ppm un pic qui correspond au groupement carbonyle du centre de la triade EVE. Il est également possible de retrouver des bandes caractéristiques de ce groupe carbonyle au centre des triades EVV et VVV respectivement à 170,9 et 170,6 ppm. La région des carbones méthines (CH) est retrouvée autour de 70 ppm. La bande à 74,46 ppm est attribuée au C_α de la pentade EEVVE tandis qu'un épaulement aux alentours de 74-73 ppm correspondrait au C_α des pentades EEVEV et VEVEV. A 70,2 et 71,4 ppm on retrouve le C_α des triades VVE méso et racémique. Tous les déplacements chimiques associés aux structures obtenues sont recensés dans le **Tableau II- 3** dont l'analyse met clairement en évidence la distribution statistique des deux unités monomères au sein des chaînes macromoléculaires.

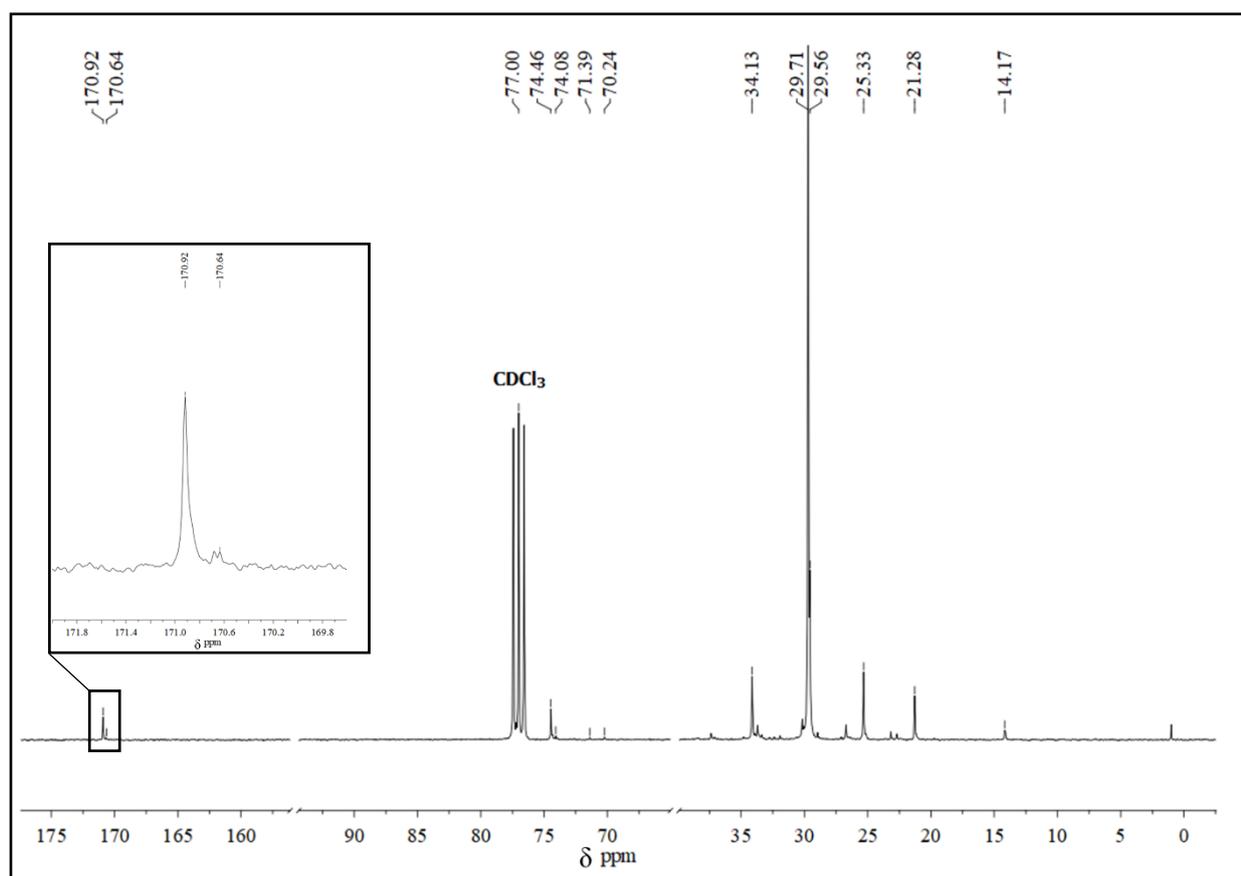
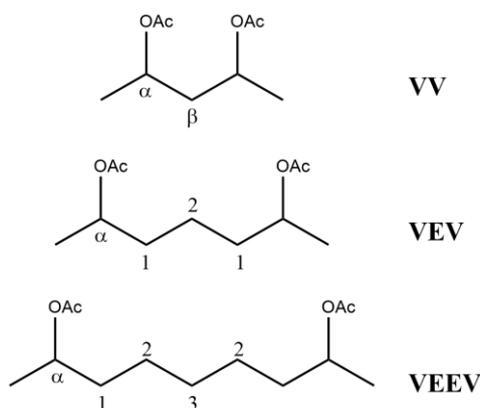


Figure II- 14. Spectre RMN ¹³C (75,47MHz ; CDCl₃) du poly(éthylène-acétate de vinyle)

Tableau II- 3. *Déplacements chimiques des différentes structures attendues au sein des chaînes d'EVA*

	170,92	74,46	73,93	71,39 70,24	34,13	29,71 29,56	25,33	21,28	14,17
Attribution	C=O <i>EVE</i>	C _α <i>EEVEV</i> <i>VEVEV</i>	C _α <i>VVmE</i>	C _α <i>VVmE</i>	C ₁ <i>VEEV</i>	C ₃ <i>VEEV</i>	C ₂ <i>VEEV</i>	C ₂ VEV <i>CH₃V</i>	CH ₃



Par ailleurs, l'analyse du spectre permet également l'attribution des pics qui correspondent à la présence de branches courtes de type méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle et de ramifications longues de 7 carbones ou plus, confirmant l'hétérogénéité d'architecture moléculaire de l'EVA.

L'analyse Infrarouge (IR-TF) permet de compléter la caractérisation structurale de l'EVA par l'identification des bandes caractéristiques des unités éthylènes et de celles issues de l'acétate de vinyle. Pour les unités éthylènes, deux bandes intenses à $\nu_a = 2\,920\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s = 2\,850\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux élongations asymétriques et symétriques des CH₂. De plus, deux bandes de vibration de déformation angulaire caractéristiques des CH₂ d'intensité moyenne sont observées à $\delta_{dp} = 1\,470\text{ cm}^{-1}$ et 720 cm^{-1} . A $1\,740\text{ cm}^{-1}$ une bande d'élongation intense caractéristique du carbonyle C=O des unités acétates est parfaitement identifiable tandis que les bandes intenses et moyennes à $\nu_a 1\,240\text{ cm}^{-1}$ et $\nu_s 1\,020\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux élongations asymétriques et symétriques des C-O, sont observées. Une bande de vibration de déformation des C-O est également observée à 610 cm^{-1} (*Figure II- 15*).^{13, 14, 29}

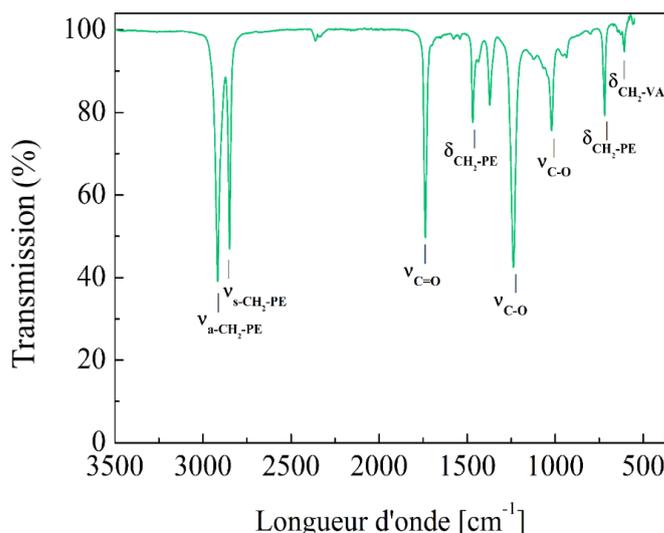


Figure II- 15 : *Détermination des bandes caractéristiques par analyse Infrarouge*

En plus de caractériser la résistance à la chaleur du polymère, l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer le pourcentage d'acétate de vinyle contenus dans le copolymère par variation de la masse en fonction de la température (**Figure II- 16**).

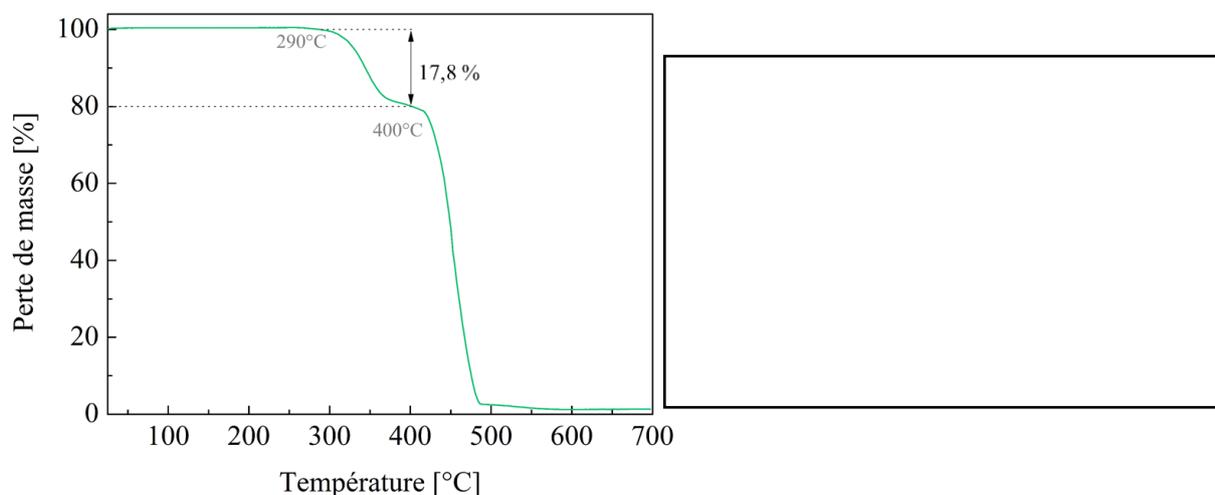


Figure II- 16. *Détermination des propriétés thermiques de l'EVA 24 % par analyse thermogravimétrique réalisée à 10 °C.min⁻¹ sous argon*

En effet, le couplage avec la spectroscopie de masse permet d'attribuer la première variation de masse entre 290 °C et 400 °C à une élimination d'acide acétique *via* une réaction de dé-acétylation (**Figure II- 17**), permettant ainsi à partir de l'**Équation 2. 2**, de remonter à un taux expérimental d'acétate de vinyle de 25,5 % en masse contenus dans le copolymère.^{30,31,32,33} Ce taux est en accord avec les données fournies dans les fiches d'Arkema (**ANNEXE I**).

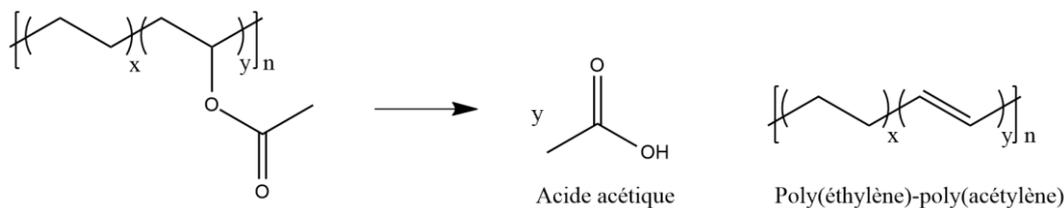


Figure II- 17. *Réaction de dé-acétylation du poly(éthylène – acétate de vinyle) : formation d'acide acétique et double liaison carbone-carbone*

$$\%_{\text{acétate de vinyle}} = m_{\text{résiduelle-réaction de déacétylation}} \times \frac{M_{\text{acétate de vinyle}}}{M_{\text{acide acétique}}} \quad (2.2)$$

$$\text{Avec } M_{\text{acétate de vinyle}} = 86,09 \text{ g. mol}^{-1} \text{ et } M_{\text{acide acétique}} = 60,05 \text{ g. mol}^{-1}$$

À partir de 400 °C, alors que l'acide acétique est totalement éliminé, une seconde perte de masse brutale reliée à la décomposition totale de la chaîne carbonée du polymère se produit jusqu'à 600 °C. Il est important de noter que l'acétate de vinyle possède un caractère ignifuge. Ainsi, plus la quantité d'acétate de vinyle est importante dans le copolymère, plus la dégradation se fait à haute température.³⁴

3. 1. 2. Propriétés structurales et thermiques

Comme il l'a été décrit dans la partie bibliographique, la capacité des chaînes à s'organiser et la proportion des phases amorphes et cristallines sont déterminantes sur les propriétés des matériaux. C'est alors à partir de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) que la structure et la maille cristalline de l'EVA ont été déterminées. La présence de pics sur le diffractogramme permet tout d'abord de mettre en évidence la cristallinité au sein de matériau, due aux interactions faibles de type Van der Waals des unités éthylènes, qui permettent au copolymère de cristalliser. De plus, il est également possible de remarquer que les raies cristallines se superposent à un « halo » caractéristique de l'interaction des rayons X avec les structures amorphes (*Figure II- 18*).

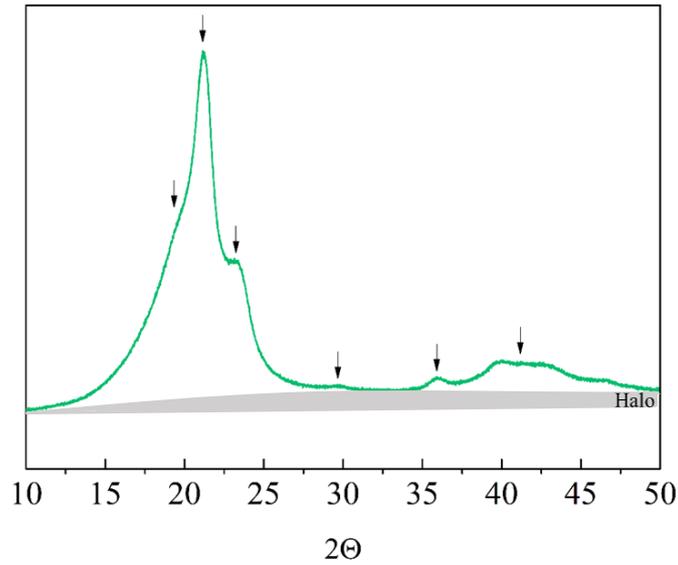


Figure II- 18 : *Diffractogramme de l'EVA 24 %*

A partir de la loi de Bragg qui relie les distances d_{hkl} entre les plans à l'angle de diffraction 2θ (**Équation 2. 3**), il est possible de remonter à la maille du cristal. Ainsi, c'est en accord avec avec la fiche JCPDS 00-053-1859 du polyéthylène (**ANNEXE V**) que l'indexation des pics montre que le polyéthylène cristallise majoritairement dans une maille orthorhombique avec des paramètres de maille $a = 7,4 \text{ \AA}$; $b = 4,9 \text{ \AA}$ et $c = 2,5 \text{ \AA}$ (

Tableau II- 4).

(2. 3)

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta , \text{ avec } n \text{ non nul et } \lambda = 0,154 \text{ nm}$$

$$\text{avec, } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

Tableau II- 4 . *Indexation des pics de Bragg*

2θ	d (Å)	hkl	Réseau cristallin
19,4	4,5	001	Monoclinique
21,7	4,1	110	Orthorhombique
24,0	3,7	200	Orthorhombique
30,2	2,9	210	Orthorhombique
36,3	2,4	020	Orthorhombique
40,8	2,2	310	Orthorhombique

En plus de permettre l'identification des changements d'état ou des transitions de phases des polymères en fonction de la température et de déterminer les propriétés thermiques des matériaux (déterminantes pour comprendre le comportement du matériau et choisir son domaine d'utilisation), l'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC/AED) permet également d'obtenir des informations sur les enthalpies de transition à partir desquelles il est possible de remonter à un taux de cristallinité. Afin d'effacer l'histoire thermique des polymères, un premier cycle de chauffage-refroidissement est systématiquement effectué sur tous les matériaux.

La présence d'un pic endothermique sur le thermogramme présenté en **Figure II- 19** montre que l'EVA présente un changement d'état du premier ordre, caractéristique du passage du matériau de l'état de solide à celui de liquide visqueux, et de ce fait de la fusion des domaines cristallins du polyéthylène.⁴ Il est également nécessaire de relever que la largeur de ce pic est spécifique à une fusion étalée sur une très grande gamme de températures, c'est-à-dire que la fusion des cristallites commence à une température extrêmement éloignée du pic de fusion principal à 83 °C (contre une T_f de 80 °C dans les fiches Arkema). Cette très large gamme de fusion ($\Delta T_f = 85$ °C) est une des principales conséquences de l'hétérogénéité du copolymère. Lors du refroidissement du polymère, la présence d'un pic exothermique montre que les segments cristallins sont capables de recristalliser après fusion.

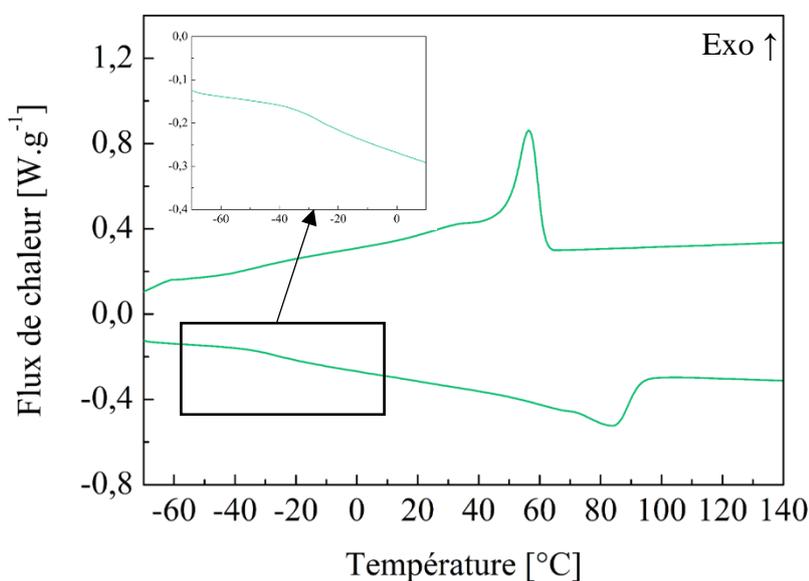


Figure II- 19. Thermogramme de l'EVA 24 % obtenu à 10 °C.min⁻¹

C'est à partir des mesures de l'aire de l'endotherme de fusion que le taux de cristallinité χ d'un échantillon de masse connue peut être calculé (**Équation 2. 4**).

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f^0}} \times 100 \text{ avec } \Delta H_{f^0} = 287,3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \quad (2.4)$$

Dans cette équation, ΔH_f^0 représente l'enthalpie de fusion d'un monocristal de polyéthylène de structure cristalline orthorhombique.³⁵ Avec une enthalpie de fusion de $56,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, un taux de cristallinité de 19,3 % est obtenu pour l'EVA. Ce taux, directement relié aux domaines d'échanges impliqués dans le phénomène de mémoire de forme, se trouve dans la gamme de ceux rencontrés dans la littérature dans le cas d'EVA montrant la propriété attendue. Ainsi, de par sa cristallinité, l'EVA avec 24 % d'acétates de vinyle est un bon candidat dans l'élaboration d'un réseau à mémoire de forme hybride.

La **Figure II- 19** permet, de la même façon, de remonter à une valeur de température de cristallisation, au maximum du pic exothermique, de $57 \text{ }^\circ\text{C}$ associée à une enthalpie de cristallisation de $52,5 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$. Les valeurs très similaires d'enthalpies de fusion et de cristallisation permettent de mettre en évidence que le phénomène de recristallisation se déroule rapidement et presque « complètement » après la fusion des cristallites (et donc des domaines d'échanges). Cela permet ainsi de conserver la quasi-totalité de la cristallinité au fil des cycles de mémoire de forme.

Contrairement au phénomène de fusion qui est un phénomène thermodynamique, la température de transition vitreuse (T_g) dépend directement des conditions de la mesure, notamment de la vitesse de chauffe, de par son caractère cinétique. Sur le thermogramme présenté ci-dessus, une très légère variation du flux de chaleur, qui correspond à une variation de la capacité calorifique caractéristique de la T_g , est observé à $-27 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. 1. 3. Propriétés thermo-mécaniques

Afin de caractériser les propriétés thermo-mécaniques³⁶ de l'EVA, les granulés d'EVA sont chauffés au-dessus de $83 \text{ }^\circ\text{C}$, température de fusion du copolymère (déterminée précédemment), à 100 bar sous presse à compression. Une plaque d'aspect homogène est alors obtenue. Dans cette dernière, des barreaux et des éprouvettes haltères sont découpés à l'emporte-pièce afin de réaliser des essais d'analyse mécanique dynamique (DMA) et de traction uniaxiale (**Figure II- 20**).



Figure II- 20. *Epreuve haltère d'EVA 24 %*

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de déterminer les propriétés viscoélastiques des matériaux en fonction de la température *via* l'application d'une déformation cyclique à une fréquence donnée. Afin de s'affranchir de la dépendance à l'amplitude de déformation, un balayage d'amplitude de déformation à fréquence et température constantes est préalablement effectué afin de déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau. Dans cette région viscoélastique, la réponse du matériau est indépendante de l'amplitude de la déformation et n'impacte pas la structure de l'échantillon. Une variation du module de conservation de plus de 5 % par rapport à la valeur du module de conservation normalisé indique alors la fin du régime viscoélastique linéaire.³⁷ La **Figure II- 21** permet ainsi de mettre en évidence que l'EVA se trouve dans son régime linéaire pour une déformation maximale de 0,5 % pour une fréquence de 1 Hz à 80 °C.

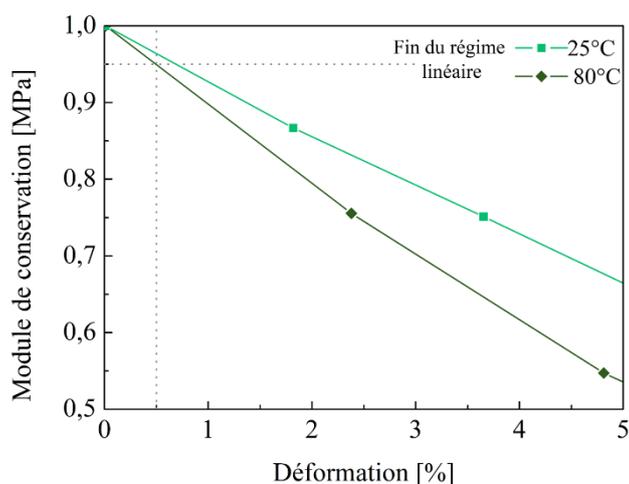


Figure II- 21. *Balayages en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz à 25 °C et 80 °C de l'EVA 24 %*

La **Figure II- 22** est obtenue par un balayage en température à déformation et fréquence constantes respectives de 0,5 % et 1 Hz. Une première chute du module de conservation E' de 1 800 MPa à 295 MPa associée à une augmentation du module de perte E'' sont caractéristiques de la température de transition vitreuse du copolymère. La valeur T_{α} , attribuée à la température de transition vitreuse, est déterminée au maximum du pic du facteur de perte $\tan \delta$: ici T_{α} égale -8,1 °C. Il est de plus possible d'observer un second pic aux alentours de 10 °C qui pourrait être associé à la transition vitreuse du cristal contraint dans la zone amorphe ; c'est-à-dire que cette

dernière pourrait être associée aux zones amorphes proches des domaines cristallins tandis que la T_g des zones amorphes éloignées des domaines cristallins se retrouverait à une plus basse température.^{38, 39} Une seconde hypothèse peut également être émise qui serait d'attribuer ce second pic aux zones amorphes plus riches en acétates de vinyle.

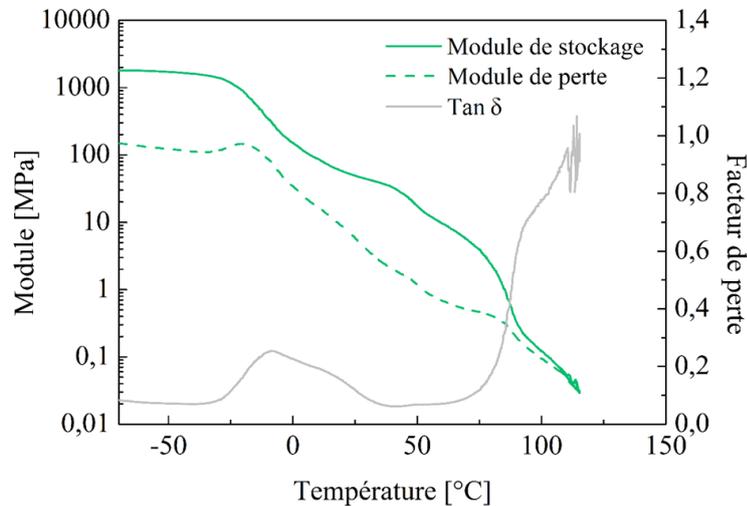


Figure II- 22 : Evolution du module de stockage E' , du module de perte E'' et de $\tan \delta$ de l'EVA 24 % en fonction de la température à une déformation de 0,5 % et une fréquence de 1 Hz

Tandis que le module de conservation est associé à la réponse élastique du matériau (énergie restituée), le module de perte est quant à lui associé à la réponse visqueuse du matériau (énergie dissipée). Le rapport de ces deux modules est défini par la tangente de l'angle de perte (*Équation 2. 5*) et est caractéristique de l'amortissement mécanique.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2. 5)$$

Lorsque ce rapport est inférieur à 1, la contribution élastique dans le matériau est plus forte que la contribution visqueuse et inversement lorsqu'il est supérieur à 1. Ainsi, avec une amplitude maximale de 0,25, il est possible d'affirmer que la structure de l'EVA est à dominante élastique.

Du fait de la large gamme de fusion du copolymère, une chute progressive du module de conservation de 48 MPa à 25 °C à 2 MPa à 80 °C est observée avec l'augmentation de la température. La présence d'un léger « plateau caoutchoutique » aux alentours de 80 °C témoigne d'enchevêtrements des chaînes au sein du copolymère. C'est à partir de 90 °C que la chute drastique du module de conservation met en évidence l'écoulement du copolymère.

D'autre part, des essais de traction sont réalisés afin d'étudier la réponse mécanique du polymère aux grandes déformations. Afin de choisir une vitesse de sollicitation adaptée, le matériau a été soumis à des essais à des vitesses de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (**Figure II- 23**). Pour chaque vitesse, deux éprouvettes ont été sollicitées.

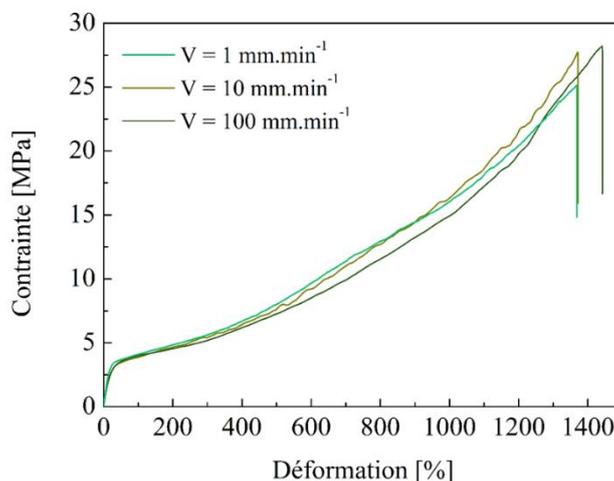


Figure II- 23. *Influence de la vitesse de sollicitation sur les courbes contrainte - déformation*

Bien que le comportement en traction semble similaire pour ces trois vitesses de sollicitation, des tests préliminaires sur un autre polymère (EVA avec 18 % en masse d'acétates de vinyle) ont montré que pour une vitesse de sollicitation de $100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, une diminution de la limite d'élasticité, de la déformation et de la contrainte à la rupture peut être observée en comparaison aux systèmes sollicités à $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Lorsque l'essai est trop rapide, le système peut montrer des difficultés à mettre en mouvements les chaînes de polymères enchevêtrées. Le système devient alors plus sensible aux défauts, ce qui peut entraîner une rupture à de plus faibles déformations. A basse vitesse, le système peut alors s'équilibrer à chaque instant et être vu comme un système thermodynamique connaissant une succession d'états d'équilibre contigus. Il n'y a ainsi pas d'effets dynamiques comme à plus haute vitesse. Afin d'obtenir des essais les reproductibles possibles, une vitesse de $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ a été choisie.

Des essais ont été réalisés à température ambiante et à 60 °C afin d'étudier les propriétés thermo-mécaniques standards sur une plage de température assez large (**Figure II- 24**). Pour chaque température, les courbes contrainte – déformation présentent une première zone de déformation élastique dans laquelle la déformation est réversible, puis une déformation inélastique, dans laquelle la déformation est irréversible. Les courbes obtenues à température ambiante se rapprochent de celles obtenues pour les élastomères. L'EVA montre en effet des

très grandes déformations pouvant être caractéristique d'une hyperélasticité. Une déformation à la rupture moyenne de 1 331 % associée à une contrainte à la rupture moyenne de 22,9 MPa sont obtenues (une déformation à rupture comprise entre 600 et 900 % et une contrainte à rupture de 27 MPa sont fournies par les fiches techniques Arkema (*ANNEXE I*)). L'augmentation de la contrainte avant la rupture est attribuée à une cristallisation accrue sous contrainte. Lorsque le matériau est chauffé à 60 °C, un phénomène de viscosité apparaît. Les courbes sont caractéristiques d'un écoulement assez important, sans prendre beaucoup de contrainte. A cette température, on s'éloigne du caractère hyperélastique observé à l'ambiante. Une déformation à rupture de 722 % pour une contrainte à la rupture de 2,2 MPa sont observées. La diminution de la limite d'élasticité et de l'intensité du durcissement structural lors de la sollicitation à 60 °C peut être attribuée à la fusion partielle des cristallites qui se produit à cette température.⁴⁰

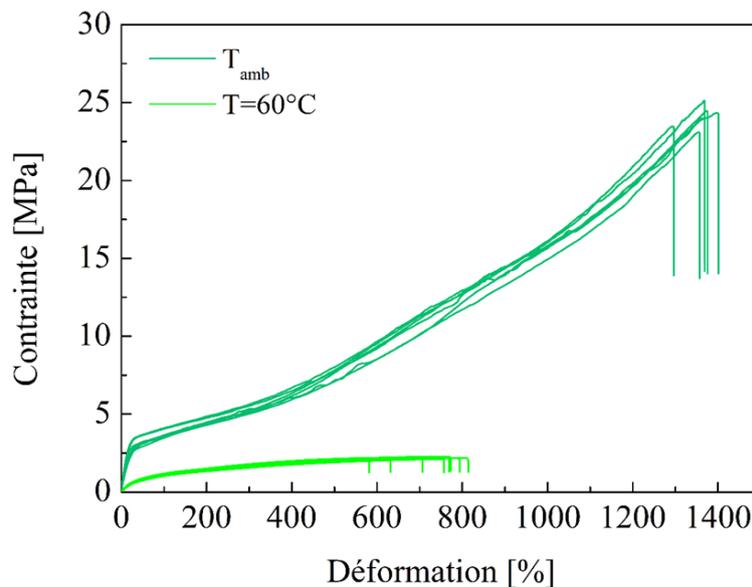


Figure II- 24. *Courbes contrainte – déformation de l'EVA 24 % obtenues par essai de traction uniaxiale à différentes températures à 1 mm.min⁻¹*

Lors de ces essais, une diminution de la section de l'éprouvette est observée lorsque la déformation augmente, caractéristique du comportement élasto-plastique de l'échantillon. Afin de prendre en compte ce phénomène de striction, la courbe contrainte – déformation dite « **rationnelle** » peut être tracée en prenant en compte la diminution de la section S_0 , contrairement à la courbe contrainte – déformation « **conventionnelle** » (**Figure II- 25**, **Figure II- 26**).

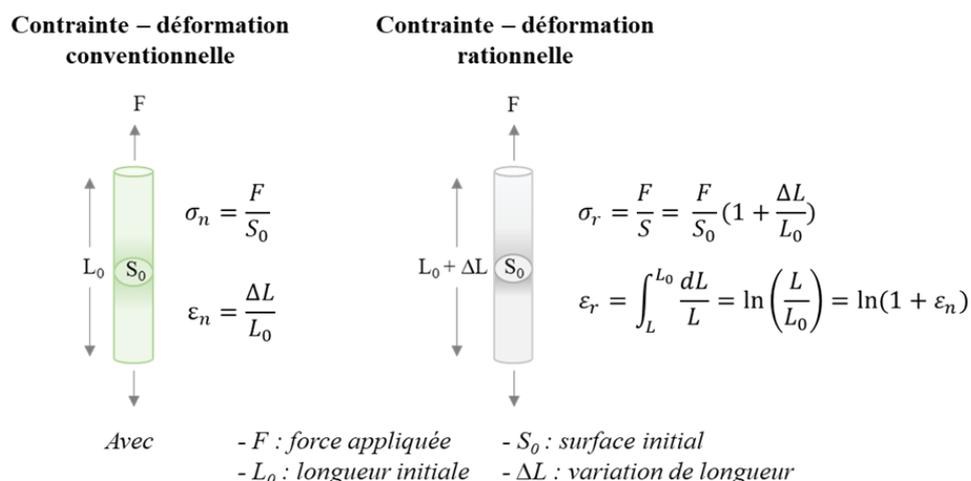


Figure II- 25. Principe d'un essai de traction menant à une courbe contrainte – déformation conventionnelle ou rationnelle

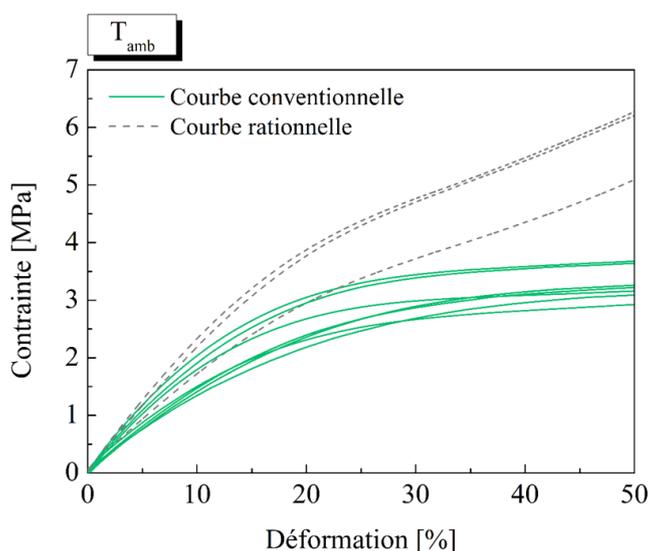


Figure II- 26. Comparaison des courbes conventionnelles et rationnelles contrainte – déformation obtenues par un test de traction uniaxiale à une vitesse de 1 mm.min^{-1} à température ambiante pour l'EVA 24 %

On remarquera qu'à de très faibles déformations et notamment dans le domaine élastique, les courbes conventionnelles et rationnelles sont similaires mais dès lors que la déformation augmente, la diminution de la section s'amplifie et donc plus les courbes conventionnelles et rationnelles diffèrent. La diminution de la section se traduit par une contrainte plus importante. Ainsi, pour tous les systèmes suivants, le module de rigidité à 5 % de déformation est calculé à partir des courbes contrainte – déformation rationnelles et sera dénommé « module vrai ». Le calcul du module d'élasticité vrai E , aussi appelé module d'Young, est obtenu par la

Loi de Hooke à partir de la pente de la partie élastique de la courbe contrainte – déformation (*Équation 2. 6*) :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2. 6)$$

La fusion partielle des cristallites au sein de l'EVA résulte alors en une diminution du module vrai de 19,7 MPa à température ambiante à 3,2 MPa à 60 °C.

3. 2. **Elaboration et caractérisation du réseau polymère témoin**

Afin de pouvoir comparer les propriétés chimiques, mécaniques et de mémoire de forme des matériaux hybrides décrits dans les *Chapitre 3 et 4*, l'élaboration d'un matériau témoin est nécessaire. Pour ce faire et à partir des données de la littérature, nous avons choisi de synthétiser un réseau réticulé à partir de l'EVA en présence de 0,5 % en masse de peroxyde de dicumyle. La partie suivante détaille le mode de synthèse pour obtenir ce matériau ainsi que ses caractérisations structurale, thermique et thermo-mécanique.

3. 2. 1. Synthèse du réseau réticulé

L'élaboration du système modèle EVA – peroxyde de dicumyle (*EVA-DCP*) est réalisée en deux étapes : une première étape de mélange des composés en mélangeur interne puis une seconde étape de mise en forme et de réticulation sous presse à compression.¹⁶

L'utilisation du mélangeur interne pour travailler le polymère au fondu sous un cisaillement important va permettre le mélange et l'homogénéisation des différents composants. De type Banbury, celui-ci est composé d'une chambre de mélange fermée en acier inoxydable résistant à la corrosion par deux plaques thermo-régulées ainsi que de deux rotors qui tournent de façon contrarotative (*Figure II- 27*).⁴¹ Avec un volume disponible proche de 280 cm³, il est possible de réaliser des mélanges à partir de 100 g de matière.

L'élaboration du matériau modèle se fait par ajout de l'EVA dans la chambre de mélange et la mise au fondu est réalisée à une vitesse de mélange de 50 tours par minute à 130 °C. Une fois fondu, 0,5 % en masse de peroxydes de dicumyle est ajouté par le tube de remplissage du mélangeur puis le mélange est effectué pendant 10 min. Une fois terminé, le matériau non réticulé est récupéré puis refroidi à température ambiante.



Figure II- 27. *Mélangeur interne de marque Scamex de type Banbury*

Afin de s'assurer que la réticulation entre l'EVA et les peroxydes ne se produit pas au sein du mélangeur, un suivi du couple durant le mélange est effectué. La **Figure II- 28** montre qu'aucune augmentation du couple n'est observée, donc pas d'augmentation de la viscosité, après l'ajout des peroxydes vérifiant ainsi l'hypothèse qu'aucune réaction ne s'est produite entre les composés lors du mélange. Un test de solubilité dans du toluène à chaud, bon solvant du poly(éthylène – acétate de vinyle), est de plus réalisé sur le matériau en sortie de mélangeur.

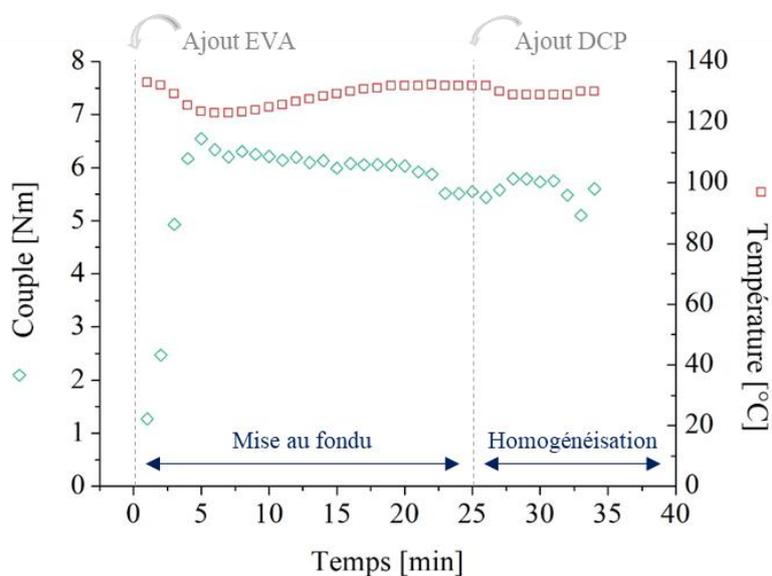


Figure II- 28. *Evolution du couple lors du mélange EVA-DCP*

Sa complète solubilisation permet ainsi de confirmer l'obtention d'un matériau non réticulé en sortie de mélangeur à partir duquel il sera possible de le mettre en forme pendant le processus de réticulation.

La seconde étape consiste à réaliser simultanément la mise en forme et la réticulation du système sous presse chauffante à compression. Après avoir été découpée en morceaux, la matière obtenue en sortie de mélangeur est placée dans un moule d'1,5 mm d'épaisseur sur 12,5 cm de longueur et de largeur puis chauffée à 200 °C sous une pression de 100 bar pendant 20 minutes. Une plaque d'aspect homogène est alors obtenue (**Figure II- 29**).

Afin de mettre en évidence qualitativement la réticulation du système, un test de solubilité est de nouveau réalisé sur le matériau obtenu après cette seconde étape, dans du toluène à chaud. Contrairement au matériau en sortie de mélangeur, celui-ci demeure insoluble et on observe un gonflement de l'échantillon, témoignant de la formation d'un réseau tridimensionnel sous l'action de la décomposition du peroxyde.

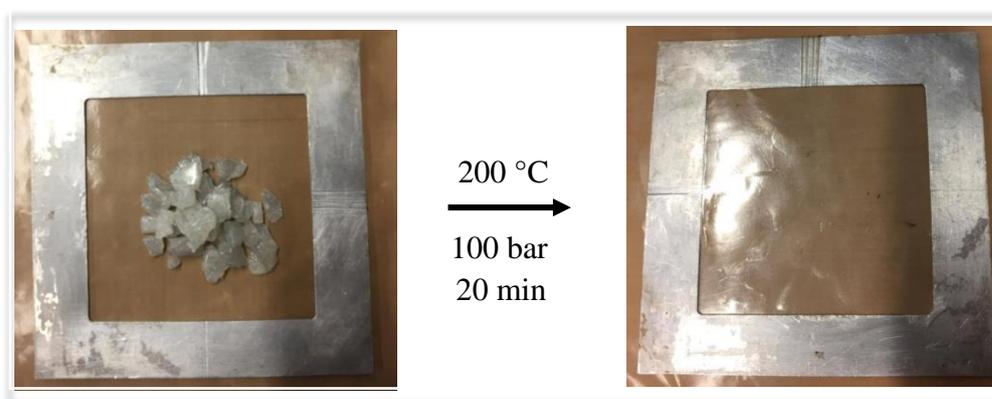


Figure II- 29 : Mise en œuvre et réticulation sous presse de l'EVA-DCP

3. 2. 2. Propriétés thermiques du matériau réticulé

L'analyse thermique par DSC montre que la réticulation du copolymère entraîne un léger décalage des températures de fusion et de cristallisation vers les faibles températures avec des températures respectives de 75,8 °C et de 53,9 °C (**Figure II- 30**). Ce décalage est également observé dans la littérature pour les systèmes EVA – peroxydes, bien qu'avec des taux de fonctions pendantes différents, et a été attribué à une diminution de la taille des domaines cristallins qui peut survenir à la suite de la réticulation du polymère.¹⁶

Par ailleurs, un taux de cristallinité équivalent à celui de l'EVA non réticulé est obtenu après réticulation du matériau par des peroxydes organiques. Les valeurs des températures de fusion et de cristallisation ainsi que les enthalpies correspondantes sont recensées dans le **Tableau II- 5**.

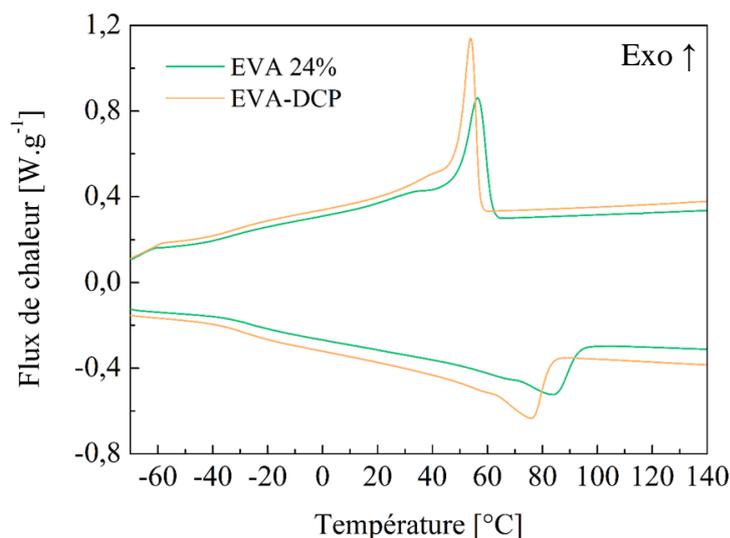


Figure II- 30 : *Comparaison des thermogrammes à 10 °C.min⁻¹ de l'EVA 24 % et de l'EVA- DCP*

Tableau II- 5 : *Evolution des températures de transitions T_f et T_c et leurs enthalpies respectives ΔH_f et ΔH_c*

	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ (%)
EVA 24 %	83,2	56,2	57,3	52,5	19,6
EVA –DCP	75,8	55,5	53,9	54,4	19,3

Tout comme le copolymère, l'EVA réticulé par les peroxydes montre une première variation de masse à partir de 290 °C, attribuée à l'élimination d'acide acétique, suivie de la décomposition à une température légèrement plus importante de la chaîne carbonée à partir de 400 °C (**Figure II- 31**).

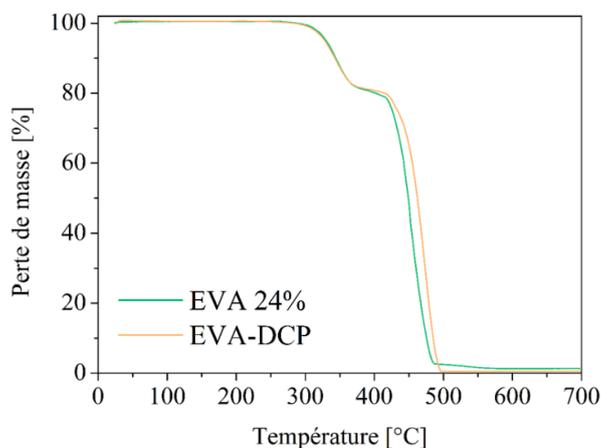


Figure II- 31. *Comparaison des propriétés thermiques de l'EVA 24 % et EVA-DCP par analyse thermogravimétrique réalisée à 10 °C.min⁻¹ sous air*

La présence de peroxydes au sein du polymère n'a donc peu d'influence sur sa dégradation.

3. 2. 3. Propriétés thermo-mécaniques

◆ *Propriétés mécaniques aux petites déformations*

Précédemment, le balayage en température de l'EVA a été effectué à une déformation et une fréquence constantes respectives de 0,5 % et 1 Hz. Afin de s'assurer que les matériaux élaborés se trouvent dans un régime linéaire lors des balayages en température effectués à une déformation de 0,5 %, des balayages préliminaires en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz sont automatiquement effectués, et ce à différentes températures. La **Figure II- 32** montre que quelle que soit la température, une chute du module normalisé de plus de 5 % n'est pas observée avant 1 % de déformation. Ainsi, les balayages en température peuvent être effectués à une déformation de 0,5 % pour une fréquence d'1 Hz pour le matériau témoin réticulé.

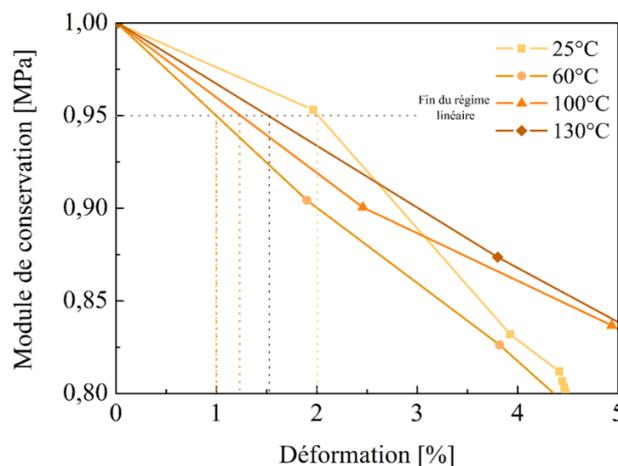


Figure II- 32. Balayage en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz de l'EVA-DCP

La comparaison des balayages en température de l'EVA-DCP présentée en **Figure II- 33** montre un module de conservation dans le domaine vitreux à -60 °C de 1 023 MPa. De plus, la réticulation semble n'avoir que peu d'impact sur les transitions thermiques et une valeur au maximum de $\tan \delta$ de $-8,1\text{ °C}$, similaire à celle observée pour le copolymère non réticulé, est obtenue et attribuée à la transition vitreuse. Le second pic à plus haute température n'est cependant plus visible. Le matériau réticulé montre également une amplitude de $\tan \delta$ légèrement plus élevée. Ainsi, il aura un caractère plus visqueux que l'EVA non réticulé.

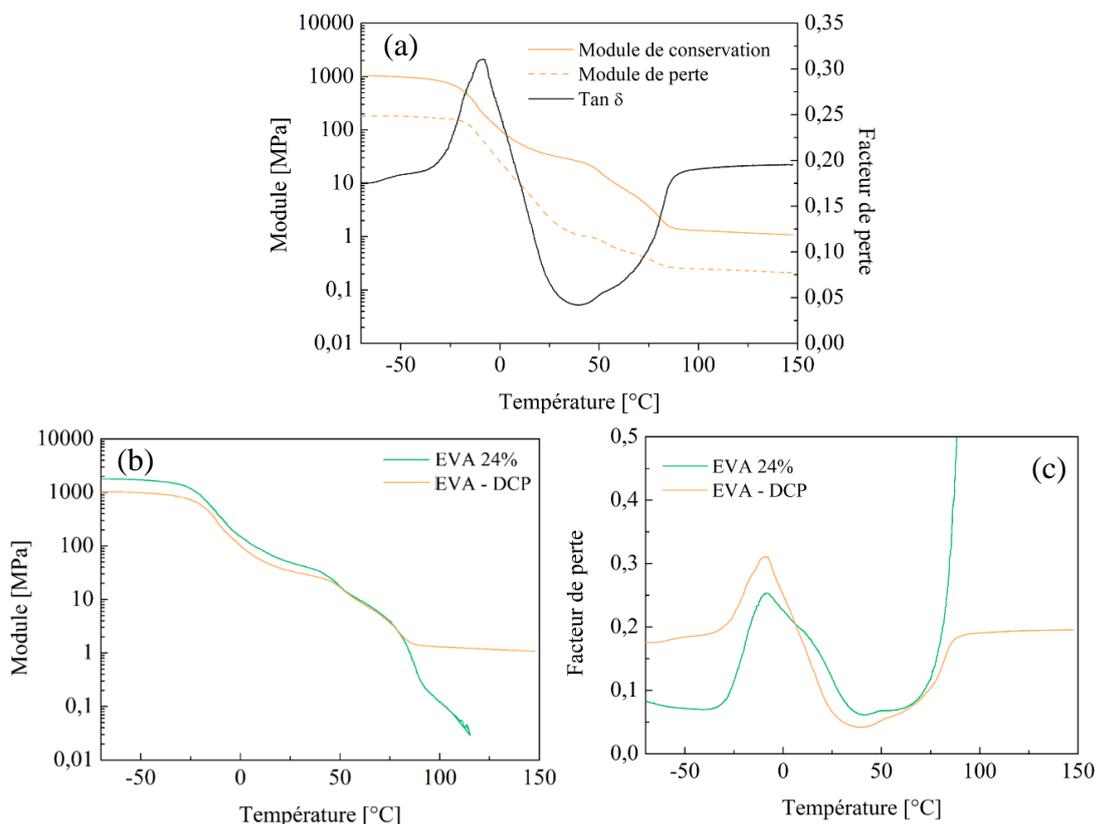


Figure II- 33 : (a) *Evolution du module de stockage E' , du module de perte E'' et de $\tan \delta$ de l'EVA-DCP à une déformation de 0,5 % et une fréquence de 1 Hz* (b) *Comparaison du module de conservation de l'EVA 24 % et EVA-DCP* (c) *Comparaison du facteur de perte de l'EVA 24 % et EVA-DCP*

De plus, cette analyse permet de confirmer la réticulation des chaînes macromoléculaires par la présence d'un plateau caoutchoutique au-delà de la fusion et jusqu'à 150 °C. En effet, contrairement au copolymère initial, un maintien du module de conservation est observé après la température de fusion du matériau, en accord avec la réticulation chimique du matériau. La courbe montre de plus qu'il n'y a plus d'enchevêtrement lorsque l'EVA est réticulé (**Figure II- 33**).

Des modèles de comportement viscoélastique⁶ ont montré que la valeur du module au plateau permet par ailleurs de remonter à la masse entre points de réticulation (**Équation 2. 7**) et à la densité de réticulation (**Équation 2. 8**) :

$$E_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (2.7)$$

Avec, ρ la masse volumique du matériau ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), R la constante molaire des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température (K) et M_e la masse entre réticulation ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\rho_e = \frac{E_N^0}{3RT} \quad (2.8)$$

Avec, ρ_e la densité de réticulation en mol.m^{-3} , R la constante molaire des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T la température (K).

Bien que ces modèles soient applicables uniquement pour des systèmes homogènes, ils ont ici été utilisés dans le but de pouvoir comparer la tendance générale des masses entre réticulation et des densités de réticulation obtenues pour chaque système. Avec un module au plateau 1,1 MPa et une densité de $0,94 \text{ g.cm}^{-3}$, on obtient $M_e = 3\,006 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho_e = 104 \text{ mol.cm}^{-3}$ sont respectivement obtenues.

◆ *Propriétés mécaniques aux grandes déformations*

Afin d'étudier l'influence de la réticulation sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations, les courbes contrainte – déformation à différentes températures ont été comparées à celles obtenues pour le copolymère non réticulé. A température ambiante, le polymère réticulé montre un comportement de type élasto-viscoplastique similaire à celui du polymère non réticulé. La valeur de la limite d'élasticité semble légèrement amoindrie par la réticulation. Une vive augmentation rapide de la contrainte, caractéristique d'un durcissement structural, est observée. Il est cependant possible de remarquer une accentuation de ce phénomène de durcissement, qui peut être attribuée à la diminution du réarrangement des chaînes lors de la déformation par la réticulation.

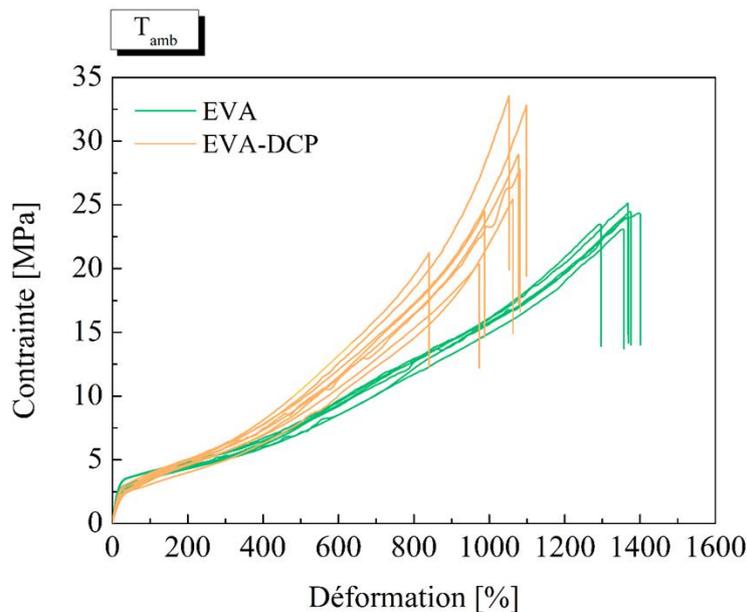


Figure II- 34. *Comparaison des courbes contrainte – déformation obtenues par traction uniaxiale à une vitesse de 1 mm.min^{-1} de l'EVA 24 % et EVA-DCP à température ambiante*

Ceci se traduit ainsi par une augmentation de la contrainte à la rupture de 26,8 MPa associée à une diminution de l'élongation maximale de 1 022 % (**Figure II- 34**).

Tandis qu'à 60 °C l'EVA montre un comportement avec un écoulement important, l'**EVA-DCP** conserve un comportement de type élastomère. À 100 °C, alors qu'il est impossible de réaliser un essai de traction pour le copolymère car celui-ci coule au-dessus de sa température de fusion, l'essai sur le matériau réticulé a pu être réalisé. En effet, bien que le matériau se ramollisse au-dessus de sa température de fusion, la réticulation empêche les chaînes de glisser et ainsi au matériau de couler. Pour une température de 100 °C, un fort écoulement est observé. Les valeurs d'élongation et de contrainte à la rupture sont largement diminuées avec une déformation maximale de l'ordre de 400 % et une contrainte maximale inférieure à 1 MPa (**Figure II- 35**). Les valeurs moyennes obtenues pour les contraintes et les élongations à la rupture sont rassemblées dans le **Tableau II- 6**. À noter qu'il est impossible d'obtenir des valeurs précises des contraintes et déformations à la rupture lors de l'essai à 60 °C. L'analyse se faisant dans une enceinte climatique, l'élongation ne peut en effet excéder la taille du four et la mesure au-delà de 950 % de déformation est impossible.

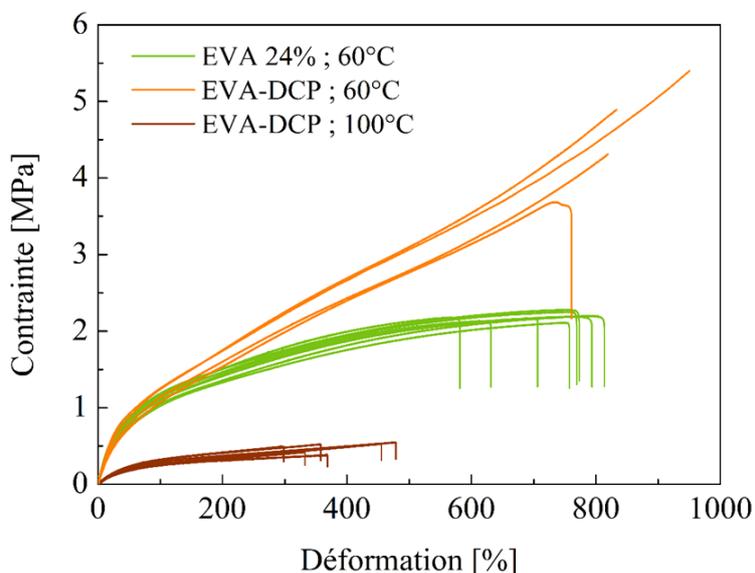


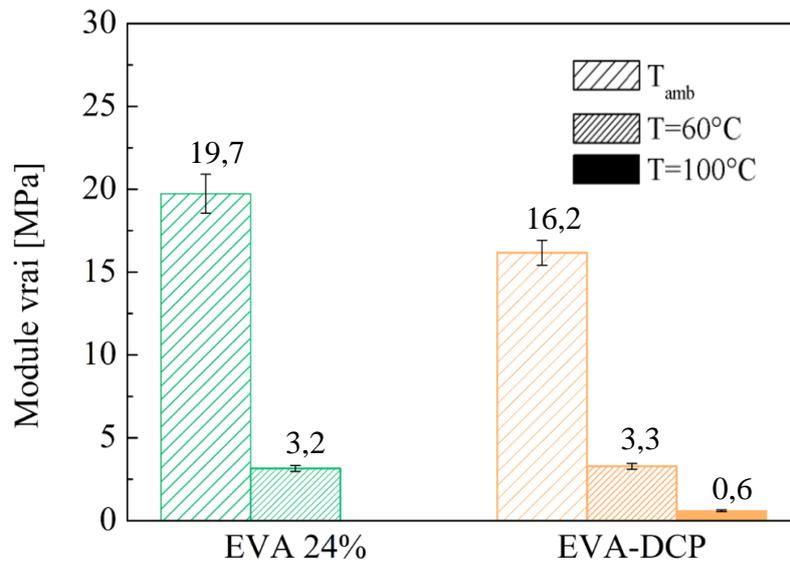
Figure II- 35 : Comparaison des courbes contrainte – déformation obtenues par traction uniaxiale à une vitesse de 1 mm.min^{-1} de l'EVA 24 % et EVA-DCP à 60 °C et 100 °C

Tableau II- 6 : *Comparaison des propriétés mécaniques des systèmes à différentes températures*

	T_{amb}		$T = 60^{\circ}C$		$T = 100^{\circ}C$	
	ϵ_r	σ_r	ϵ_r	σ_r	ϵ_r	σ_r
EVA 24%	$1331 \pm 42^*$	$22,9 \pm 1,1^*$	$722 \pm 29^*$	$2,2 \pm 0,02^*$		
EVA - DCP	$1018 \pm 33^{**}$	$26,1 \pm 1,7^{**}$			$382 \pm 29^{***}$	$0,5 \pm 0,03^{***}$

Moyenne réalisée sur : *8 éprouvettes **10 éprouvettes ***6 éprouvettes

Ainsi, pour tous les systèmes étudiés à partir du copolymère d'EVA, la détermination de ce coefficient de proportionnalité a été effectuée pour une déformation de 5 %. Il est possible de voir sur la **Figure II- 36** que la réticulation du copolymère n'a pas d'impact sur les modules élastiques à température ambiante ainsi qu'à 60 °C et des valeurs respectives de 16,2 MPa et 3,3 MPa sont obtenues. La réticulation permet ainsi au système de ne pas couler lorsque l'échantillon est sollicité au-dessus de sa température de fusion. Un module relativement faible de 0,6 MPa est obtenu à 100 °C pour l'EVA réticulé.

**Figure II- 36.** *Comparaison des modules d'Young de l'EVA 24 % et de l'EVA-DCP à différentes températures*

CONCLUSION

L'objectif premier de ce chapitre était d'effectuer un état de l'art sur les propriétés de mémoire de forme de l'EVA recensées dans la littérature. Les nombreux articles publiés ont montré que ce copolymère montre aussi bien des propriétés de mémoire de forme simple sens que double sens mais il est également capable, du fait de sa large gamme de fusion, de montrer des propriétés multiformes. Cette large gamme de fusion le rend ainsi adaptable en termes de propriétés de mémoire de forme. C'est ainsi pour sa polyvalence, son adaptabilité et ses propriétés de mémoire de forme que notre choix s'est porté sur l'EVA comme matrice organique dans l'élaboration de matériaux hybrides.

Le second objectif, était d'acquérir une bonne connaissance de l'EVA commercial. Pour cela, des caractérisations structurales, thermiques et thermo-mécaniques ont été effectuées afin de déterminer les propriétés mécaniques du copolymère, de déterminer ses températures de transitions ainsi que le taux d'acétate de vinyle impactant directement le taux de cristallinité et de ce fait les domaines cristallins directement engagés comme domaines d'échanges dans le phénomène de mémoire de forme.

Le dernier objectif de ce chapitre résidait dans l'élaboration d'un matériau témoin réticulé par des peroxydes comme base de comparaison avec les matériaux hybrides décrits dans le *Chapitre 3*. La première étape consistait en effet en une reproduction de synthèse décrite dans la littérature puis de s'assurer que ce système possédait toutes les conditions nécessaires pour montrer des propriétés de mémoire de forme. Ainsi, c'est par des analyses thermiques et thermo-mécaniques que la réticulation par les peroxydes et la conservation des domaines d'échanges cristallins, indispensables à la propriété de mémoire de forme, ont pu être mis en évidence. Pour finir, la détermination des propriétés mécaniques a été réalisée puis sera comparées à celles des matériaux hybrides.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Perrin, M. W.; Fawcett, W.; Williams, E. G. U. S. 2,200,429, 1940.
- (2) Gibson, R. O.; Perrin, M. W.; Marnig, J. U. K. 471,590, 1936.
- (3) Lendlein, A.; Kelch, S. *Angew. Chemie* **2002**, *41*, 2034–2057.
- (4) Carrega, M. *Matières plastiques*, Dunod.; 2007.
- (5) Polymères, G. F. d'études et d'applications des. *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires* .; 1996; Vol. 10.
- (6) Halary, J. L.; Lauprêtre, F. *De la macromolécule au matériau polymère. Synthèse et propriétés des chaînes*; Belin, Ed.; 2006.
- (7) Henderson, A. M. *IEEE Electr. Insul. Mag.* **1993**, *9*, 30–38.
- (8) Arkema. Ethylene vinyl acetate (EVA) copolymers - <https://www.evatane.com/en/>.
- (9) Li, F.; Zhu, W. E. I.; Zhang, X.; Zhao, C.; Xu, M. A. O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1063–1070.
- (10) Thaworn, K.; Buahom, P.; Areerat, S. *Open J. Polym. Chem.* **2012**, *2*, 77–85.
- (11) Zhao, Q.; Qi, H. J.; Xie, T. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *49–50*, 79–120.
- (12) Xie, T. *Polymer* **2011**, *52*, 4985–5000.
- (13) Bellin, I.; Kelch, S.; Langer, R.; Lendlein, A. *PNAS* **2006**, *103*, 18043–18047.
- (14) Kolesov, I. S.; Radusch, H. J. *Express Polym. Lett.* **2008**, *2*, 461–473.
- (15) Hoehner, R.; Raidt, T.; Krumm, C.; Meuris, M.; Katzenberg, F.; Tiller, J. C. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214*, 2725–2732.
- (16) Nöchel, U.; Kumar, U. N.; Wang, K.; Kratz, K.; Behl, M.; Lendlein, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2446–2456.
- (17) Kratz, K.; Madbouly, S. a.; Wagermaier, W.; Lendlein, A. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4058–4062.
- (18) Qian, C.; Dong, Y.; Zhu, Y.; Fu, Y. *Smart Mater. Struct.* **2016**, *25*, 1–8.
- (19) Li, J.; Rodgers, W. R.; Xie, T. *Polymer* **2011**, *52*, 5320–5325.
- (20) Chung, T.; Romo-Uribe, A.; Mather, P. T. *Macromolecules* **2008**, *41*, 184–192.
- (21) Okada, T.; Ikushige, T. *Polym. J.* **1977**, *9*, 121–126.
- (22) Pham, Q. T.; Pétiard, R.; Waton, H.; Llauro-Darricades, M.-F. *Proton and carbon nmr spectra of polymers*; Wiley, Ed.; 1991.
- (23) Koopmans, R. J.; Van Der Linden, R.; Vansant, E. F. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, *22*, 878–882.
- (24) Souza, M. G. De; Tavares, M. I. B. *Polym. Test.* **1998**, *17*, 533–541.

- (25) Stael, G. C.; Tavares, M. I. B. *Polym. Test.* **1997**, *16*, 193–198.
- (26) Huskic, M.; Sebenik, A. *Polym. Int.* **1993**, *31*, 41–44.
- (27) Meszlényi, G.; Körtvélyessy, G. *Polym. Test.* **1999**, *18*, 551–557.
- (28) Litvinov, V. M.; De, P. P. *Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials*; LTD, R. T., Ed.; 2002.
- (29) Parker, J. R.; Waddell, W. H. *J. elastomers Plast.* **1996**, *28*, 140–160.
- (30) Choi, S.; Kim, E. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2017**, *127*, 1–7.
- (31) Hrdina, K. E.; Halloran, J. W.; Oliveira, A.; Kaviany, M. *J. Mater. Sci.* **1998**, *33*, 2795–2803.
- (32) Rimez, B.; Rahier, H.; Assche, G. V.; Artoos, T.; Biesemans, M.; Mele, B. V. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 800–810.
- (33) Choi, S.; Son, C. E. *Polym. Test.* **2016**, *56*, 214–219.
- (34) Riva, A.; Camino, G.; Fomperie, L.; Amigouët, P. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *82*, 341–346.
- (35) Russell, K. E.; Hunter, B. K.; Heyding, R. D. *Polymer* **1997**, *38*, 1409–1414.
- (36) Halary, J. L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L. *Mécanique des matériaux*, Belin.; 2008.
- (37) TA Instruments. *TA Instruments Therm. Anal. Rheol.* **1997**, 61.
- (38) Soares, B. G.; Alves, F.; Oliveira, M. G.; Moreira, A. C. F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 239–249.
- (39) Dutta, J.; Naskar, K. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 60831–60841.
- (40) Hobeika, S.; Men, Y.; Strobl, G. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1827–1833.
- (41) Kausch, H.-H.; Heymans, N.; J. G. Plummer, C.; Decroly, P. *Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques - principe de mise en oeuvre*; 2001.

Chapitre 3 :

Élaboration des polymères nanocomposites

SOMMAIRE

1.	MATERIAUX HYBRIDES : STRATEGIES D'OBTENTION.....	146
1. 1.	Importance des interactions organiques – inorganiques.....	146
1. 2.	Le procédé sol-gel : un contrôle de la réactivité des précurseurs.....	148
1. 3.	Nanocomposites à partir du poly(éthylène-acétate de vinyle) : stratégies d'obtention	152
2.	NANOCOMPOSITE A PARTIR D'OXO-OLIGOMERE DE SILICIUM.....	156
2. 1.	Etude du polydiéthoxysiloxane	156
2. 2.	Elaboration et mise en œuvre des nanocomposites	158
2. 3.	Caractérisation du nanocomposite EVA-PDEOS	162
2. 3. 1.	Caractérisations thermiques et structurales	162
2. 3. 2.	Propriétés thermo-mécaniques	164
3.	NANOCOMPOSITES A PARTIR D'UN OXO-OLIGOMERE DE TITANE	168
3. 1.	Etude du polydibutyltitanate	168
3. 2.	Elaboration et mise en œuvre des nanocomposites	171
3. 2. 1.	Mise en évidence du rôle catalytique du titane dans la réaction de transestérification	171
3. 2. 2.	Synthèse et mise en œuvre des matériaux hybrides	172
3. 2. 3.	Mise en évidence de la réticulation chimique	174
3. 3.	Caractérisations des nanocomposites EVA-PbTi.....	177
3. 3. 1.	Propriétés thermiques et structurales.....	177
3. 3. 2.	Propriétés thermo-mécaniques	185
3. 3. 3.	Influence du traitement thermique	197
3. 3. 4.	Vers un renfort plus marqué.....	201
	CONCLUSION.....	205
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	207

TABLE DES FIGURES

Figure III- 1. Organoalcoxysilanes ⁸	147
Figure III- 2. Modificateur ou formateur de réseaux utilisés pour l'élaboration de matériaux hybrides de classe II en présence de cations métalliques	147
Figure III- 3. Réactions d'hydrolyse – condensation.....	148
Figure III- 4. Influence des groupements R de l'alcoxyde M(OR) ₄ sur la coordinence du titane	150
Figure III- 5. Réaction de substitution partielle entre l'alcoxyde de titane et BL-H	150
Figure III- 6. Exemple d'élaboration d'un polymère nanocomposite à partir d'un alcoxyde de zirconium modifié par un ligand bidentate (β-cétoester) polymérisable par voie organique	151
Figure III- 7. Réaction d'échange de transestérification entre la fonction ester de l'acétate de vinyle et les groupements -OR de l'alcoxyde de silicium (R=propyl) ¹⁷	152
Figure III- 8. Formule théorique du polydiéthoxysiloxane	153
Figure III- 9. Ti ₁₆ O ₁₆ (OEt) ₃₂ : oxo-alcoxo-cluster de titane ¹⁸	153
Figure III- 10. Réaction de transestérification en présence d'un alcoxyde de titane.....	154
Figure III- 11. Mécanismes possibles de réaction de transestérification d'un alcoxyde de titane avec un ester	154
Figure III- 12. Formule théorique du polydibutyltitanate.....	155
Figure III- 13. Réaction de transestérification entre le poly(éthylène – acétate de vinyle et le polydiéthoxysiloxane	156
Figure III- 14. Spectre RMN ²⁹ Si (400 MHz) du PEDEOS commercial.....	157
Figure III- 15. Formule hypothétique du PDEOS pour n+m = 3-4	157
Figure III- 16. Evolution du couple lors du mélange EVA-PDEOS-DBTO	159
Figure III- 17. Réticulation sous presse du matériau hybride 1VA : 0,5Si	160
Figure III- 18. Comparaison des bandes caractéristiques de l'EVA et du matériau hybride 1VA : 0,5Si par analyse infrarouge.....	161
Figure III- 19. RMN CP-MAS ²⁹ Si du matériau hybride 1VA : 0,5Si	161
Figure III- 20. Comparaisons des thermogrammes de l'EVA et du matériau hybride 1VA : 0,5Si réalisés en DSC à 10 °C.min ⁻¹	162
Figure III- 21. Comparaison des diffractogrammes de l'EVA et du matériau hybride 1VA : 0,5Si	163

Figure III- 22. Comparaison des propriétés thermiques de l'EVA et du matériau hybride 1VA : 0,5Si par analyse thermogravimétrique réalisée à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air.....	164
Figure III- 23. Evolution du module de conservation, de perte et de $\tan \delta$ en fonction de la température de l'EVA, de l'EVA-DCP et du matériau hybride 1VA : 0,5Si	165
Figure III- 24. Comparaisons des courbes contrainte-déformation de l'EVA, l'EVA-DCP et du matériau hybride 1VA : 0,5Si lors d'essais de traction uniaxiale à $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ à température ambiante	166
Figure III- 25. Comparaison des modules d'Young vrais, des contraintes et des déformations à rupture obtenus lors d'essais de traction uniaxiale à température ambiante de l'EVA, de l'EVA-DCP et du matériau hybride 1VA : 0,5Si	166
Figure III- 26. Courbes contrainte-déformation de l'EVA et du matériau hybride 1VA : 0,5Si lors d'essais de traction uniaxiale à $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$	167
Figure III- 27. Comparaison des modules d'Young vrais, des contraintes et des déformations à rupture obtenus lors d'essais de traction uniaxiale à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de l'EVA, de l'EVA-DCP et du matériau hybride 1VA :0,5Si	167
Figure III- 28. Détermination des bandes caractéristiques du polydibutyltitanate par analyse infrarouge	168
Figure III- 29. Spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) du polydibutyltitanate.....	169
Figure III- 30. Formules hypothétiques du polydibutyltitanate (a) $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ sous forme trimère (b) en présence de groupements $-\text{OBU}$ pontants et terminaux.....	170
Figure III- 31. Spectre RMN ^{17}O du polydibutyltitanate en acquisition standard et avec la méthode d'écho de Hahn.....	170
Figure III- 32. Réaction de transestérification entre le poly(éthylène-acétate de vinyle) et le polydibutyltitanate.....	171
Figure III- 33. Suivi cinétique par RMN ^1H de la réaction de transestérification entre la fonction ester de l'EVA et la fonction $-\text{OBU}$ du polydibutyltitanate.....	172
Figure III- 34. Matériaux hybrides synthétisés obtenus par voie solvant.....	174
Figure III- 35. Comparaison des spectres infrarouge en fonction du taux de polydibutyltitanate	175
Figure III- 36. Analyses thermogravimétriques des matériaux hybrides réalisées à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air	176
Figure III- 37. Comparaison des thermogrammes des matériaux hybrides en présence de différents taux de titane réalisés à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	178

Figure III- 38. Thermogrammes des matériaux hybrides (a) 1VA : 0,44Ti (b) 1VA : 2,2Ti obtenus par DSC modulée.....	179
Figure III- 39. Comparaison des diffractogrammes des matériaux hybrides en présence de différents taux de titane	180
Figure III- 40. Clichés MEB de la surface du matériau hybride 1VA : 0,44Ti (a) brut (b) couplé à l'EDX (c) coupe (d) point de rupture	181
Figure III- 41. Clichés MEB de la surface du matériau hybride 1VA : 2,2Ti	182
Figure III- 42. Clichés MEB d'une coupe (a et b) réalisée au scalpel du matériau hybride 1VA : 2,2Ti (b) réalisée au microtome du matériau hybride 1VA : 2,2Ti	182
Figure III- 43. Clichés MEB d'un point de rupture d'une éprouvette du matériau hybride 1VA : 2,2Ti sollicitée à température ambiante et distribution de la taille des domaines plus riches en titane	183
Figure III- 44. Clichés MEB d'un point de rupture d'une éprouvette du matériau hybride 1VA : 2,2Ti sollicitée à (a) 60 °C (b) 100 °C et distribution de la taille des domaines plus riches en titane	183
Figure III- 45. Clichés MET d'une coupe au MET du matériau hybride 1VA : 2,2Ti	184
Figure III- 46. Clichés MET couplés à l'EDX du matériau hybride 1VA : 2,2Ti	184
Figure III- 47. Balayages en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz à différentes températures des matériaux hybrides (a) 1VA : 0,1Ti ; (b) 1VA : 0,44Ti ; (c) 1VA : 2,2Ti	185
Figure III- 48. Evolution du module de conservation, de perte et de $\tan \delta$ en fonction de la température des matériaux hybrides (a) 1VA : 0,1Ti (b) 1VA : 0,44Ti (c) 1VA : 2,2Ti	186
Figure III- 49. Comparaison du module de conservation et du facteur de perte	187
Figure III- 50. Courbes contrainte-déformation des matériaux hybrides 1VA : 0,1Ti et 1VA : 0,44Ti obtenues par traction uniaxiale à différentes températures à 1mm.min ⁻¹	189
Figure III- 51. Courbes contrainte-déformation du matériau hybride 1VA : 2,2 Ti obtenues par traction uniaxiale à différentes températures à 1mm.min ⁻¹	190
Figure III- 52. Comparaison des courbes contrainte – déformation entre l'EVA et les matériaux hybrides à température ambiante.....	191
Figure III- 53. Comparaison des modules d'Young vrai obtenus à température ambiante de l'EVA, des matériaux hybrides et du matériau témoin	192
Figure III- 54. Comparaison des contraintes et des déformations à rupture en fonction du taux de titane lors d'essais effectués à température ambiante.....	193
Figure III- 55. Comparaisons des courbes contrainte-déformation entre l'EVA, l'EVA-DCP et les matériaux hybrides à 60 °C.....	193

Figure III- 56. Evolution des modules d'Young vrai obtenus à 60 °C en fonction du taux de titane	194
Figure III- 57. Evolution des déformations et des contraintes à la rupture en fonction du taux de titane lors d'essais effectués à 60 °C	195
Figure III- 58. Comparaison des courbes contrainte-déformation entre l'EVA et les matériaux hybrides 1VA : 0,44Ti et 1VA : 2,2Ti à 100 °C	195
Figure III- 59. Evolution des modules d'Young vrais obtenus à 100 °C en fonction du taux de titane	196
Figure III- 60. Evolution des déformations et contraintes à rupture en fonction du taux de titane lors d'essais effectués à 100 °C.....	197
Figure III- 61. Comparaison des analyses thermogravimétriques des échantillons bruts de synthèse et des échantillons ayant subi un traitement thermique (TT) (a) 1VA 0,44Ti (b) 1VA : 2,2Ti	198
Figure III- 62. Influence du traitement thermique sur les propriétés thermique (a) 1VA : 0,44Ti (b) 1VA : 2,2Ti	199
Figure III- 63. Influence du traitement thermique sur les modules de conservation à une déformation de 0,5 % et fréquence de 1 Hz de (a) 1VA : 0,44Ti (b) 1VA : 2,2Ti	199
Figure III- 64. Influence sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations pour les hybrides (a) 1VA : 0,44Ti (b) 1VA : 2,2Ti	200
Figure III- 65. Matériaux hybrides obtenus par voie solvant	202
Figure III- 66. Comparaisons des thermogrammes des matériaux hybrides en présence de différents taux de titane réalisés à 10 °C.min ⁻¹	202
Figure III- 67. Evolution des modules de conservation, de perte et de tan δ en fonction de la température (a) EVA 40 % (b) EVA40 - 1VA : 0,44Ti (c) EVA40 - 1VA : 2,2Ti (d) pour tous les systèmes	203
Figure III- 68. Courbes contrainte – déformation de l' EVA40 - 1VA : 2,2Ti à température ambiante et à 60 °C	204
Figure III- 69. Comparaison des modules de rigidité des matériaux hybrides au matériau témoin.....	206

TABLE DES TABLEAUX

Tableau III- 1. Comparaison de l'électronégativité, de la charge partielle sur le métal et du défaut de coordinence des alcoxydes	149
Tableau III- 2. Intégration des pics RMN ^{29}Si du PDEOS.....	158
Tableau III- 3. Composition du matériau synthétisé, pourcentages massiques (W) et volumiques (V).....	159
Tableau III- 4. Evolution des températures de transitions T_f et T_c et leurs enthalpies respectives ΔH_f et ΔH_c	163
Tableau III- 5. Valeurs du module de conservation E et de $\tan \delta$ à T_α	165
Tableau III- 6. Systèmes étudiés, pourcentages massiques (W) et volumiques (V) EVA : PbTi	173
Tableau III- 7. Evolution des températures de transition T_f et T_c et leur enthalpie respective ΔH_f et ΔH_c	179
Tableau III- 8. Valeurs du module de conservation E' et de $\tan \delta$ à T_α	188
Tableau III- 9. Valeurs de masses entre points de réticulation et de la densité de réticulation des matériaux hybrides.....	188
Tableau III- 10. Valeurs de modules d'Young E, d'élongations à rupture ϵ_r et de contraintes à rupture σ_r à différentes températures des matériaux hybrides 1VA : 0,1Ti et 1VA : 0,44Ti	190
Tableau III- 11. Valeurs de modules d'Young E, d'élongation à rupture ϵ_r et de contrainte à rupture σ_r à différentes températures du matériau hybride 1VA : 2,2Ti	191
Tableau III- 12. Influence du traitement thermique (TT) sur les valeurs de modules d'Young E, d'élongation à rupture ϵ_r et de contrainte à rupture σ_r à différentes températures	201
Tableau III- 13. Valeurs du module de conservation E et de $\tan \delta$ à T_α	204

ÉLABORATION DES NANOCOMPOSITES

Les travaux sur les polymères nanocomposites ont montré que l'introduction de composantes inorganiques de taille nanométrique au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer les propriétés, notamment mécaniques, des polymères.^{1,2} En effet, la grande quantité d'interface organique – inorganique générée par l'échelle nanoscopique permet dès de faibles taux de charge, un renfort efficace du polymère. La chimie des hybrides offre également une grande versatilité, tant dans la composition des composantes inorganiques et des composantes organiques que dans sa nanostructuration (de la nanoparticule dispersée aux réseaux interpénétrés oxydes/polymères), qui peut directement impacter les propriétés des polymères.^{3,4}

Dans le but d'élaborer de nouveaux matériaux hybrides à mémoire de forme, la première partie de ce chapitre exposera brièvement quelques stratégies d'obtentions des matériaux hybrides à partir du procédé sol-gel. C'est au travers de la compréhension de la réactivité et des interactions organiques – inorganiques des alcoxydes métallo-organiques que la stratégie d'élaboration des nanocomposites pourra être envisagée. Puis, le choix des composantes inorganiques dans le but de moduler la nature de l'interface organique – inorganique, sera exposé.

La synthèse des matériaux hybrides sera ensuite décrite, en s'attachant tout particulièrement aux conditions nécessaires (domaines d'échanges cristallins et nœuds de réticulation chimique) pour générer un effet mémoire. Ces travaux étant réalisés en collaboration avec la société PSA-Groupe, les nanocomposites ont été synthétisés à partir de réactifs chimiques disponibles à l'échelle industrielle.

Les caractérisations structurales, thermiques et thermo-mécaniques aux petites et grandes déformations des matériaux hybrides synthétisés seront ensuite exposées. L'influence de la composition, de la nature de la composante inorganique, de la nature des interactions à l'interface organique – inorganique ainsi que de la nanostructuration sera étudiée. Les propriétés obtenues comparées à celles des matériaux témoins *EVA* et *EVA-DCP* (*Chapitre 2*) seront discutées.

1. MATERIAUX HYBRIDES : STRATEGIES D'OBTENTION

1. 1. Importance des interactions organiques – inorganiques

Bien que leur composition puisse être un critère de classification des matériaux hybrides, la nature de l'interface organique – inorganique et donc la nature des interactions entre les constituants permet de définir deux classes de matériaux : les matériaux hybrides de **classe I** et de **classe II**.⁵ Ces classes se différencient par la force des interactions entre les composants.

Les matériaux hybrides issus du procédé sol-gel sont obtenus dans des conditions de synthèse de chimie douce (températures de synthèse généralement comprises entre 20 °C et 100 °C à pression atmosphérique).^{6,7} Ces matériaux se développent depuis plus de 30 ans *via* la recherche académique mais aussi industrielle.^{3,8,9} Le procédé sol-gel permet l'élaboration d'oxydes à partir de précurseurs moléculaires en solution à des températures nettement inférieures à celles des voies conventionnelles d'élaboration de verres ou de céramiques. Aussi, ce procédé de chimie douce rend la formation d'oxydes compatible avec des molécules fragiles, comme les molécules organiques, avec des polymères, voire avec des molécules biologiques, permettant ainsi l'élaboration de matériaux hybrides. Les réactions de polymérisation inorganique mises en jeu dans le procédé sol-gel font intervenir majoritairement des précurseurs moléculaires de type alcoxydes métallo-organiques $M(OR)_z$ (**R** : groupements alkyles ou aryles, **M** : Si, Sn ou cation métallique de type Ti, Zr, Hf... , **z** : degré d'oxydation de **M**).

Pour les matériaux hybrides de **classe I**, les interactions entre les composantes organiques et inorganiques sont faibles, de type Van Der Waals ou liaisons hydrogènes. Ces hybrides présentent une grande facilité de synthèse. En effet, il n'est pas nécessaire d'utiliser des précurseurs métallo-organiques hétéro-fonctionnels. L'élaboration d'architectures fonctionnelles par auto-assemblage par la simple mise en présence des constituants est relativement aisée. Les matériaux hybrides de **classe I** sont généralement constitués d'un réseau d'oxyde poreux obtenu *via* des réactions d'hydrolyse-condensation sur l'alcoxyde $M(OR)_z$ dans lequel se retrouvent incorporées des molécules ou des macromolécules organiques. Cette approche permet l'élaboration de matériaux pour l'optique⁸, de matériaux utilisés dans l'encapsulation enzymatique, où le caractère poreux est mis à profit afin de conserver l'activité catalytique enzymatique¹⁰, mais aussi pour élaborer des polymères nanocomposites.

Quant aux matériaux hybrides de **classe II**, les liaisons impliquées entre les composantes organiques et inorganiques sont fortes, de types ioniques, covalentes ou iono-covalentes. L'élaboration de ce type de matériaux peut être réalisée par l'utilisation de précurseurs de type **organoalcoxysilanes** $R'_{(4-x)}Si(OR)_x$.⁸ En fonction de la nature du groupement organique **R'**, celui-ci pourra assurer le rôle de modificateur ou de formateur de réseau. Dans le cas d'un organoalcoxysilane modificateur de réseau, la présence du groupement organique **R'** permet, par exemple, de conférer des propriétés spécifiques telles que de l'hydrophobicité. Dans le cas d'un organoalcoxysilane formateur de réseau, la présence d'une fonction organique polymérisable (type vinylique, époxy...) permet alors de polymériser simultanément les composantes inorganiques et organiques pour conduire à la formation de polymères nanocomposites (**Figure III- 1**).



Figure III- 1. *Organoalcoxysilanes*⁸

Pour élaborer des matériaux hybrides constitués d'**oxydes de métaux de transition**,³ il n'existe pas d'équivalents aux organoalcoxysilanes, car les liaisons **M-C_{sp3}** sont instables. C'est alors la présence de groupements complexants des cations métalliques **Mⁿ⁺** qui va permettre l'élaboration de matériaux hybrides de **classe II**. La présence de groupements complexants stables peut être mise à profit pour apporter une fonctionnalité supplémentaire à l'alcoxyde (**Figure III- 2**). Comme c'est le cas pour les organoalcoxysilanes, la présence de groupements organiques polymérisables permet d'élaborer des polymères nanocomposites.

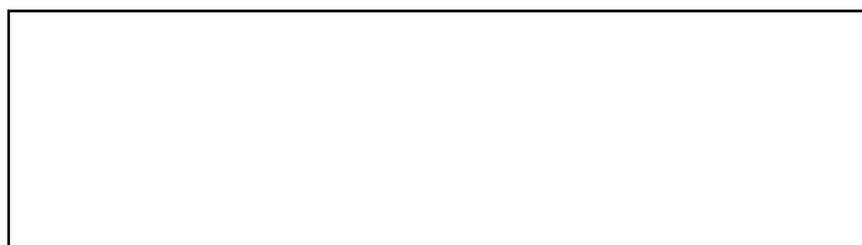


Figure III- 2. *Modificateur ou formateur de réseaux utilisés pour l'élaboration de matériaux hybrides de classe II en présence de cations métalliques*

1. 2. Le procédé sol-gel : un contrôle de la réactivité des précurseurs

La différence de réactivité entre un alcoxyde de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$ et un alcoxyde métallique, comme un alcoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$, vis-à-vis de réactifs nucléophiles, peut être illustrée par l'élaboration d'oxydes issus du procédé sol-gel. Lors de ce procédé, les réactions de polymérisation inorganique des précurseurs moléculaires $\text{M}(\text{OR})_4$ sont initiées par une première étape d'hydrolyse permettant de générer des fonctions réactives M-OH . Puis, la seconde étape de condensation permet la conversion des fonctions hydroxyles (ou alcoxy) en ponts oxos (M-O-M) par des réactions d'oxolation (ou d'alcoxolation) avec élimination d'eau (ou d'alcool) (**Figure III- 3**). La réaction d'hydrolyse, comme les réactions de condensation, suit un mécanisme de substitution nucléophile d'ordre 2 SN_2 .

L'ajout d'eau sur $\text{Si}(\text{OR})_4$ conduit à la formation de gels. Le caractère peu électrophile du silicium tétravalent rend les réactions d'hydrolyse et de condensation très lentes. Il faut en effet plusieurs jours pour atteindre la transition sol-gel. L'ajout d'un catalyseur, acide, basique ou encore nucléophile, permet d'accélérer grandement ces réactions de substitution nucléophile. De plus, en modulant la nature des groupements alcoxy $-\text{OR}$, la nature du solvant, le taux d'hydrolyse ou encore le pH, la polymérisation inorganique permet d'obtenir une grande variété de matériaux qui se distinguent en termes de micro-structuration ou de porosité. Cette modularité permet aussi bien la formation d'oxo-clusters, de nanoparticules que de réseaux continus d'oxydes.

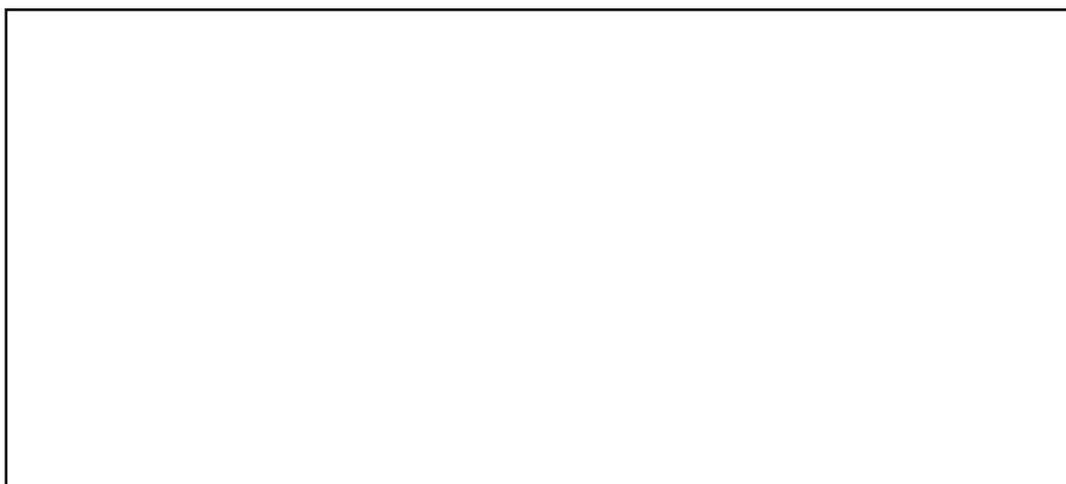


Figure III- 3. *Réactions d'hydrolyse – condensation*

A *contrario*, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ réagit très rapidement avec l'eau et conduit à la formation de précipités mal définis oxo-hydroxo de titane. Cette différence de réactivité s'explique par le caractère électrophile plus marqué des cations métalliques et donc par leur plus grande sensibilité aux réactifs nucléophiles, en particulier au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation. (**Tableau III- 1**).

Tableau III- 1. *Comparaison de l'électronégativité, de la charge partielle sur le métal et du défaut de coordinence des alcoxydes*

La grande réactivité des alcoxydes de métaux de transition peut également être reliée à la différence de coordinence rencontrée entre l'oxyde et l'alcoxyde.^{11,12} Par exemple, la coordinence du titane dans l'oxyde TiO_2 est de 6, alors que celle-ci est souvent de 4 dans l'alcoxyde. Afin de combler cette insatisfaction de coordinence, l'alcoxyde sera alors plus réactif. Conjointement aux réactions de substitution nucléophile, des additions nucléophiles se mettent en place pour tendre vers une coordinence satisfaite (**Figure III- 3**). Comme Ti^{4+} est un acide de Lewis, il peut réagir avec des composés organiques nucléophiles qui possèdent un ou plusieurs doublets d'électrons libres ou non liants pour former des liaisons de coordination. Cela peut conduire à une augmentation de la coordinence du cation par addition nucléophile.

En marge des réactions de polymérisation inorganique, ces réactions d'addition nucléophile peuvent être illustrées en se focalisant sur l'alcoxyde $\text{Ti}(\text{OR})_4$. En effet, comme les groupements $-\text{OR}$ de l'alcoxyde sont des bases de Lewis, la première conséquence (indépendamment de tout ajout d'additif organique ou d'eau) est l'agrégation des alcoxydes par formation d'alcoxo pontants avec 2 voire 3 atomes de titane, conduisant à la formation d'oligomères $[\text{Ti}(\text{OR})_4]_n$. Le degré d'oligomérisation, et donc la coordinence, dépend directement de l'encombrement stérique du groupement R de l'alcoxyde (**Figure III- 4**).^{13,14} Lorsque l'encombrement stérique des groupements alkyles est important (comme pour l'isopropoxyde ou le ter-butoxyde), les alcoxydes restent sous forme monomère. La coordinence du titane est alors de 4.

A l'inverse, lorsque l'encombrement est moindre (comme pour les groupements n-butoxydes, n-propoxydes ou éthoxydes), cela conduit à l'oligomérisation de ces alcoxydes sous forme trimère. La coordinence du titane est alors de 5. Enfin, à l'état solide $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ et $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ sont retrouvés sous forme tétramère. La coordinence 6 du titane est alors assurée par trois μ_2 -OR et deux μ_3 -OR (l'oxygène est respectivement lié à 3 et 2 titanes) (**Figure III- 4**).

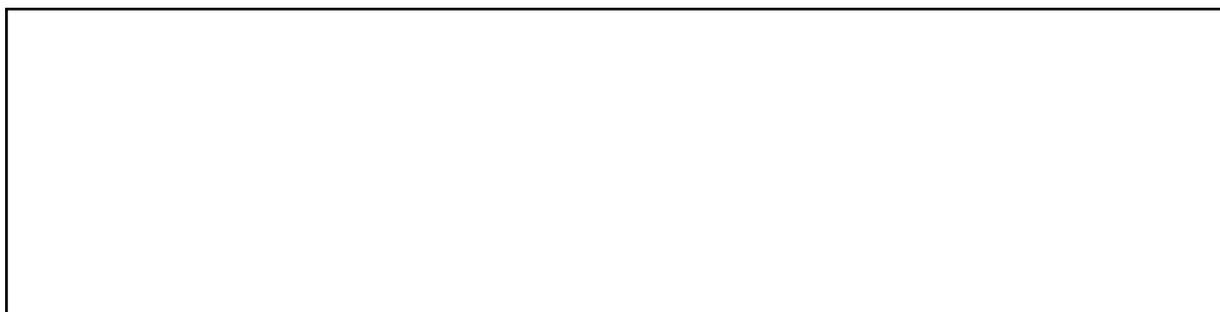


Figure III- 4. *Influence des groupements R de l'alcoxyde $M(\text{OR})_4$ sur la coordinence du titane*

Alors que l'utilisation de catalyseurs est nécessaire pour exacerber la réactivité des alcoxydes de silicium lors des réactions d'hydrolyse et de condensation, l'ajout d'additifs organiques nucléophiles est classiquement instauré pour inhiber la réactivité des alcoxydes métalliques. Des ligands multidentates, en particulier des ligands bidentates (**BL**), sont fréquemment utilisés dans ce but.

Aussi, lorsque l'objectif est de contrôler la polymérisation des alcoxydes métalliques pour obtenir des sols ou des gels, les réactions sont fréquemment menées en présence d'acide acétique ou d'acétylacétone (**BL-H**). A partir de l'alcoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$, la substitution partielle de groupements alcoxy –OR par des groupements acétates ou acétylacétonates conduit à un nouveau précurseur moléculaire, de plus faible réactivité vis-à-vis des nucléophiles et *a fortiori* de l'eau d'hydrolyse (**Figure III- 5**).



Figure III- 5. *Réaction de substitution partielle entre l'alcoxyde de titane et BL-H*

$\text{Ti}(\text{OR})_{4-x}(\text{BL})_x$ voit en effet sa stabilité augmenter, d'une part par l'augmentation de la coordinence du titane (BL est un ligand polydentate) et d'autre part par un nombre moindre de groupements –OR hydrolysables. Par effet chélatant, les ligands multidentates se lient plus fortement que des ligands monodentates et sont moins sensibles à l'hydrolyse que les monodentates –OR résiduels. Ces groupements restent présents dans l'oxyde une fois la polymérisation achevée.

Par conséquent, la présence d'additifs nucléophiles permet de stabiliser des sols et d'obtenir des gels transparents. À l'instar du silicium, des oxo-clusters métalliques, des nanoparticules ou des réseaux étendus d'oxydes peuvent être obtenus en modulant les conditions de synthèse.

En marge de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation, la présence de groupements peu ou non hydrolysables sur le cation métallique peut être mise à profit pour apporter une fonctionnalité supplémentaire à l'alcoxyde. Par exemple, la présence de groupements polymérisables (comme l'acide méthacrylique), permet d'élaborer des matériaux hybrides à composante polymère (ou des polymères nanocomposites) (**Figure III- 6**). Par la présence de ces groupements bidentates, ces complexes de coordination peuvent alors s'apparenter aux **organosilanes** $R'_xSi(OR)_{4-x}$ qui permettent l'obtention de matériaux hybrides dits de **classe II**.



Figure III- 6. Exemple d'élaboration d'un polymère nanocomposite à partir d'un alcoxyde de zirconium modifié par un ligand bidentate (β -cétoester) polymérisable par voie organique

1. 3. Nanocomposites à partir du poly(éthylène – acétate de vinyle) : stratégies d'obtention

♦ A partir d'oxo-oligomère de silicium

Bounor-Legaré *et al.*^{15,16} décrivent l'élaboration de polymères nanocomposites en trois étapes successives à partir de l'EVA et d'un alcoxy silane incluant une étape d'hydrolyse et de condensation du silane. La première étape consiste à mélanger l'EVA avec le tetrapropoxysilane (TPOS) dans un mélangeur interne à une température modérée de 110 °C. La seconde étape permet à plus haute température (200 °C) de favoriser des réactions de substitution nucléophile entre les groupements pendants de l'acétate de vinyle et les groupements alcoxy du TPOS, conduisant à la réticulation du polymère. Cette réaction de transestérification nécessite l'action d'un catalyseur à base d'étain¹⁷ (**Figure III- 7**). Quant à la troisième étape, elle consiste à immerger le produit obtenu dans de l'eau acide, afin de co-condenser les groupements propoxy libres présents au sein de la matrice polymère avec les propoxy liés au polymère, *via* un processus conventionnel de polymérisation inorganique. Un polymère nanocomposite est ainsi obtenu, dans lequel des nanoparticules de silice de 4-5 nm de diamètre sont dispersées et liées de façon covalente au squelette macromoléculaire.



Figure III- 7. Réaction d'échange de transestérification entre la fonction ester de l'acétate de vinyle et les groupements -OR de l'alcoxyde de silicium (R=propyl)¹⁷

C'est sur la base de ces résultats que nous proposons l'élaboration d'un nanocomposite aux propriétés de mémoire de forme à partir de l'EVA et d'un oxo-oligomère de silicium.

Pour cela, notre choix s'est porté sur un macro-alcoxyde précondensé, le polydiéthoxysiloxane (PDEOS). Cet oxo-oligomère commercial de formule théorique $\text{SiO}(\text{OEt})_2$ est considéré comme un « TEOS industriel » (**Figure III- 8**). Cette forme oligomérisée présente l'avantage d'être moins volatile et plus stable que les alcoxydes monomères $\text{Si}(\text{OR})_4$.

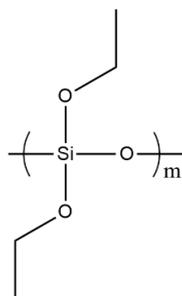


Figure III- 8. *Formule théorique du polydiéthoxysiloxane*

De plus, ce précurseur présente à la fois des ponts oxos, qui permettent ainsi de s'affranchir de la dernière étape d'hydrolyse et de condensation, et des groupements réactifs alcoxos pour mettre en place les réactions de transestérification afin de réticuler l'EVA.

♦ **A partir d'un oxo-oligomère de titane**

Notre second choix s'est porté sur un oxo-polymère de titane. En tant qu'acide de Lewis, le titane est en effet très réactif vis-à-vis des nucléophiles et des bases de Lewis. De plus, au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, de nombreuses études ont été réalisées sur le titane et plus particulièrement sur les oxo-clusters de titane, impliqués dans des réactions de transalcoolyse et de **transestérification** pouvant être mises à profit pour l'élaboration de matériaux hybrides. Une de ces études est basée sur le $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$, un oxo-alcoxo-cluster de titane.¹⁸⁻²⁰ Ce cluster est constitué d'un cœur oxo-métallique $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}$ où tous les titanes sont en coordinence 6. Le cœur oxo est en effet formé de 16 octaèdres TiO_6 entourés de 16 ligands éthoxy pontant (c'est-à-dire qu'ils sont liés à deux atomes de titane) ainsi que 16 autres terminaux, chacun liés à un seul atome de titane (**Figure III- 9**).

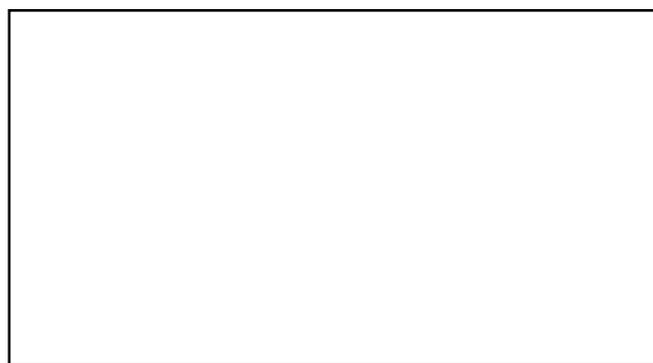


Figure III- 9. $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$: *oxo-alcoxo-cluster de titane*¹⁸

C'est la présence de ces groupements éthoxy à la surface du cluster qui va alors conduire à des réactions d'échanges de transalcoolyse et de transestérification. Lors des réactions de substitution, qui peuvent être partielles ou totales par transalcoolyse selon la nature de l'alcool

(menées en présence d'un excès d'alcool ROH et en solution), aucune modification du cœur oxo ne se produit. Les échanges surviennent principalement sur les alcoxy terminaux portés par les titanes dont la charge partielle est la plus élevée selon un mécanisme d'échange monodentate-monodentate. Selon la nature de l'alcool et son acidité, 4 à 16 échanges de groupements éthoxy sont possibles menant au cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{(32-x)}(\text{OR})_x$.²¹⁻²³

La formation du cluster modifié $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{(32-x)}(\text{OR})_x$ a été également observée lors de la fonctionnalisation de l'oxo-cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ par le 4-acétoxystyrène. Les réactions de substitution nucléophile suivent dans ce cas un mécanisme rapide de transestérification. Les réactions de transestérification ont été mises en évidence dès les années 1950 sur les alcoxydes de titane $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (**Figure III- 10**).²⁴



Figure III- 10. *Réaction de transestérification en présence d'un alcoxyde de titane*

Deux mécanismes de transestérification sont alors possibles à partir d'un alcoxyde de titane sur un ester (les mécanismes proposés ne prennent pas en compte la possible oligomérisation des alcoxydes) :

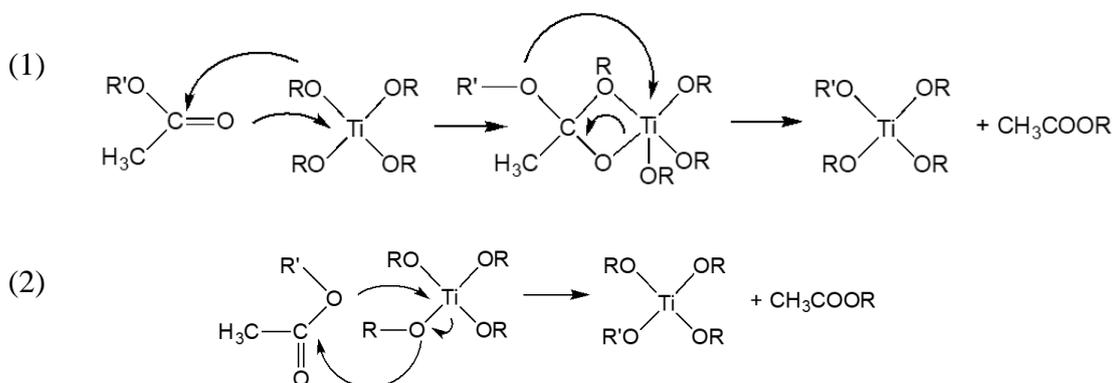


Figure III- 11. *Mécanismes possibles de réaction de transestérification d'un alcoxyde de titane avec un ester*

Pour l'élaboration des nanocomposites à mémoire de forme, une démarche similaire à celle proposée avec l'oxo-oligomère de silicium est suivie. Pour cela, la fonction acétate de l'EVA est mise à profit pour réagir avec l'oxo-oligomère métallique. En l'occurrence, notre choix s'est alors porté sur le polydibutyltitanate (**PbTi**) dont la formule théorique est présentée sur la **Figure III- 12**.

Ce produit commercial est un oxo-oligomère de titane, précondensé à 50 % par rapport à l'alcoxyde correspondant, le tétrabutoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OBU})_4$. Peu coûteux, moins réactif et moins volatile que l'alcoxyde monomère, les fonctions réactives $-\text{OBU}$ vont théoriquement pouvoir réagir avec les fonctions pendantes du polymère, *via* une transestérification. La présence des ponts oxos devraient pouvoir nous affranchir également de l'étape d'hydrolyse et de condensation. Par ailleurs, la réticulation de l'EVA par transestérification doit pouvoir être menée en absence de catalyseur supplémentaire grâce aux propriétés d'acide de Lewis du cation métallique.

L'élaboration des polymères nanocomposites à base d'oxo-polymère de titane peut être faite aussi bien au fondu du polymère que par voie solvant. Dans le cadre des résultats présentés dans ce manuscrit, seule la voie solvant est exposée.

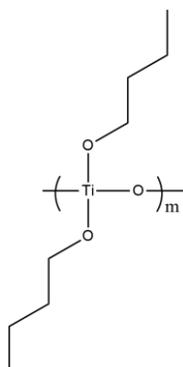


Figure III- 12. *Formule théorique du polydibutyltitanate*

2. NANOCOMPOSITE A PARTIR D'OXO-OLIGOMERE DE SILICIUM

Comme il l'a été précisé dans la première partie de ce chapitre, notre choix s'est porté sur le PDEOS (réactif commercial) comme agent réticulant de l'EVA. Suite aux réactions de transestérification entre les groupements acétates de l'EVA et les groupements alcoxy du PDEOS, la formation d'un réseau tridimensionnel hybride est attendue. Ces nœuds de réticulation avec un caractère fortement covalent (Polymère-C-O-Si) doivent permettre d'atteindre des propriétés de mémoire de forme. De plus, un bon contrôle du taux de réticulation est nécessaire afin de conserver des domaines d'échanges cristallins pour atteindre l'effet mémoire.

2. 1. Etude du polydiéthoxysiloxane

Le PDEOS est un oxo-alcoxyde de silicium commercial, de formule $\text{SiO}(\text{OEt})_2$. Ce macro-oxo-alcoxyde est très peu référencé dans la littérature. Ce précurseur de silice précondensé à 50 % comporte des atomes de silicium engagés dans des liaisons de type Si-O-Si mais conserve des groupements SiOEt, susceptibles de réagir avec l'EVA *via* une réaction de transestérification. À l'instar de son homologue le tétrapropoxysilane $\text{Si}(\text{OPr})_4$, il nécessite également l'utilisation d'un catalyseur, décrit dans la littérature comme agent réticulant d'EVA ou de PVAc (poly(acétate de vinyle)).¹⁶ Le schéma réactionnel attendu suite aux réactions de substitution nucléophile qui conduit à la réticulation de l'EVA et à l'élimination de l'acétate d'éthyle est présenté sur la **Figure III- 13**.

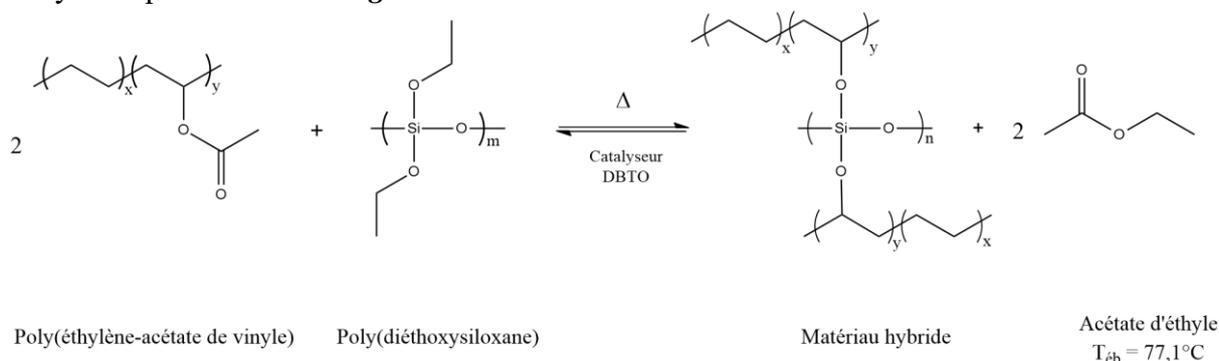


Figure III- 13. Réaction de transestérification entre le poly(éthylène – acétate de vinyle) et le polydiéthoxysiloxane

L'analyse par RMN liquide du ^{29}Si du PDEOS permet de mettre en évidence la présence d'espèces condensées ou non au sein de l'oligomère et de quantifier les proportions de chaque type d'unités présentes. La **Figure III- 14** permet de remarquer la présence d'une espèce non condensée Q_0 à -82 ppm correspondant au monomère $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Il est également possible de montrer l'existence d'espèces Q_1 $\text{SiO-Si}(\text{OEt})_3$ entre -89 ppm et -90 ppm correspondant aux extrémités de chaînes. Des espèces plus condensées di-substituées, Q_2 $(\text{SiO})_2\text{-Si}(\text{OEt})_2$ entre -95 ppm et -98 ppm et tri-substituée Q_3 $(\text{Si-O})_3\text{-Si}(\text{OEt})$ entre -100 ppm et -106 ppm sont aussi observées. Elles sont caractéristiques de silicium au centre des chaînes et de nœuds de réticulation mettant en évidence la non-linéarité des oligomères (**Figure III- 15**).

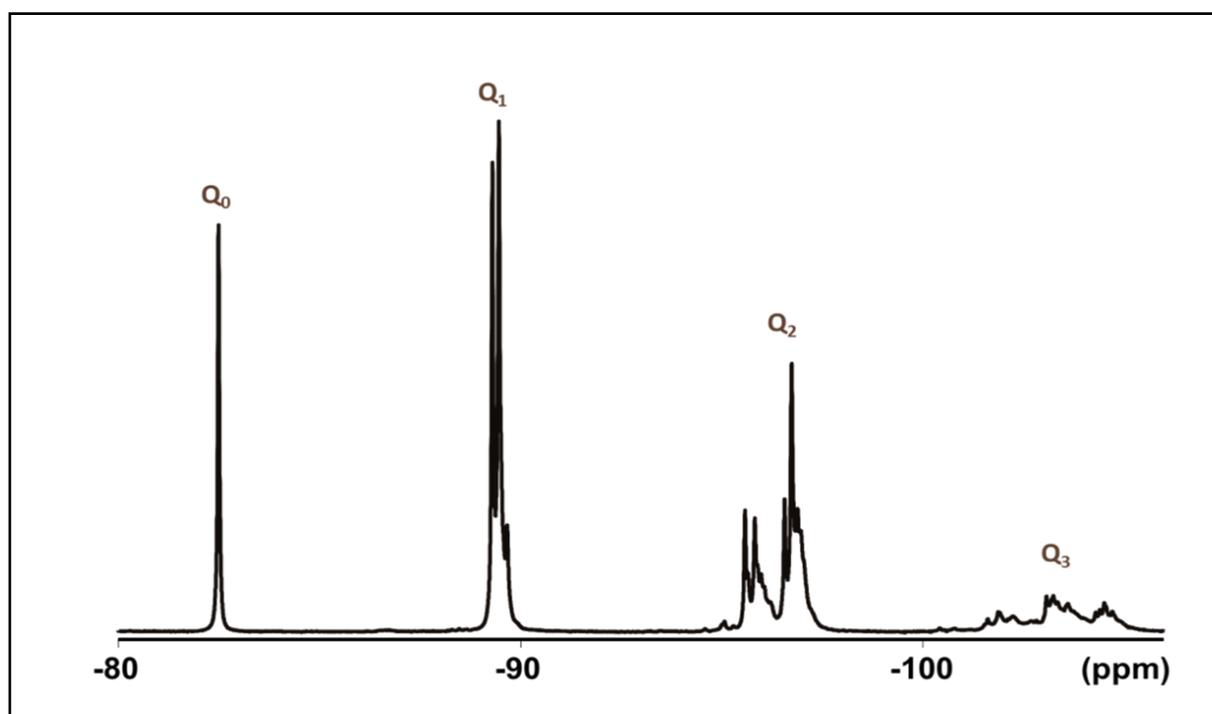


Figure III- 14. Spectre RMN ^{29}Si (400 MHz) du PEDEOS commercial

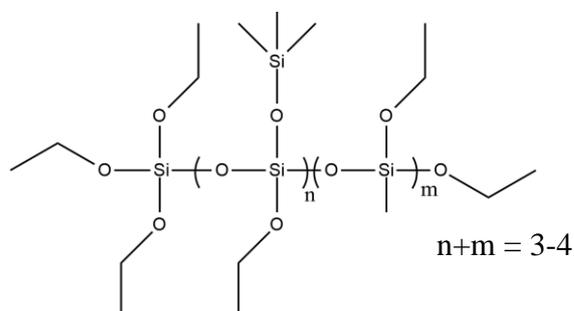


Figure III- 15. Formule hypothétique du PDEOS pour $n+m = 3-4$

L'intégration des massifs permet de plus de remonter aux taux de chaque espèces présentes dans le précurseur. Ces données sont rassemblées dans le **Tableau III- 2**.

Tableau III- 2. *Intégration des pics RMN ²⁹Si du PDEOS*

Déplacement chimique δ (ppm)	-[82] ppm	-[89-90] ppm	-[95-98] ppm	-[100-106] ppm
Intégration (%)	9	29	37	25

À partir de l'**Équation 3. 1**, un taux de condensation expérimental du précurseur de 45 % est obtenu. On obtient ainsi une formule brute expérimentale de type $\text{SiO}_{0,9}\text{OEt}_{2,2}$.

$$\text{Taux de condensation} = \sum_1^4 \frac{nQ_n}{f}, \quad (3. 1)$$

avec n le nombre de liaisons siloxanes ($0 \leq n \leq 4$) et f la fonctionnalité de l'atome de silicium.

Il est nécessaire de relever que la multiplicité des massifs des espèces Q_1 , Q_2 et Q_3 peut être attribuée à l'existence de plusieurs populations et donc à une large dispersité des oligomères. La présence d'oligomères cycliques peut également être envisagée.

2. 2. Elaboration et mise en œuvre des nanocomposites

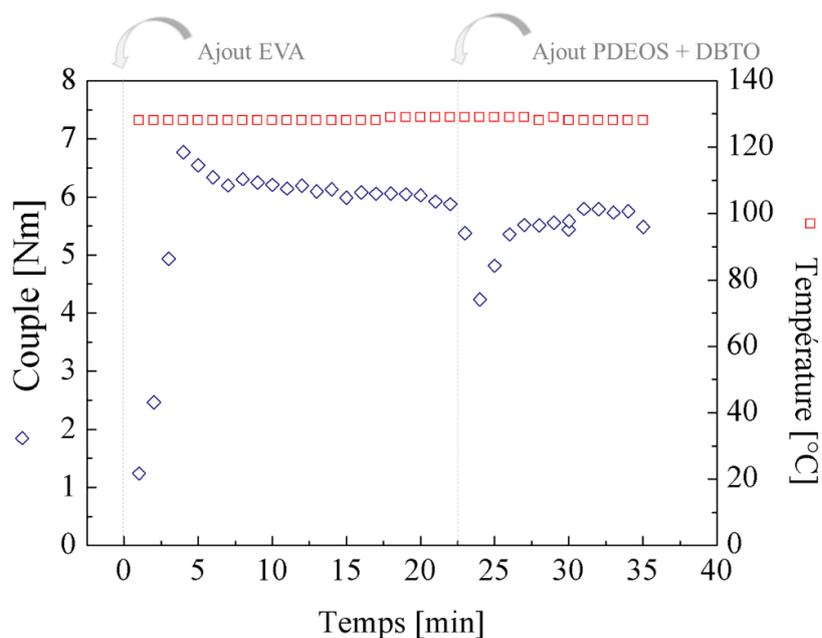
Tout comme la synthèse de l'**EVA-DCP**, l'élaboration du matériau **EVA-silice** est réalisée en deux étapes : une première étape de mélange au fondu puis une seconde de réticulation. Le **Tableau III- 3** présente la composition du matériau élaboré noté **IVA : 0,5Si**, qui correspond à 0,5 équivalent de silicium par rapport aux fonctions acétates de l'EVA. Il est alors attendu que toutes les fonctions alcoxys du PDEOS puissent réagir avec les acétates (**Figure III- 13**). Pour catalyser la réaction de transestérification, l'oxyde de dibutyle étain (DBTO) est ajouté à hauteur de 1 % massique par rapport au polymère. La composante inorganique des matériaux hybrides obtenus est indifféremment appelée « oxo-polymère », « oxo-oligomère de silicium », « oxyde de silicium » ou « silice » bien que dans ces derniers cas un taux de condensation de 100 % (SiO_2) ne soit jamais atteint.

Tableau III- 3. *Composition du matériau synthétisé, pourcentages massiques (W) et volumiques (V)*

	Moles d'acétates de vinyle	Moles de titane	W _{EVA} : W _{PDEOS} (%)	V _{EVA} : V _{PDEOS} (%)
1VA : 0,5Si <i>Défaut de silicium</i>	1	0,5	60 : 40	64 : 36

L'EVA est tout d'abord ajouté à la chambre de mélange du mélangeur interne, chauffé à 130 °C à 50 tours par minute jusqu'à sa mise au fondu. Le PDEOS étant un précurseur liquide, il est indispensable de vérifier que le polymère reste au fondu pour favoriser une bonne homogénéisation avec l'EVA lors de son ajout dans la chambre (simultané avec l'ajout du catalyseur).

Du fait de la présence du catalyseur lors du mélange, il est nécessaire de s'assurer que la réticulation ne se produit pas au sein du mélangeur. Le suivi du couple en **Figure III- 16** permet de montrer qu'aucune réaction entre le polymère et le précurseur ne survient, de par un couple relativement constant au cours du mélange. Un test de solubilité dans du toluène à chaud est de plus réalisé sur le matériau en sortie de mélangeur. Sa solubilisation complète permet de confirmer l'obtention d'un matériau non réticulé qui pourra être mis en forme lors du processus de réticulation.

**Figure III- 16.** *Evolution du couple lors du mélange EVA-PDEOS-DBTO*

La seconde étape de réticulation du mélange est effectuée sous presse chauffante à compression. Après avoir été découpé en morceaux, le matériau obtenu en sortie de mélangeur est placé dans un moule d'1,5 mm d'épaisseur et de 12,5 cm de côté, puis chauffé à 150 °C durant 45 min sous une pression de 100 bar. Une plaque d'aspect homogène est alors obtenue (**Figure III- 17**).

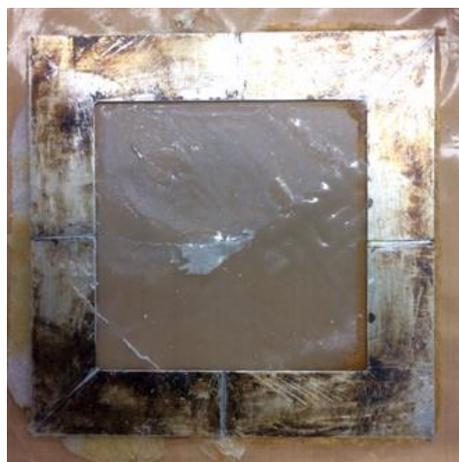


Figure III- 17. *Réticulation sous presse du matériau hybride IVA : 0,5Si*

La première condition pour obtenir des matériaux à mémoire de forme réside dans la création de nœuds de réticulation chimique *via* l'utilisation du polydiéthoxysiloxane polyfonctionnel. Afin de mettre en évidence la réticulation de l'EVA par le PDEOS, un test de solubilité est effectué. L'insolubilité du matériau en sortie de presse dans du toluène à chaud témoigne de la formation d'un réseau tridimensionnel. Néanmoins, il n'a pas été possible de déterminer la teneur en composante inorganique ni le taux de gonflement, puisque le polymère gonflé « se casse » lorsque nous l'enlevons du solvant, rendant les mesures de masses imprécises.

A l'aide d'un banc Kofler, il a également été constaté que le matériau ne coule pas, contrairement à l'EVA, jusqu'à une température bien supérieure à sa fusion.

L'analyse par infrarouge montre la présence de la bande d'élongation à 1 737 cm^{-1} caractéristique des groupements C=O de la fonction acétate. Il n'est cependant pas possible de quantifier la quantité de fonctions pendantes restantes, car les pics du PDEOS se confondent à ceux du polyéthylène de l'EVA. L'affaissement de la ligne de base à partir de 1 000 cm^{-1} témoigne de la présence d'oxyde Si-O-Si, même partiellement condensée (**Figure III- 18**).

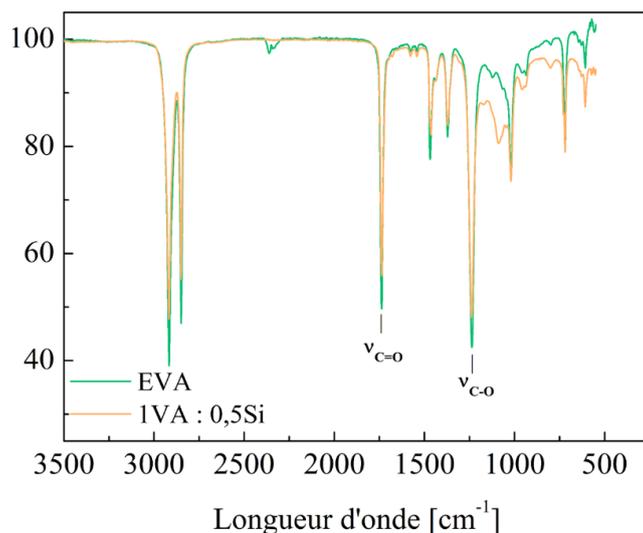


Figure III- 18. *Comparaison des bandes caractéristiques de l'EVA et du matériau hybride IVA : 0,5Si par analyse infrarouge*

La faible quantité de composante inorganique au sein du polymère n'a pas permis d'obtenir un spectre ^{29}Si bien résolu. L'analyse RMN ^{29}Si présentée en **Figure III- 19** permet néanmoins de visualiser la présence d'espèces Q_2 à -90 ppm et d'espèces Q_3 à -100 ppm mais également la présence des espèces Q_4 aux alentours de -109 ppm et -114 ppm. En raison d'un mauvais rapport signal/bruit, il est très difficile de déterminer s'il reste des espèces Q_0 . Il est de plus compliqué de quantifier le taux des espèces présentes mais l'apparition de pics à de plus bas déplacements chimiques semble mettre en évidence l'évolution du système vers une condensation accrue.

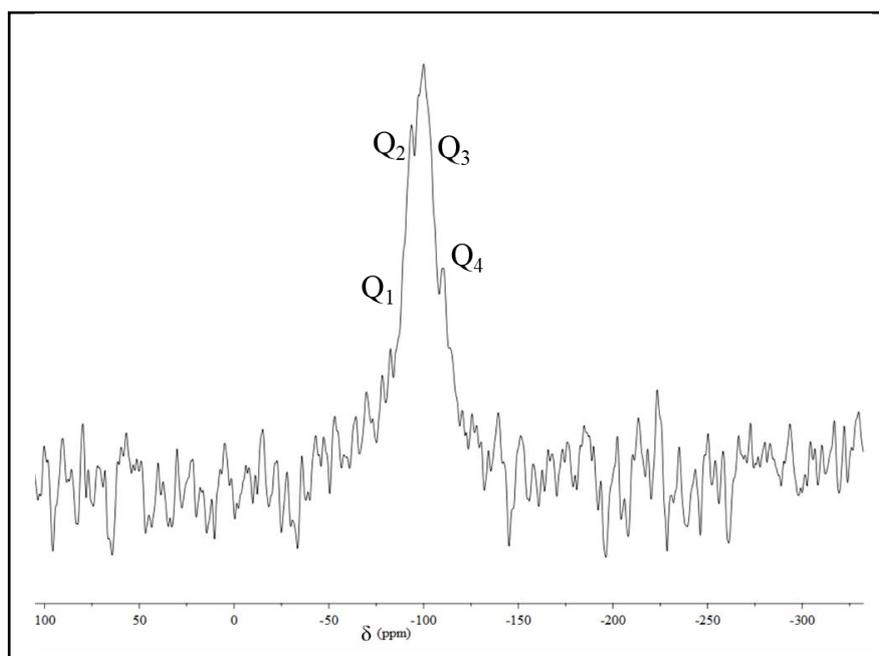


Figure III- 19. *RMN CP-MAS ^{29}Si du matériau hybride IVA : 0,5Si*

2. 3. Caractérisation du nanocomposite EVA-PDEOS

2. 3. 1. Caractérisations thermiques et structurales

Comme c'est le cas pour le matériau témoin réticulé par des peroxydes (*EVA-DCP*), ce matériau hybride présente de larges pics de fusion et de cristallisation (**Figure III- 20**). De même, un léger décalage de la température de fusion est observé et une température de fusion de 83 °C est obtenue. Contrairement à l'*EVA* et à l'*EVA-DCP*, ce matériau présente un léger décalage de la température de cristallisation vers les hautes températures. Les enthalpies associées, très proches de celles de l'*EVA*, permettent de remonter à un taux de cristallinité de 21 % (**Tableau III- 4**). Ce matériau hybride possède ainsi toutes les caractéristiques requises pour obtenir des propriétés de mémoire de forme, à savoir la présence d'une réticulation chimique et de domaines d'échanges semi-cristallins. Un autre point positif pour l'obtention d'une propriété optimale est les valeurs très proches d'enthalpies de fusion et de cristallisation qui témoignent d'une recristallisation presque totale et rapide, comme c'était le cas pour l'*EVA*.

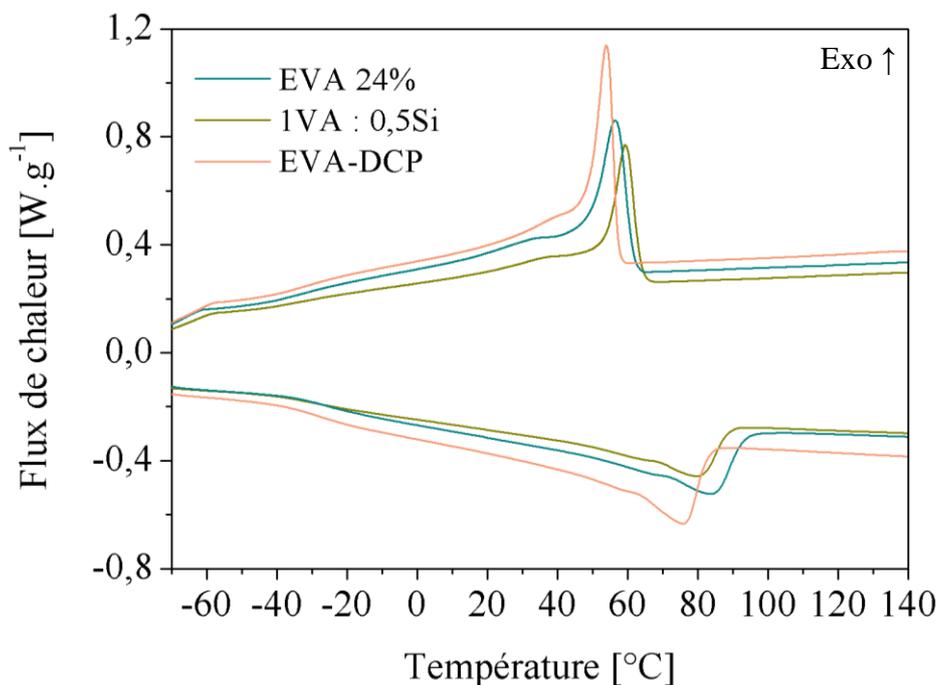
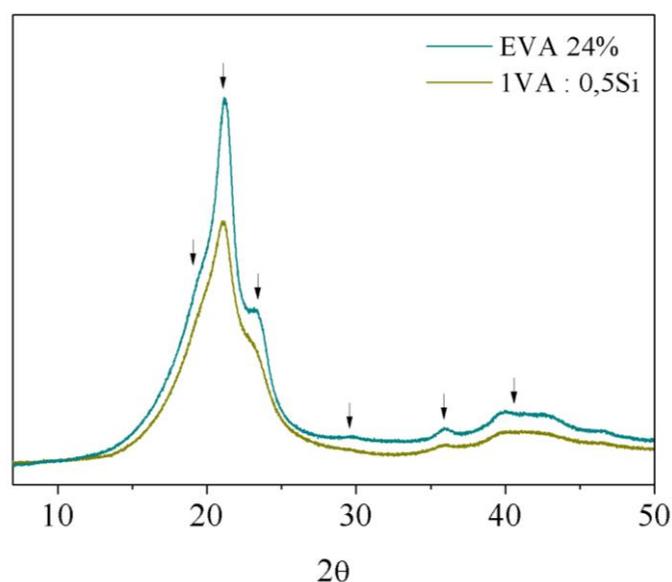


Figure III- 20. Comparaisons des thermogrammes de l'*EVA*, de l'*EVA-DCP* et du matériau hybride *IVA : 0,5Si* réalisés en DSC à 10 °C.min⁻¹

Tableau III- 4. *Evolution des températures de transitions T_f et T_c et leurs enthalpies respectives ΔH_f et ΔH_c*

	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X (%)
EVA 24 %	83,2	56,2	57,3	52,5	19,6
1VA : 0,5Si	81,4	60,2	59,5	57,5	21,0
EVA-DCP	75,8	55,5	53,9	54,4	19,3

L'analyse par diffraction des rayons X permet, en plus de confirmer la conservation de la semi-cristallinité, d'établir que l'organisation des domaines cristallins est conservée. L'hybride **1VA : 0,5Si** cristallise tout comme l'EVA majoritairement sous forme orthorhombique (**Figure III- 21**). L'hybridation ne semble donc pas impacter l'organisation des domaines cristallins.

**Figure III- 21.** *Comparaison des diffractogrammes de l'EVA et du matériau hybride 1VA : 0,5Si*

L'analyse thermogravimétrique permet de mettre en évidence que l'ajout de la composante inorganique dans le polymère provoque une légère diminution de la température de dégradation correspondant à l'élimination des acétates (**Figure III- 22**). Alors que le polymère commence à se dégrader à 2 % de sa masse initiale à partir de 315 °C, l'hybride **1VA : 0,5Si** montre en effet une même perte de masse à partir de 304 °C. Ce léger décalage peut être attribué à une diminution des fonctions acétates de vinyle (lors de la réaction avec le PDEOS) qui possèdent un caractère ignifuge. La très faible diminution de masse à 366 °C (de 2 % par rapport à l'EVA), correspondant à la dégradation des fonctions acétates, montre que

très peu de fonctions ont été engagées dans la réaction de transestérification, ce qui doit conduire à un faible taux de réticulation du matériau. Une masse résiduelle de SiO₂ de 4,3 %, en accord avec la charge initiale, est obtenue.

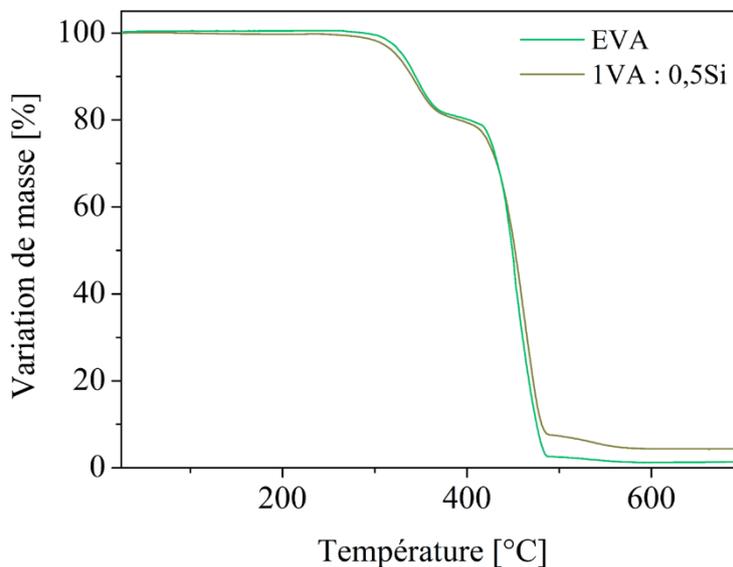


Figure III- 22. Comparaison des propriétés thermiques de l'EVA et du matériau hybride IVA : 0,5Si par analyse thermogravimétrique réalisée à 10 °C.min⁻¹ sous air

2. 3. 2. Propriétés thermo-mécaniques

◆ Quel impact sur les propriétés mécaniques aux petites déformations ?

Après avoir délimité le régime linéaire du matériau hybride, un balayage en température à une déformation de 0,5 % et à une fréquence de 1 Hz est réalisé et présenté en **Figure III- 23**. Pour une température de -60 °C, aucun renfort significatif n'est observé pour le système IVA : 0,5Si et un module de 1 610 MPa est obtenu. Une première chute du module de conservation caractéristique de la transition vitreuse est observée à -9 °C. De plus, la présence d'un plateau caoutchoutique après la température de fusion (caractérisée par la seconde chute de module) permet de confirmer la réticulation chimique du matériau. A 130 °C, un module de conservation de 1,3 MPa, très proche de celui du matériau témoin, est obtenu. L'oxyde de silicium ne semble donc pas impacter la rigidité du matériau. Cette valeur de module au plateau permet par ailleurs de remonter à une masse entre points de réticulation de 2 787 g.mol⁻¹ et d'une densité de réticulation de 123 mol.cm⁻³ contre 104 mol.cm⁻³ pour le matériau témoin. Les modules de conservation à différentes températures ainsi que l'amplitude de $\tan \delta$ à T _{α} sont rassemblés dans le **Tableau III- 5**.

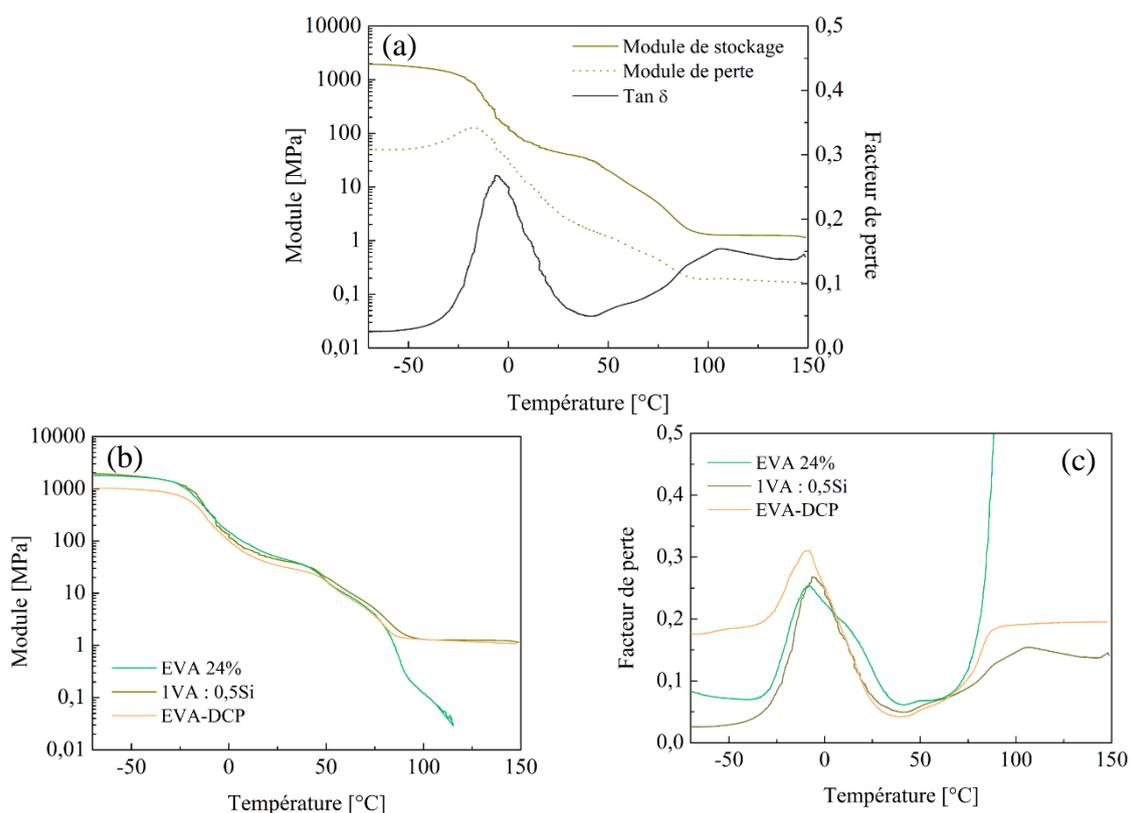


Figure III- 23. Evolution du module de conservation, de perte et de $\tan \delta$ en fonction de la température de l'EVA, de l'EVA-DCP et du matériau hybride IVA : 0,5Si

Tableau III- 5. Valeurs du module de conservation E et de $\tan \delta$ à T_{α}

	E à -60 °C (MPa)	E à 25 °C (MPa)	E à 130 °C (MPa)	$\tan \delta$ à $T_{\alpha 1}$
EVA 24%	1 800	48	/	0,25 à -8,1°C
IVA : 0,5Si	1 610	60	1,3	0,22 à -9 °C
EVA-DCP	1 023	34	1,1	0,3 à -8,1 °C

Au vu des analyses DSC (présence de domaines cristallins et conservation du taux de cristallinité) et DMA (observation des transitions T_g et T_f de l'EVA), l'hybridation de l'EVA semble conduire à une micro-ségrégation de phases avec des domaines riches en PE et des domaines hybrides riches en oxo-polymère de silicium liés aux chaînes macromoléculaires suite aux réactions avec les fonctions acétates.

◆ **Quel impact sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations ?**

L'étude du comportement du matériau hybride aux grandes déformations montre la conservation d'un comportement de type élastomère de l'échantillon de composition *IVA : 0,5Si*, proche de celui retrouvé pour l'EVA en présence de peroxydes (**Figure III- 24**).

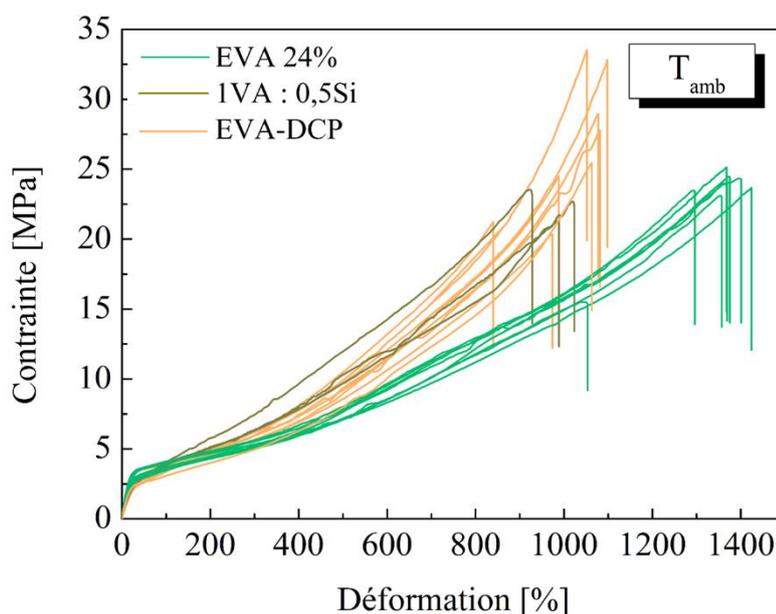


Figure III- 24. Comparaisons des courbes contrainte-déformation de l'EVA, l'EVA-DCP et du matériau hybride *IVA : 0,5Si* lors d'essais de traction uniaxiale à $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ à température ambiante

La réticulation *via* l'oxo-polymère de silicium provoque une légère réduction de la déformation et de la contrainte à rupture. Avec un module de 17,1 MPa, ce matériau ne montre aucun renfort en termes de rigidité. L'utilisation du PDEOS dans l'élaboration d'un réseau tridimensionnel ne semble donc pas améliorer les propriétés mécaniques du polymère à température ambiante (**Figure III- 24 ; Figure III- 25**).

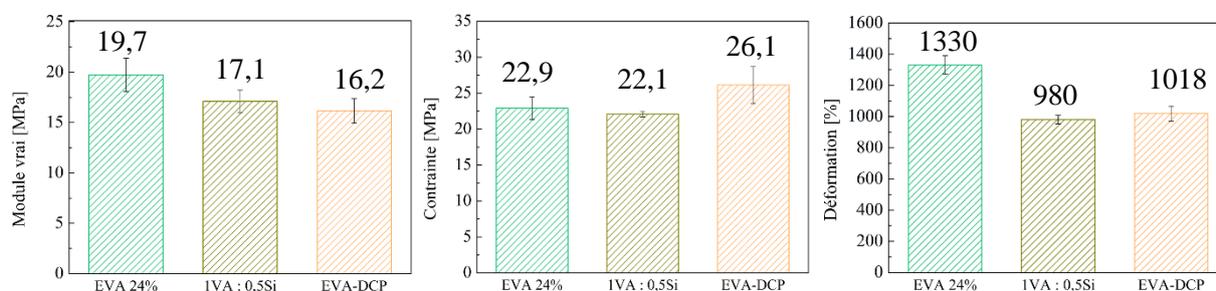


Figure III- 25. Comparaison des modules d'Young vrais, des contraintes et des déformations à rupture obtenus lors d'essais de traction uniaxiale à température ambiante de l'EVA, de l'EVA-DCP et du matériau hybride *IVA : 0,5Si*

À une température de sollicitation de 100 °C, au-delà de la température de fusion de l'EVA, un module très faible de l'ordre de 0,2 MPa est obtenu, associé à une perte importante de la contrainte et la déformation à la rupture en comparaison au système témoin (**Figure III- 26 ; Figure III- 27**).

Ainsi, la caractérisation du matériau hybride élaboré à partir du PDEOS a montré que ce matériau possède également toutes les conditions pour montrer des propriétés de mémoire de forme (avec la présence de domaines d'échanges et de la réticulation chimique). Cependant, la présence de l'oxo-polymère de silicium ne montre aucune amélioration en termes de propriétés mécaniques par rapport au matériau témoin issu de la littérature.

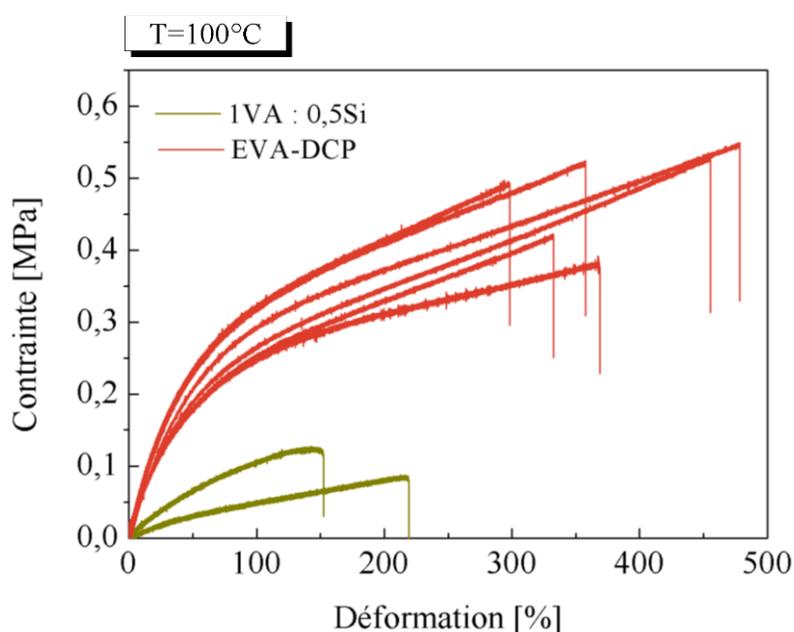


Figure III- 26. *Courbes contrainte-déformation de l'EVA et du matériau hybride IVA : 0,5Si lors d'essais de traction uniaxiale à 1 mm.min⁻¹ à 100 °C*

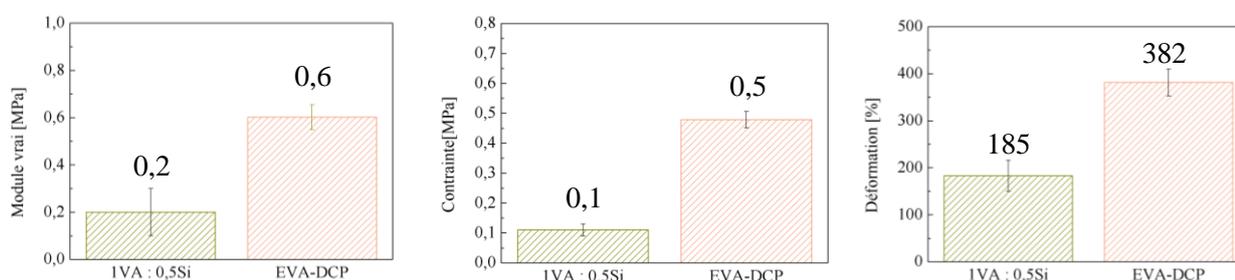


Figure III- 27. *Comparaison des modules d'Young vrais, des contraintes et des déformations à rupture obtenus lors d'essais de traction uniaxiale à 100 °C de l'EVA, de l'EVA-DCP et du matériau hybride IVA :0,5Si*

3. NANOCOMPOSITES A PARTIR D'UN OXO-OLIGOMERE DE TITANE

3. 1. Etude du polydibutyltitanate

Le polydibutyltitanate (PbTi) est une forme oligomérisée de l'alcoxyde correspondant, le tétrabutoxyde de titane $Ti(OBu)_4$, avec un taux de condensation de 50 %. Ce macro-oxo-alcoxyde est un composé d'un taux de titane compris entre 22 % et 23 % en masse avec une masse molaire du motif de répétition de $210,1 \text{ g.mol}^{-1}$ de formule théorique $TiO(OBu)_2$ (données fournisseur) (**Figure III- 12**). Sa structure montre la présence de ponts **Ti-O-Ti** et de groupements O-Butyl réactifs vis-à-vis de la fonction acétate de l'EVA *via* une réaction de **transestérification**.

L'analyse infrarouge présentée en **Figure III- 28** permet la caractérisation structurale du PbTi par l'identification de ses bandes caractéristiques. Les bandes de vibration d'élongation symétriques et asymétriques caractéristiques des groupements CH_2 et CH_3 , sont retrouvés autour de 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} . Les deux bandes à 1460 cm^{-1} et 1377 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation symétrique et asymétrique des liaisons CH_3 . La présence de liaisons Ti-O-C est confirmée par les bandes d'élongations intenses à 1225 cm^{-1} , 1084 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} .

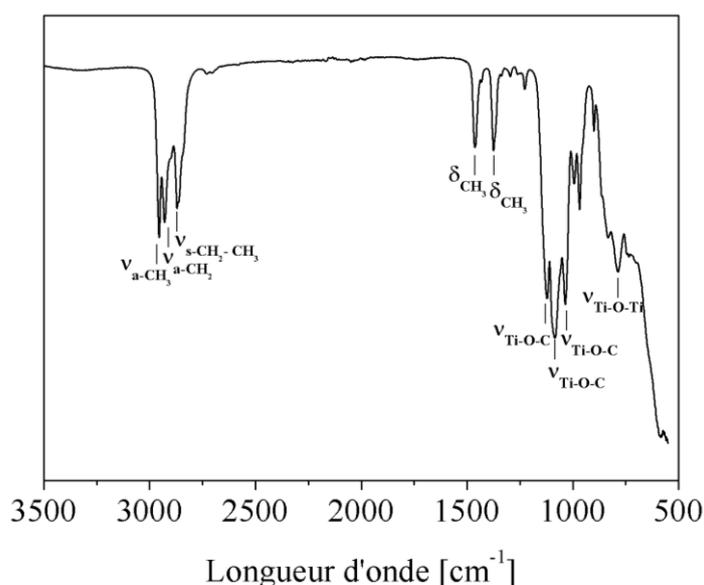


Figure III- 28. Détermination des bandes caractéristiques du polydibutyltitanate par analyse infrarouge

De plus, l'affaissement de la ligne de base à basse fréquence est caractéristique des vibrations d'élongations des liaisons Ti-O et c'est à 790 cm^{-1} qu'une bande de vibration des groupements Ti-O-Ti est observée.

L'analyse RMN ^1H du polydibutyltitanate présentée en **Figure III- 29** permet l'attribution des protons du groupement –OBu de la composante inorganique. Bien que la présence d'un massif déblindé entre 4 et 5 ppm soit attribuée aux protons $\text{CH}_{2\text{-a}}$ en α de O-Ti, l'existence de différents pics permet de mettre en évidence la présence de différents environnements chimiques.

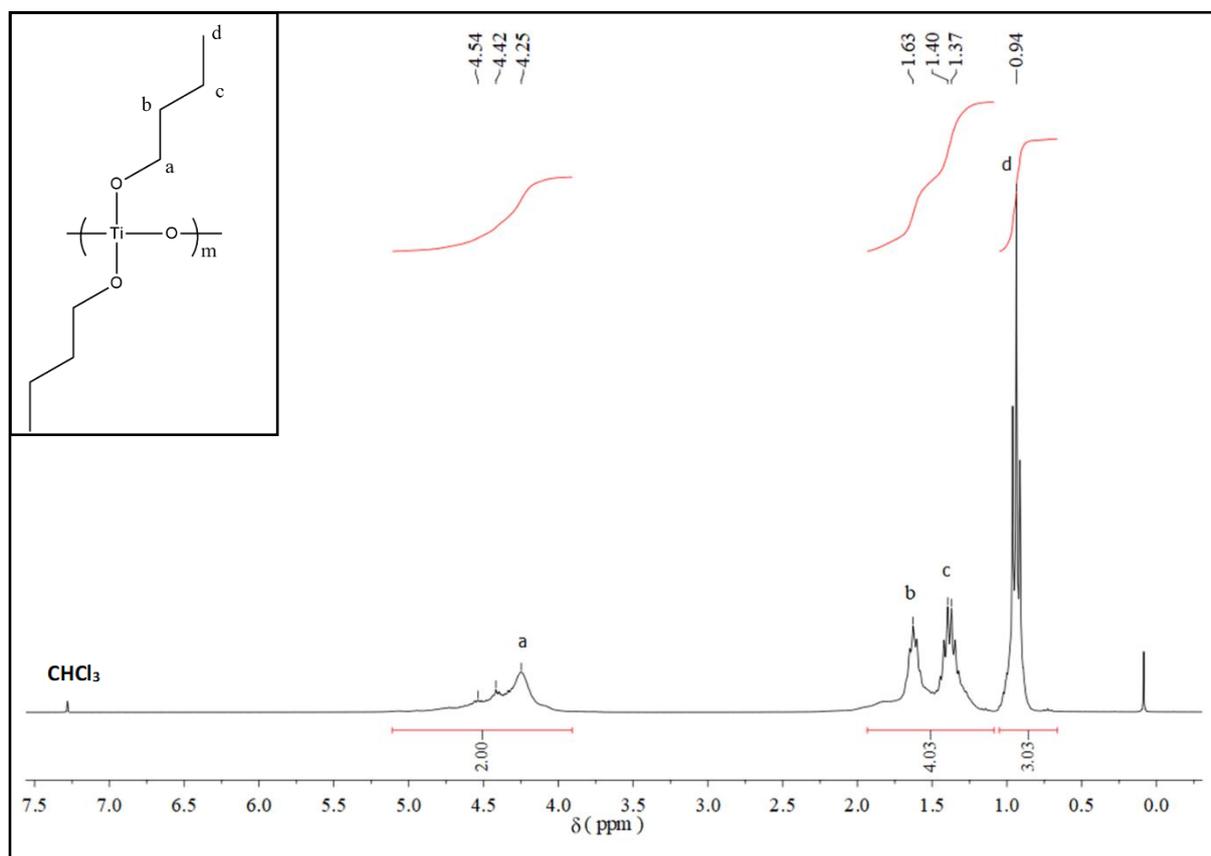


Figure III- 29. Spectre RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) du polydibutyltitanate

L'hypothèse que le polydibutyltitanate commercial ne possède pas une structure linéaire telle qu'elle est décrite précédemment (**Figure III- 12**) mais une structure plus complexe peut alors être envisagée. En effet, de par le faible encombrement stérique des groupements –OBu liés au titane, le tétrabutoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ tend à s'oligomériser sous forme trimère. Les alcoxy peuvent alors être pontants ($\mu_2\text{-OBu}$) ou terminaux, conduisant ainsi à une augmentation de la coordinence du titane (coordinence 5) (**Figure III- 30 – a**).

Une structure plus réaliste des oxo-oligomères de titane pourrait aussi s'apparenter à celle présentée en **Figure III- 30 - b** (pour $m = 6$). La coordinence du titane est alors de 5 comme dans l'alcoxyde. Cette coordinence est assurée par la présence de ligands oxo, et alcoxo pontants et terminaux.

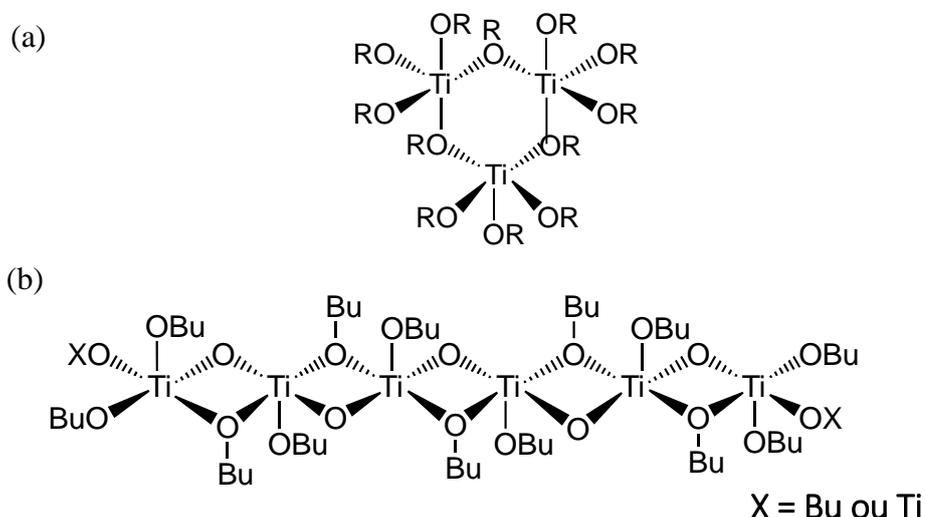


Figure III- 30. Formules hypothétiques du polydibutyltitanate (a) $Ti(OBu)_4$ sous forme trimère (b) en présence de groupements $-OBu$ pontants et terminaux

Des études supplémentaires par RMN ^{17}O ont également été réalisées afin d'appréhender au mieux la structure réelle du PbTi. Malgré le manque de résolution du spectre, la présence de signaux à 720 ppm et 520 ppm est respectivement caractéristique de ponts oxos de type μ_2-O (1 oxygène lié à 2 titanes) et μ_3-O (1 oxygène lié à 3 titanes). La présence de ponts μ_3-O permet ainsi d'affirmer que la structure du polydibutyltitanate n'est pas linéaire (**Figure III- 31**).

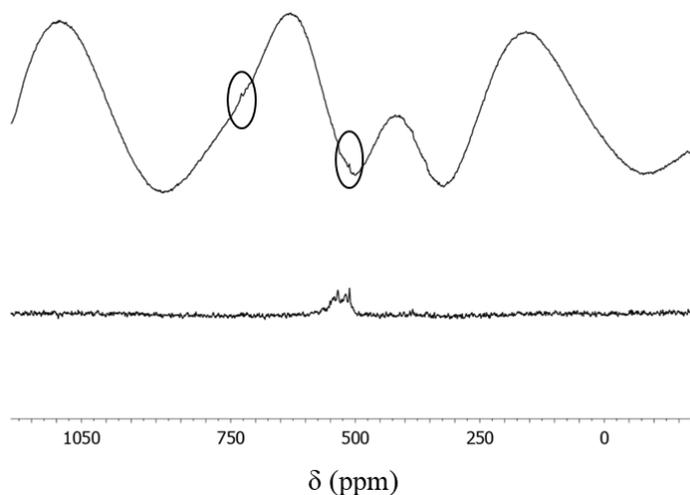


Figure III- 31. Spectre RMN ^{17}O du polydibutyltitanate en acquisition standard et avec la méthode d'écho de Hahn

3. 2. Elaboration et mise en œuvre des nanocomposites

3. 2. 1. Mise en évidence du rôle catalytique du titane dans la réaction de transestérification

A partir de l'EVA, l'objectif est d'élaborer des matériaux monolithiques hybrides contenant différents taux de PbTi. Pour ce faire, la fonction pendante des unités acétates de vinyle est mise à profit dans la réticulation du copolymère par la composante inorganique, *via* une réaction de transestérification (**Figure III- 32**). Classiquement, les réactions de transestérification sont catalysées par des bases ou des acides, mais le titane, acide de Lewis, peut également jouer le rôle de catalyseur. Cela a déjà été démontré en présence d'alcoxydes comme $Ti(OR)_4$. Utilisé dans le secteur industriel pour la synthèse de polyesters, cet alcoxyde doit permettre d'assurer le rôle de catalyseur dans ces réactions de transestérification.^{25,26} D'autre part, la réaction de transestérification sur le titane a également été démontrée dans le cadre de la substitution nucléophile de groupements éthoxy –OEt sur le cluster de titane $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ sans ajout d'un autre catalyseur.^{27, 18}

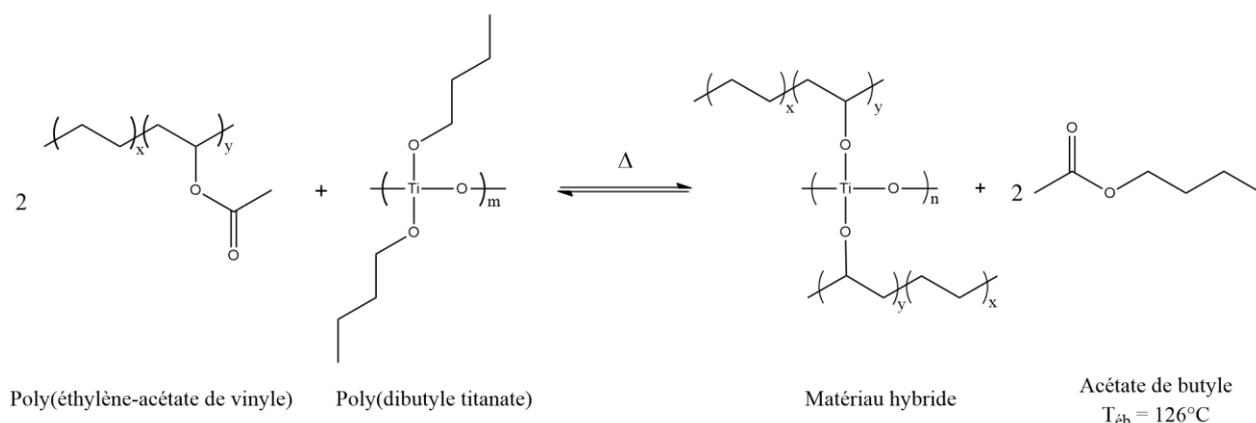


Figure III- 32. Réaction de transestérification entre le poly(éthylène – acétate de vinyle) et le polydibutyltitanate

Afin de s'assurer du rôle catalytique du titane dans la réaction de transestérification entre la fonction acétate de vinyle de l'EVA et la fonction réactive O-Butyl du PbTi, un suivi cinétique de la réaction par RMN est effectué (**Figure III- 33**). Pour cela, l'EVA est dissout à chaud dans du toluène deutéré. Une fois la solution refroidie, un excès de polydibutyltitanate par rapport aux fonctions réactives est ajouté à la solution de polymère. Une première analyse à température ambiante de ce mélange est effectuée, puis une analyse toutes les 3 minutes à 60 °C est ensuite réalisée. L'apparition d'un pic à 4 ppm, caractéristique des CH₂ de l'acétate

de butyle libéré, est alors observée, mettant ainsi en évidence la réaction entre l'EVA et le PbTi. C'est à partir de 54 minutes que plus aucune évolution du pic à 4 ppm est observée.

Il est nécessaire de préciser qu'une fois la bouteille de PbTi ouverte, un large pic à 3,5 ppm, caractéristique de l'élimination de butanol, est généralement présent sur le spectre RMN ^1H . La présence de butanol rend ainsi compte de la réactivité du titane vis-à-vis de l'eau contenu dans l'air, conduisant à une augmentation du taux de condensation du titane.

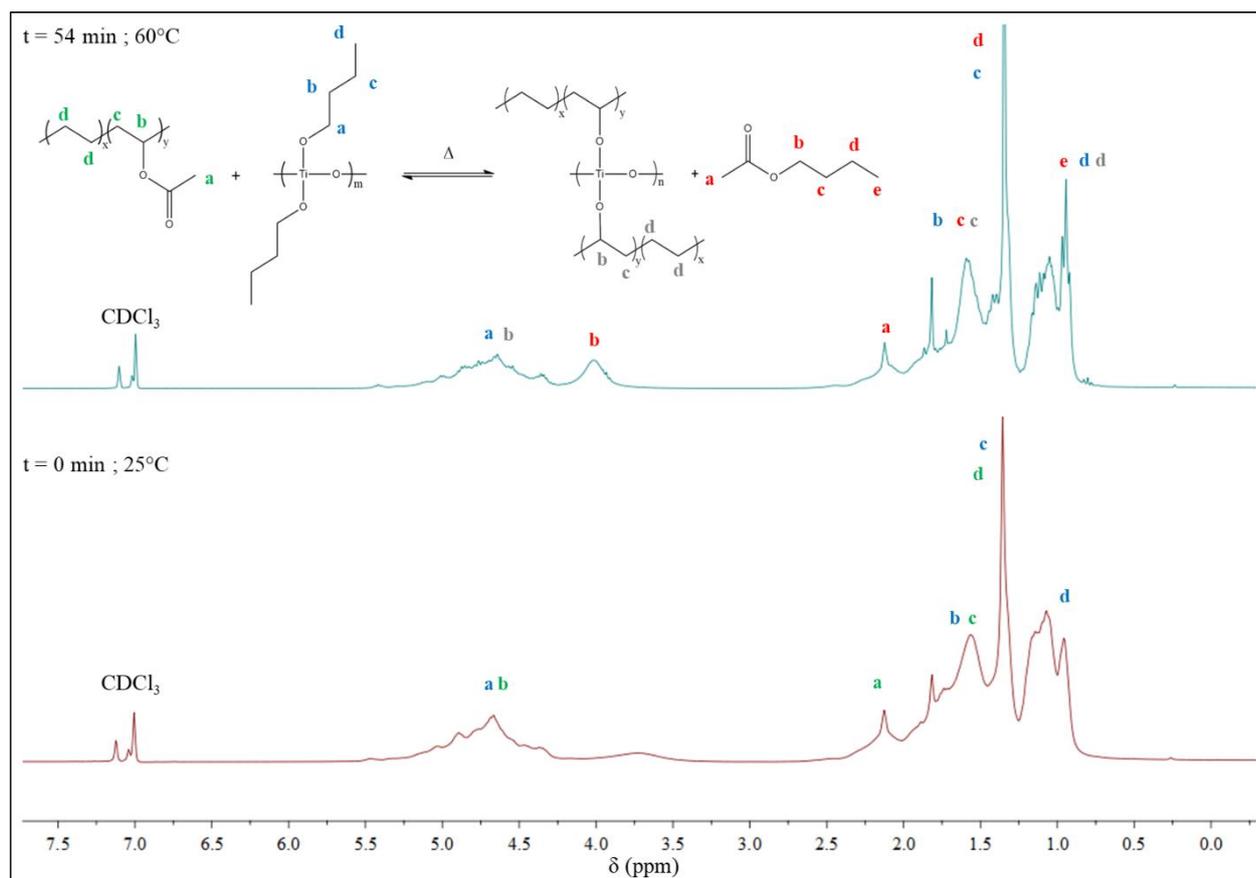


Figure III- 33. *Suivi cinétique par RMN ^1H de la réaction de transestérification entre la fonction ester de l'EVA et la fonction $-\text{OBu}$ du polydibutyltitanate*

3. 2. 2. Synthèse et mise en œuvre des matériaux hybrides

Afin d'étudier l'influence du taux de composante inorganique sur les propriétés des matériaux hybrides, trois compositions à partir de différents taux de polydibutyltitanate sont synthétisées : deux systèmes en défaut de titane par rapport aux 24 % massique d'acétate de vinyle et un système en excès de titane par rapport à ces mêmes fonctions (**Tableau III- 6**).

Tableau III- 6. Systèmes étudiés, pourcentages massiques (W) et volumiques (V)*EVA : PbTi*

	Moles d'acétate de vinyle	Moles de titane	$W_{EVA} : W_{PbTi}$ (%)	$V_{EVA} : V_{PbTi}$ (%)
1VA : 0,1Ti <i>défaut de titane</i>	1	0,10	94,4 : 5,6	95,3 : 4,7
1VA : 0,4Ti <i>défaut de titane</i>	1	0,44	79,3 : 20,7	82,4 : 17,6
1VA : 2,2Ti <i>Excès de titane</i>	1	2,2	43,4 : 56,6	48,2 : 51,8

Les matériaux hybrides seront notés *IVA : xTi* avec $x = 0,1$ ou $0,44$ pour les deux compositions en défaut de titane par rapport aux fonctions acétates et $x = 2,2$ pour la composition en excès de cations métalliques.

Au vu de la réaction bilan présentée sur la **Figure III- 32**, il est attendu qu'il reste une forte proportion de fonctions acétates libres pour la composition *IVA : 0,1Ti* et que la majorité des fonctions acétates sont engagées dans le processus de réticulation pour la composition *IVA : 0,44Ti*. Quant au matériau hybride *IVA : 2,2Ti*, toutes les fonctions acétates de vinyle peuvent *a priori* être transestérifiées.

Par abus de langage, la composante inorganique issue du PbTi au sein des matériaux hybrides est mentionnée dans le texte indifféremment par « oxo-polymère », « oxo-oligomère de titane » ou « oxyde de titane », bien que dans ce dernier cas un taux de condensation de 100 % (TiO_2) ne soit jamais atteint.

Chacune des trois compositions est obtenue selon le même protocole. Le copolymère est tout d'abord dissout dans une quantité appropriée de toluène à 60 °C sous agitation magnétique pendant une heure. A noter qu'un gramme de polymère se dissout dans 15 mL de solvant. Une fois solubilisé, la quantité appropriée de polydibutyltitanate, préalablement dissout dans un minimum de toluène, est ajoutée à la solution d'EVA à chaud. Après homogénéisation du mélange, celui-ci est coulé dans un moule recouvert de papier siliconé afin de faciliter le démoulage. D'après les analyses RMN, la réaction de transestérification semble se produire dès la mise en présence du PbTi sur l'EVA dans le toluène à 60 °C. La réaction se termine conjointement avec l'évaporation de solvant dans une étuve ventilée à 60 °C durant un temps

déterminé, qui varie en fonction du volume du solvant. Des pièces massives d'épaisseur supérieure à 1 mm sont alors obtenues. Les matériaux sont ensuite soumis à un traitement thermique à 130 °C, température supérieure à la température d'ébullition de l'acétate de butyle, pendant 65 heures. Les matériaux hybrides obtenus, plutôt d'aspect homogène, présentent une opacité d'autant plus marquée que le taux de composante inorganique est important (**Figure III- 34**).

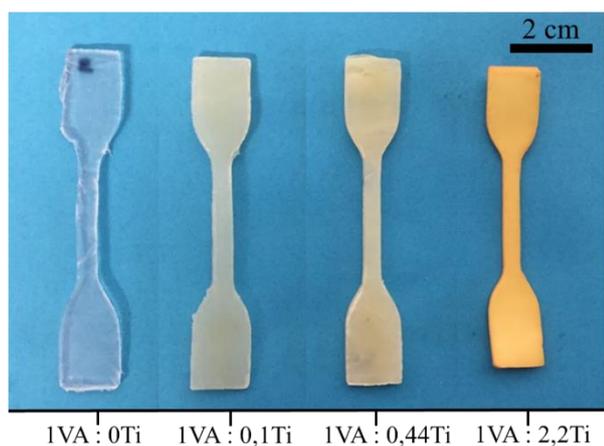


Figure III- 34. Matériaux hybrides synthétisés obtenus par voie solvant

3. 2. 3. Mise en évidence de la réticulation chimique

La première condition pour obtenir des matériaux à mémoire de forme réside dans la création d'une réticulation, ici chimique, *via* l'utilisation du polydibutyltitanate polyfonctionnel. Ainsi, afin de mettre en évidence la réticulation de l'EVA, des tests qualitatifs de gonflement sont effectués sur les matériaux. Le copolymère commercial étant soluble dans le toluène à 60 °C, ces tests sont réalisés dans les mêmes conditions pendant 24 heures.

Ces tests de gonflement montrent que tous les matériaux synthétisés sont insolubles en bon solvant et permettent ainsi de mettre en évidence la création d'un réseau tridimensionnel. Il est de plus possible de remarquer que le matériau obtenu semble d'autant plus gonflé que le taux d'hybridation est faible, en accord avec une densité de réticulation attendue plus importante avec un taux de PbTi croissant.

A l'aide d'un banc Kofler, il a également été constaté que les matériaux ne coulent pas à une température bien supérieure à la fusion de l'EVA.

En infrarouge, les bandes de vibration du polydibutyltitanate étant confondues avec celles du polymère, il n'est pas possible de quantifier précisément la quantité de groupements esters ayant réagi. Le spectre présenté en **Figure III- 35** montre cependant une diminution de la bande d'élongation des groupements C=O de la fonction acétate. Plus le taux de titane est important, moins la quantité d'acétate dans le matériau est importante, impliquant alors une diminution du pic spécifique aux groupements C=O. Néanmoins, la présence de ce pic pour l'hybride **IVA : 2,2Ti**, composition en excès de titane par rapport aux fonctions acétates, met en évidence que toutes les fonctions butyles réactives du PbTi n'ont pas réagi avec les fonctions réactives du polymère. Ceci peut être dû à l'encombrement stérique du PbTi.

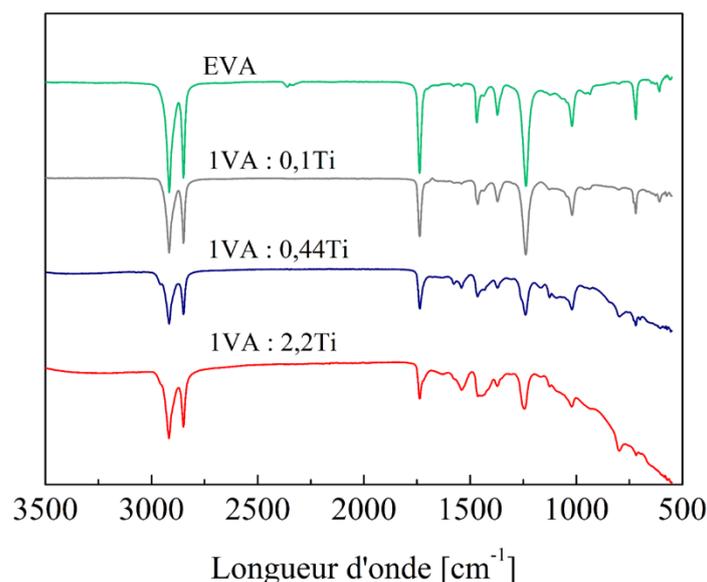


Figure III- 35. *Comparaison des spectres infrarouge en fonction du taux de polydibutyltitanate*

Cette observation permet donc de mettre en évidence la réaction avec les groupements alcoxydes de l'oxo-oligomère de titane. De plus, un affaissement de la ligne de base caractéristique de la présence d'oxydes Ti-O-Ti, même partiellement condensés, est observé lorsqu'on augmente le taux de titane.

En plus de déterminer la résistance thermique des matériaux hybrides, l'analyse thermogravimétrique permet de quantifier la quantité d'acétates de vinyle résiduel après la réaction d'hybridation (**Figure III- 36**). Cela permet donc de remonter à un taux de fonctions acétates libres qui ne sont pas engagées dans la réticulation. Dans l'hypothèse où uniquement les fonctions acétates sont libérées lors de la première variation de masse, il est possible de remonter à un taux résiduel d'acétate de 24,3 % pour 0,1Ti, 18,6 % pour 0,44Ti et 14,3 % pour 2,2Ti. C'est alors en accord avec l'analyse infrarouge que ce dernier système, bien qu'en excès de titane par rapport aux fonctions acétates de vinyle, met en évidence que toutes les fonctions réactives du PbTi n'ont pas réagi.

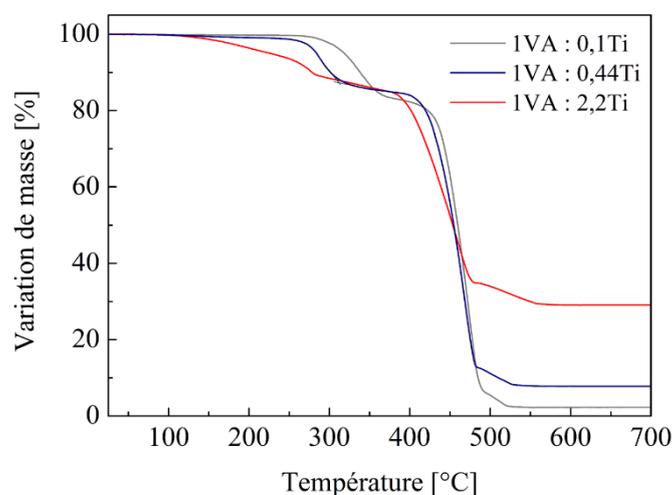


Figure III- 36. Analyses thermogravimétriques des matériaux hybrides réalisées à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous air

Pour rappel, l'acétate de vinyle possède un caractère ignifuge. Ainsi, lorsque ces fonctions réagissent avec le polydibutyltitanate, un décalage de la température de dégradation vers les plus basses températures est observé. En effet, la composition **IVA : 2,2Ti** montre une dégradation de 2 % de sa masse initiale à partir de 167 °C tandis que les compositions **IVA : 0,44Ti** et **IVA : 0,1Ti** montrent une même perte de masse à 264 °C et à 295 °C respectivement. L'hybridation ne renforce donc pas la résistance chimique. Néanmoins, la perte de masse dès 167 °C pour la composition en excès de titane pourrait être attribuée à la perte de produits d'élimination suite à des réactions de transestérification supplémentaires. L'hybridation ne renforce donc pas la résistance thermique.

Pour chaque composition, une masse résiduelle de TiO_2 obtenue à haute température après dégradation des composés organiques sous air est en accord avec la charge initiale.

Ces premières analyses (IR et ATG) montrent bien que, quelle que soit la composition des matériaux, la réaction de transestérification n'est pas totale. Même à la stoechiométrie ou en présence d'un excès de cations métalliques par rapport aux fonctions acétates, ces dernières ne sont pas toutes engagées dans le processus de réticulation. Ceci peut s'expliquer d'une part par l'encombrement stérique de la composante inorganique, mais aussi par la réactivité moindre des butoxys pontants (**Figure III- 30**) moins enclins à être échangés par substitution nucléophile, à l'instar des oxo-clusters de titane décrits dans la littérature.^{18,20,28}

3. 3. Caractérisations des nanocomposites EVA-PbTi

La caractérisation des matériaux hybrides synthétisés à partir du polydibutyltitanate a pour objectif de déterminer, dans un premier temps si les exigences requises dans l'obtention du phénomène de mémoire de forme sont atteintes. À savoir de la création d'un réseau réticulé (déjà montré qualitativement) impliqué dans la recouvrance de la forme initiale, ainsi que la présence de domaines d'échanges, ici semi-cristallins, engagés dans la stabilisation d'une forme temporaire et dans la recouvrance de la forme initiale. De plus, la caractérisation physico-chimique des matériaux hybrides permettra de déterminer l'influence de la composante inorganique sur les propriétés thermiques, structurales et thermo-mécaniques du copolymère.

3. 3. 1. Propriétés thermiques et structurales

Afin d'étudier l'influence de l'oxo-oligomère de titane sur les transitions thermiques, des mesures par DSC sont réalisées et les thermogrammes obtenus sont présentés en **Figure III- 37**. Il est tout d'abord possible de remarquer qu'en présence de la composante inorganique dans le matériau hybride, il y a conservation du caractère semi-cristallin de l'EVA par la présence du large pic endothermique, caractéristique de la fusion des cristallites du polymère et celle du pic exothermique caractéristique de la recristallisation de ces domaines après fusion. Comme c'est le cas en présence des peroxydes, la réticulation du copolymère par le polydibutyltitanate entraîne un léger décalage des températures de fusion et de cristallisation, et ce d'autant plus que le taux de titane est important. Alors que des températures de fusion et de recristallisation proches de 83 °C et 57 °C sont obtenues pour l'EVA non réticulé, des températures respectives de 61 °C et 40 °C sont observées pour le matériau hybride le plus chargé en titane (*IVA : 2,2Ti*).

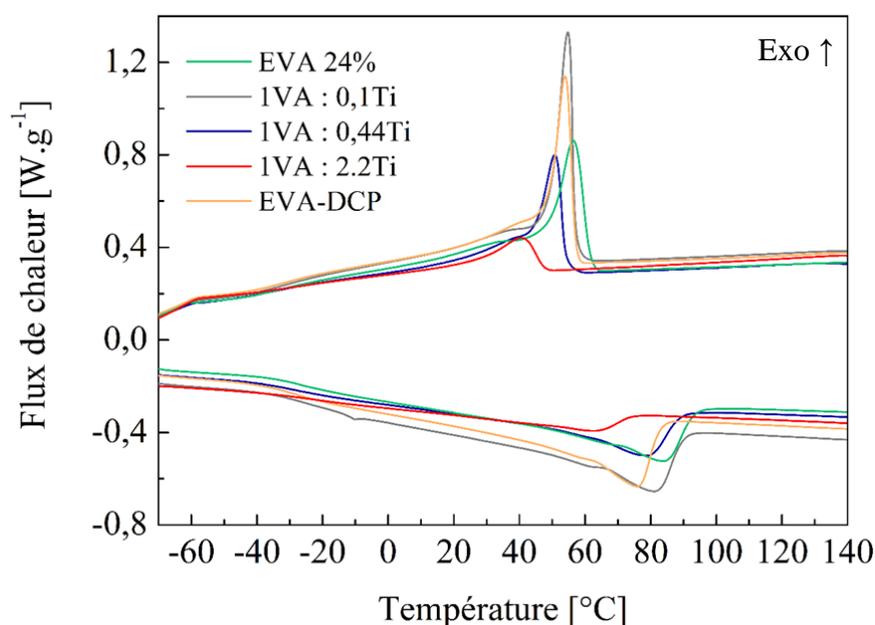


Figure III- 37. Comparaison des thermogrammes des matériaux hybrides en présence de différents taux de titane réalisés à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Cette réduction peut être attribuée à une diminution de la taille des domaines cristallins.²⁹ De plus, une diminution des enthalpies de fusion et de cristallisation est également observée avec l'augmentation du taux de titane, impliquant alors une diminution du taux de cristallinité de 20,5 % à 6,7 % pour le matériau hybride le plus pauvre en titane à celui le plus riche en titane.

Néanmoins, la condition nécessaire pour l'élaboration de matériaux à mémoire de forme, à savoir la présence de domaines d'échanges semi-cristallins capables de fondre et de recristalliser afin de stabiliser une forme temporaire, est atteinte. Ces résultats montrent en effet que tous les matériaux hybrides synthétisés conservent une semi-cristallinité, bien qu'une diminution non négligeable soit observée lorsque le taux de titane est en excès. Cette conservation pourrait être attribuée à un phénomène de ségrégation de phase entre les domaines organiques cristallins et les domaines hybrides riches en composante inorganique. De plus, les valeurs d'enthalpies montrent une cristallisation rapide et presque totale, à l'instar de l'EVA, qui permettra alors de conserver une recristallisation quasi-complète au fil des cycles de mémoire de forme. Cette conservation limitera les phénomènes de fatigue dans la stabilisation de la forme temporaire. Les valeurs des transitions avec leur enthalpie associée sont recensées dans le **Tableau III- 7**.

Tableau III- 7. Evolution des températures de transition T_f et T_c et leur enthalpie respective ΔH_f et ΔH_c

	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	χ (%)
EVA 24%	83,2	56,2	57,3	52,5	19,6
1VA : 0,1Ti	80,9	59,0	54,8	56,9	20,5
1VA : 0,44Ti	77,1	52,1	51,9	49,7	18,1
1VA : 2,2Ti	61,4	19,4	40,2	18,3	6,7
EVA-DCP	75,8	55,5	53,9	54,4	19,3

Il n'est pas rare d'observer difficilement les T_g dans le cas de polymères semi-cristallins, même lorsque le taux de cristallinité est faible. Afin de s'assurer que celle-ci n'est pas concomitante avec le début de la fusion, des analyses en DSC modulée ont été effectuées. Cette technique permet de remonter aux deux composantes du flux de chaleur : le flux « réversible » et le flux « non réversible ». Dans le flux réversible sont alors retrouvés les flux de chaleurs reliés aux évènements thermiques et dans le flux irréversible sont retrouvés les évènements cinétiques.

Alors que la **Figure III- 37** permet de remonter à une T_g de $-26,8$ °C pour l'hybride **1VA : 0,1Ti**, les thermogrammes obtenus par DSC modulée pour les hybrides **1VA : 0,44Ti** et **1VA : 2,2Ti** montrent des T_g de $-22,8$ °C et de $-16,3$ °C (**Figure III- 38**).

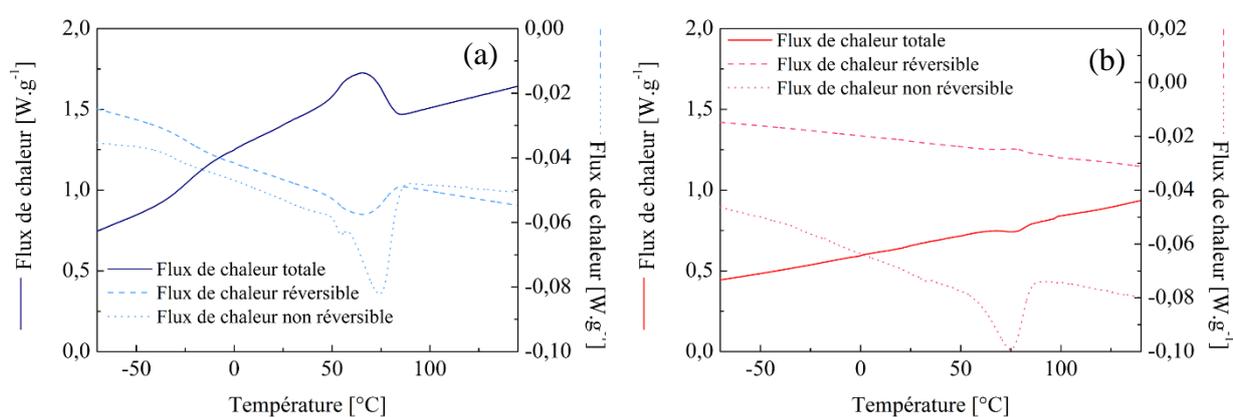


Figure III- 38. Thermogrammes des matériaux hybrides (a) **1VA : 0,44Ti** (b) **1VA : 2,2Ti** obtenus par DSC modulée

Comme cela est classiquement observé, la réticulation augmente la température de transition vitreuse. Les chaînes étant d'autant plus contraintes par la réticulation, l'énergie nécessaire pour activer la mobilité des chaînes est donc plus importante.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet également de confirmer la conservation de la cristallinité au sein des systèmes hybrides bien qu'une diminution de cette dernière peut être remarquée par une diminution de l'intensité des pics. Du fait d'un « background » différent pour chacun des systèmes, la détermination quantitative de la cristallinité par DRX est impossible. De plus, l'hybridation ne semble pas impacter l'organisation des domaines cristallins et, tout comme l'EVA, ces matériaux hybrides cristallisent majoritairement sous forme orthorhombique (**Figure III- 39**).

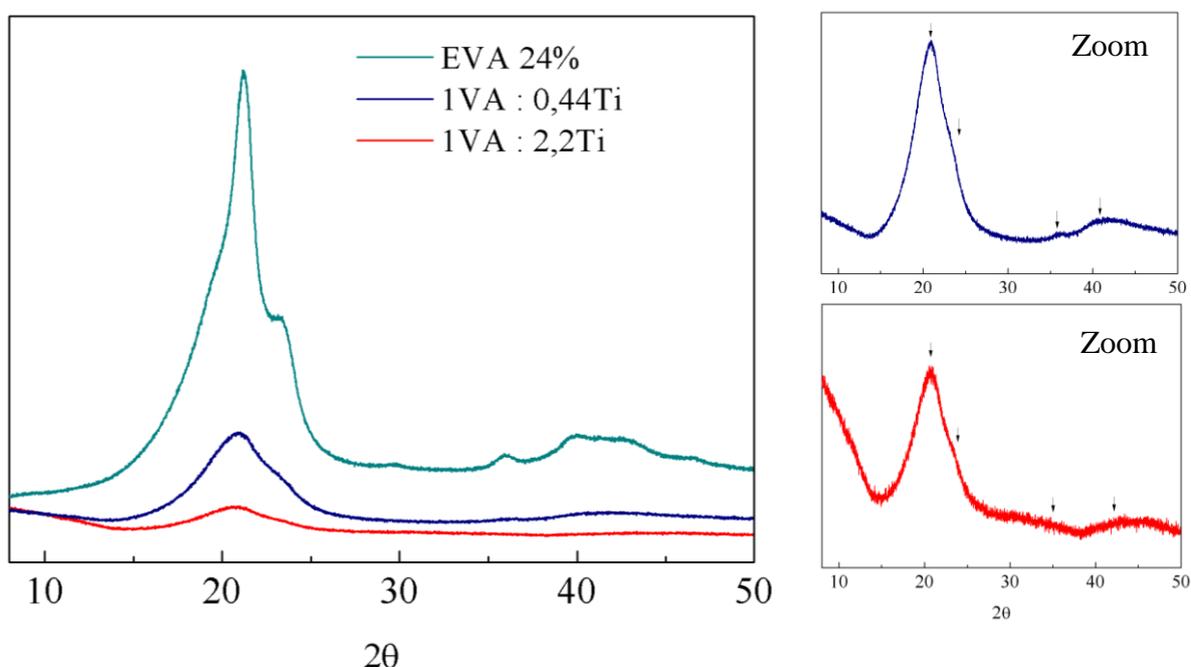


Figure III- 39. *Comparaison des diffractogrammes des matériaux hybrides en présence de différents taux de titane*

Afin de mettre en évidence l'existence d'une ségrégation de phase organique-inorganique, des analyses par Microscopie Electronique à Balayages (MEB) couplée à la microanalyse par Energie Dispersive des rayons X (EDX) sont réalisées en surface et sur les plans de coupe des échantillons ainsi que sur des ruptures d'éprouvettes réalisées lors d'essais de traction uniaxiale. Le relief sur les échantillons pouvant entraîner des effets d'absorption faussant les analyses EDX, il a été nécessaire de s'assurer que toutes les surfaces et les coupes analysées étaient les plus planes possibles. De par la présence d'un seul élément chimique, hormis le carbone et l'oxygène, uniquement des analyses qualitatives sont effectuées

uniquement sur le titane. Les analyses réalisées par cartographie permettent néanmoins de remonter à une répartition du titane au sein de la matrice organique. Uniquement les compositions *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti* seront étudiées.

La **Figure III- 40** présente des clichés obtenus d'une surface (*a et b*), d'une coupe (*c*) et d'un point de rupture d'une éprouvette préalablement sollicitée par traction uni-axiale (*d*) d'une des compositions en défaut de titane, l'hybride *IVA : 0,44Ti*. Les clichés montrent ainsi que le matériau possède, aussi bien en surface qu'au centre de l'échantillon, une matrice relativement homogène à cette échelle de taille sans gros agrégat de titane. L'analyse EDX permet de plus de mettre en évidence une répartition homogène du titane, en rouge, sur toute la surface de l'échantillon analysé (**Figure III- 40-b**).

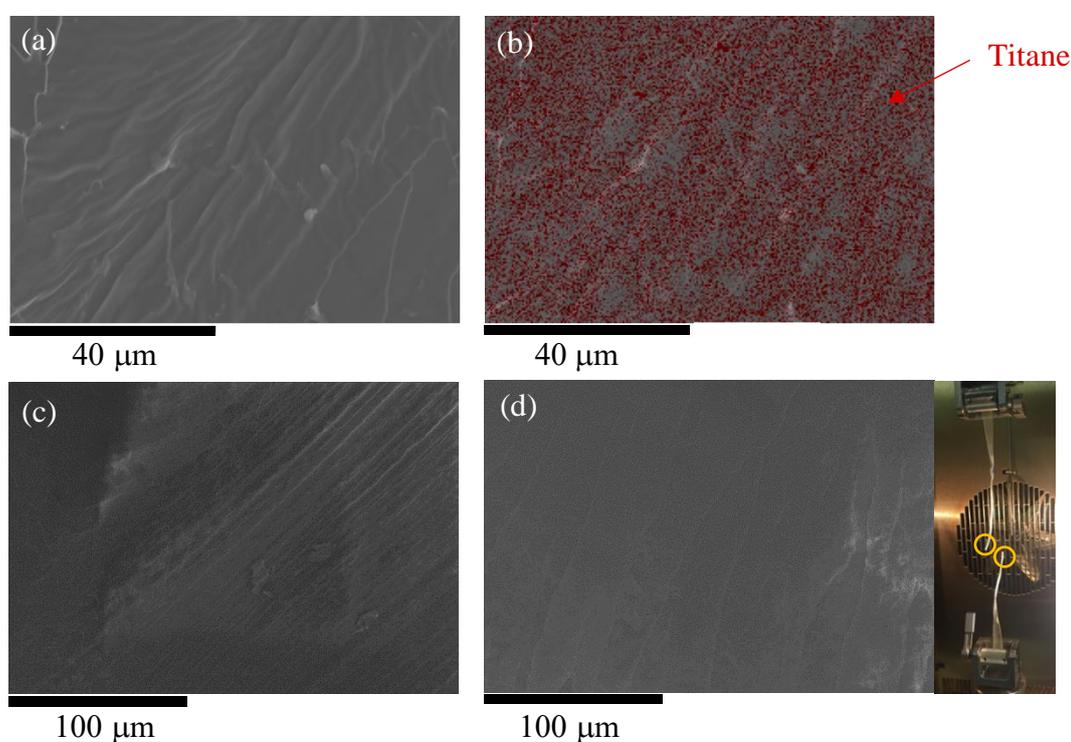


Figure III- 40. Clichés MEB de la surface du matériau hybride *IVA : 0,44Ti* (*a*) brut (*b*) couplé à l'EDX (*c*) coupe (*d*) point de rupture

La **Figure III- 41** présente la surface de la composition en excès de titane, l'*EVA- IVA : 2,2Ti*. Il apparaît alors clairement que la surface est recouverte de titane et que des craquelures, pouvant être liées au séchage lors de l'évaporation du solvant, sont observées. Des coupes réalisées au scalpel ont également été effectuées et contrairement aux échantillons avec de plus faibles taux de titane, des marques semblables à des « empreintes » alignées, probablement obtenues lors de la coupe de l'échantillon, sont observées (**Figure III- 42-a**).

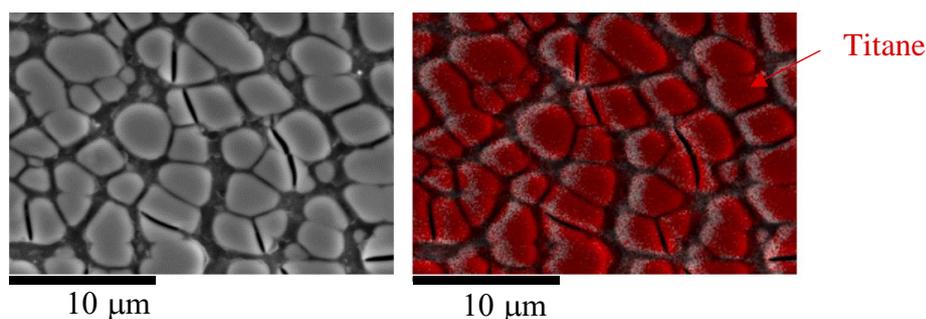


Figure III- 41. *Clichés MEB de la surface du matériau hybride IVA : 2,2Ti*

Le couplage à l'EDX permet de montrer que ces « empreintes » sont principalement composées de domaines plus riches en titane, qui semblent avoir été partiellement arrachés lors de la coupe du matériau. Une coupe de l'échantillon réalisée à froid à l'aide d'un microtome montre que, bien que du titane se retrouve uniformément au sein de la matrice, des domaines plus riches en titane se différencient. Cela met ainsi en évidence la présence de domaines de taille macroscopique au sein du matériau à taux d'oxo-oligomère de titane en excès et ce en accord avec le pourcentage volumique (plus de 50 %) ajouté à l'EVA. Ce phénomène de macro-segrégation de phase est également en accord avec l'opacité de l'échantillon à fort taux de titane (**Figure III- 42-b**).

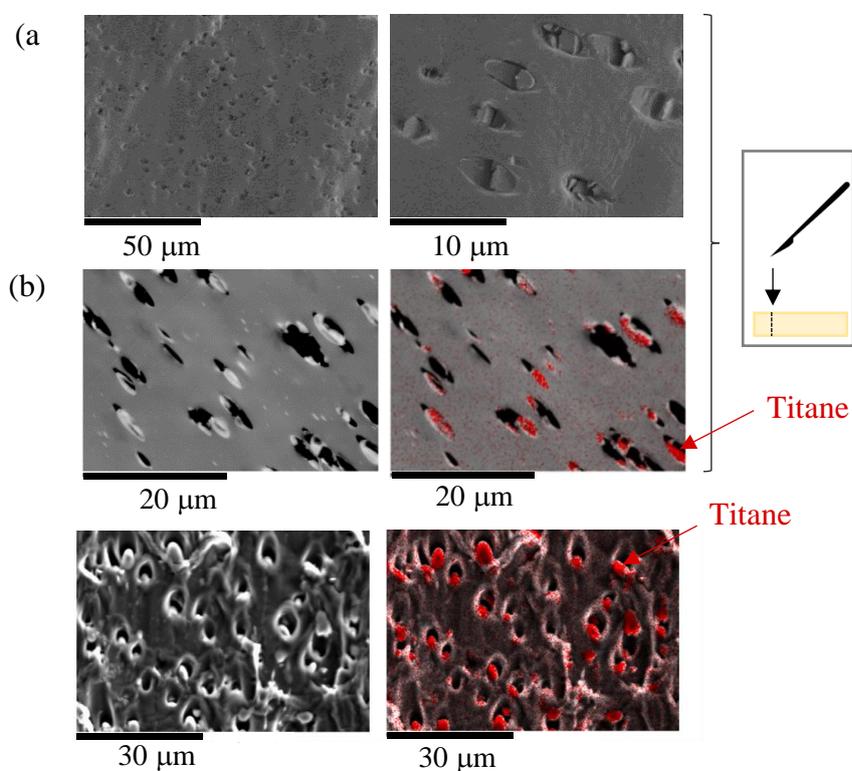


Figure III- 42. *Clichés MEB d'une coupe (a et b) réalisée au scalpel du matériau hybride IVA : 2,2Ti (b) réalisée au microtome du matériau hybride IVA : 2,2Ti*

Afin de déterminer la taille de ces domaines, des éprouvettes de traction ont été sollicitées à différentes températures et les points de rupture ont également été observés. Comme sur la figure précédente, une séparation de phases avec des domaines plus riches en titane de l'ordre de 5 μm est remarquée. Pour différentes températures de sollicitation, le matériau conserve une macro-ségrégation de phase qui ne semble pas ou peu impacter la taille de ces domaines riches en titane (**Figure III- 43 ; Figure III- 44**).

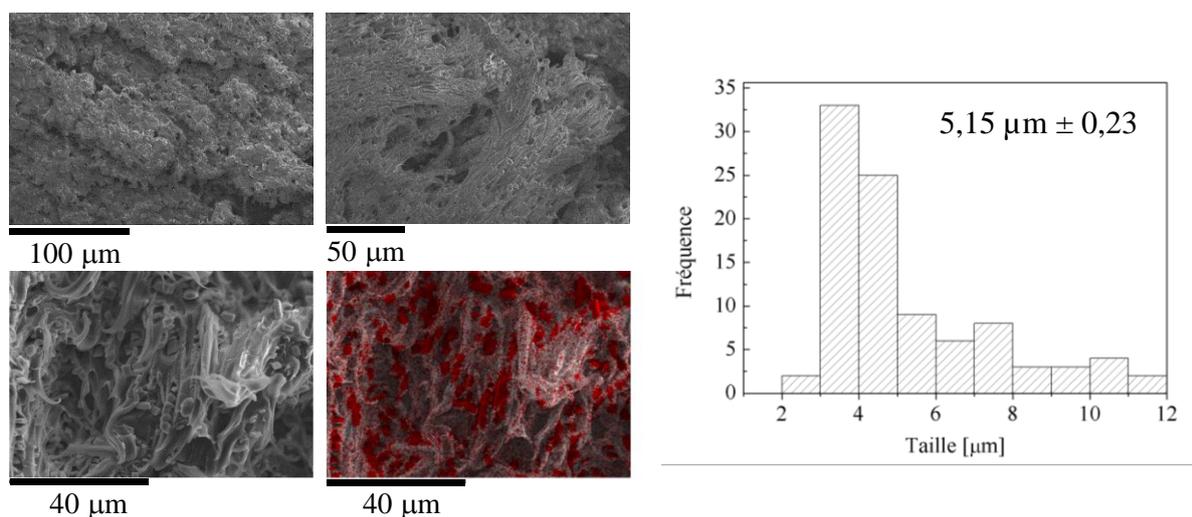


Figure III- 43. Clichés MEB d'un point de rupture d'une éprouvette du matériau hybride *IVA : 2,2Ti* sollicitée à température ambiante et distribution de la taille des domaines plus riches en titane

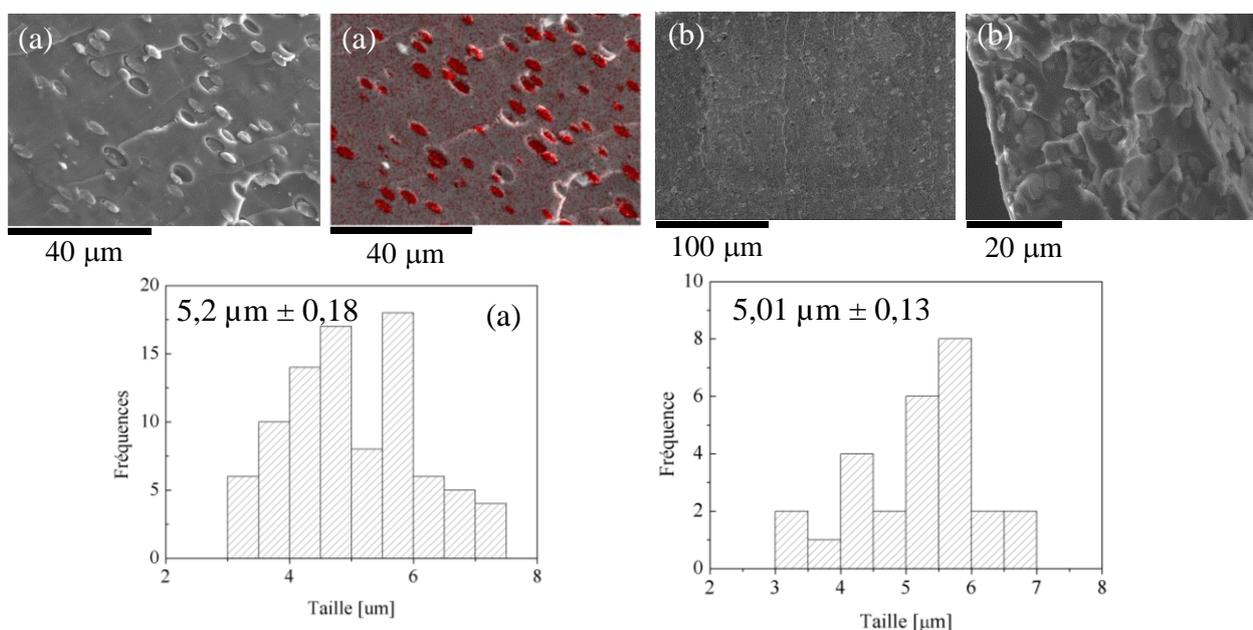


Figure III- 44. Clichés MEB d'un point de rupture d'une éprouvette du matériau hybride *IVA : 2,2Ti* sollicitée à (a) 60 $^{\circ}\text{C}$ (b) 100 $^{\circ}\text{C}$ et distribution de la taille des domaines plus riches en titane

Les domaines observés précédemment pour l'hybride *IVA : 2,2Ti* sont également retrouvés par microscopie électronique en transmission (MET) (**Figure III- 45**). A plus haute résolution et couplé à l'EDX, il a été possible de remonter à une taille de domaines riches en titane d'environ 80 nm (**Figure III- 46**).

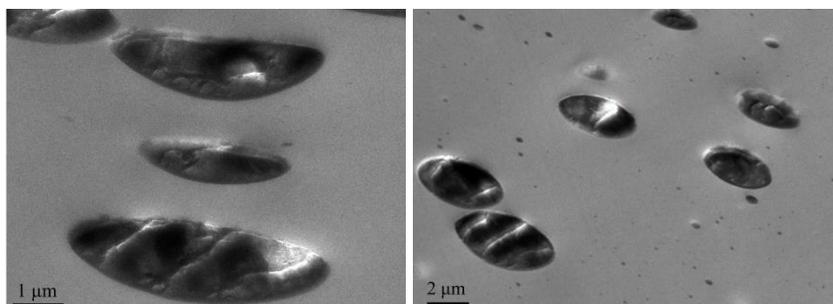


Figure III- 45. Clichés MET d'une coupe au MET du matériau hybride *IVA : 2,2Ti*

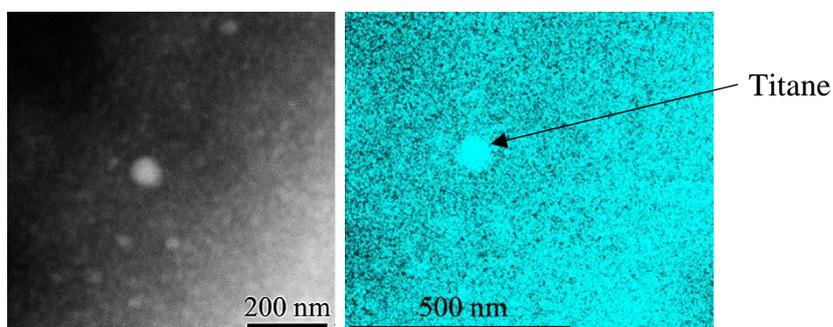


Figure III- 46. Clichés MET couplés à l'EDX du matériau hybride *IVA : 2,2Ti*

Alors que les analyses DSC et DRX mettent en évidence une conservation de la cristallinité pour tous les systèmes, les observations microscopiques confirment la présence d'une ségrégation de phase organique – inorganique. L'hybride en défaut de titane semble montrer une structuration différente par rapport à celui en excès de titane. En défaut de titane, des domaines de quelques dizaines de nanomètres sont observés. En excès de titane, des domaines de quelques micromètres et de taille sub-micronique sont observés.

3. 3. 2. Propriétés thermo-mécaniques

♦ *Quel impact sur les propriétés mécaniques à faibles déformations ?*

Afin d'effectuer les tests de balayage en température, un balayage préliminaire en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz est effectué à différentes températures pour tous les matériaux hybrides. La **Figure III- 47** montre ainsi que les matériaux hybrides *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti* se trouvent dans leur régime linéaire pour une déformation de 0,5 %, comme c'était le cas pour l'*EVA* et l'*EVA-DCP*.

Les balayages en température pour ces deux systèmes peuvent donc être effectués à fréquence et déformation constantes de 1 Hz et 0,5 %. Cependant, le matériau hybride *IVA : 0,1Ti* ne se trouve plus dans son domaine linéaire pour une déformation de 0,5 % ; ainsi pour cette composition les balayages en température sont effectués à une déformation de 0,1 % et une fréquence de 1 Hz.

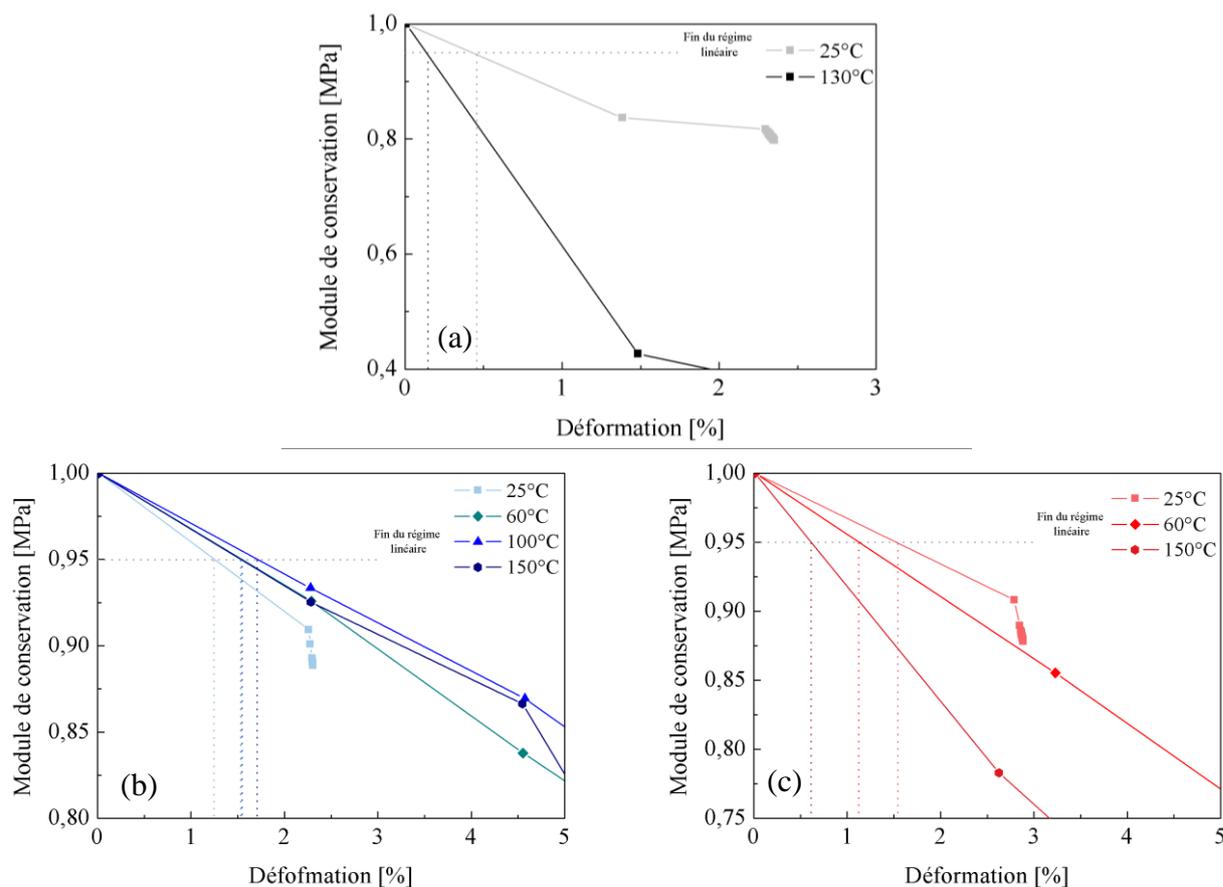


Figure III- 47. Balayages en amplitude de déformation à une fréquence de 1 Hz à différentes températures des matériaux hybrides (a) *IVA : 0,1Ti* ; (b) *IVA : 0,44Ti* ; (c) *IVA : 2,2Ti*

La **Figure III- 48** présente l'évolution des modules de perte et de conservation ainsi que du facteur de perte en fonction de la température pour les trois systèmes. Pour une température de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, les matériaux se trouvent dans le domaine vitreux et présentent des modules élevés entre 900 et 2 460 MPa. Bien qu'une variation du module entre les systèmes peut être relevée sous la T_g des matériaux, aucun renfort significatif n'est généralement observé dans le domaine vitreux.

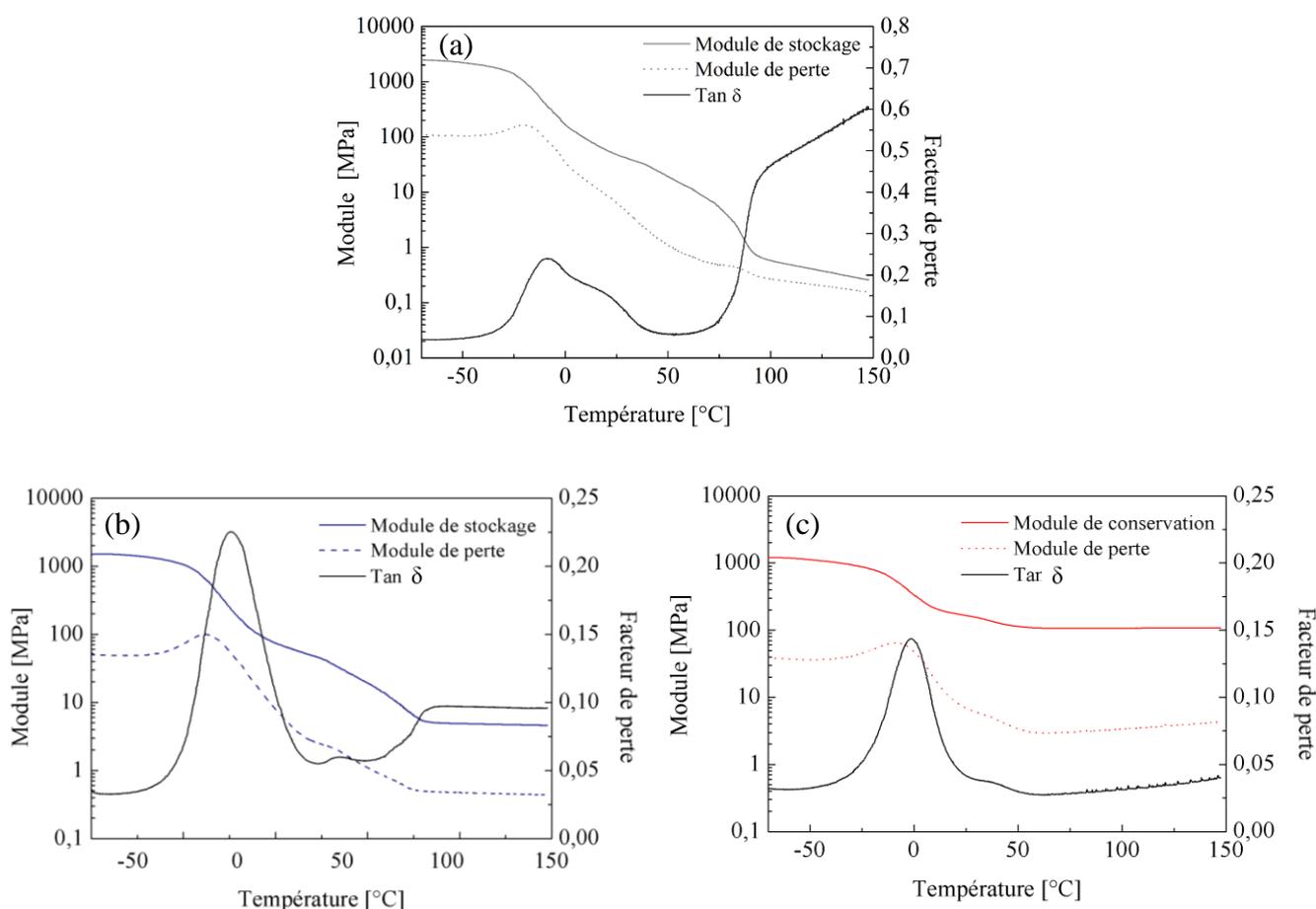


Figure III- 48. Evolution du module de conservation, de perte et de $\tan \delta$ en fonction de la température des matériaux hybrides (a) IVA : 0,1Ti (b) IVA : 0,44Ti (c) IVA : 2,2Ti

Pour les matériaux hybrides IVA : 0,1Ti et IVA : 0,44Ti comme pour l'EVA, une chute du module d'une décade est observée à la transition vitreuse (**Figure III- 49**). Des températures de transition vitreuse, attribuées à la valeur de T_g au maximum du pic de $\tan \delta$, entre $-8,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $-0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ sont obtenues pour le système le moins riche en oxyde de titane à celui le plus riche. Ce résultat est en accord avec les T_g obtenues en DSC où une augmentation des T_g est en effet remarquée avec la réticulation. L'ajout de titane a également un impact sur l'amplitude maximale de $\tan \delta$. En effet, plus le matériau est riche en cations métalliques, plus l'amplitude

diminue, donc des matériaux hybrides avec un caractère élastique plus marqué sont obtenus. Contrairement à l'EVA qui montre un second pic $\tan \delta$ aux alentours de 10 °C, les hybrides **IVA : 0,44Ti** et **IVA : 2,2Ti** n'affichent plus la présence de ce deuxième pic. En effet, seule la composition la moins riche en titane conserve ce second pic à une T_α aux alentours de 15 °C.

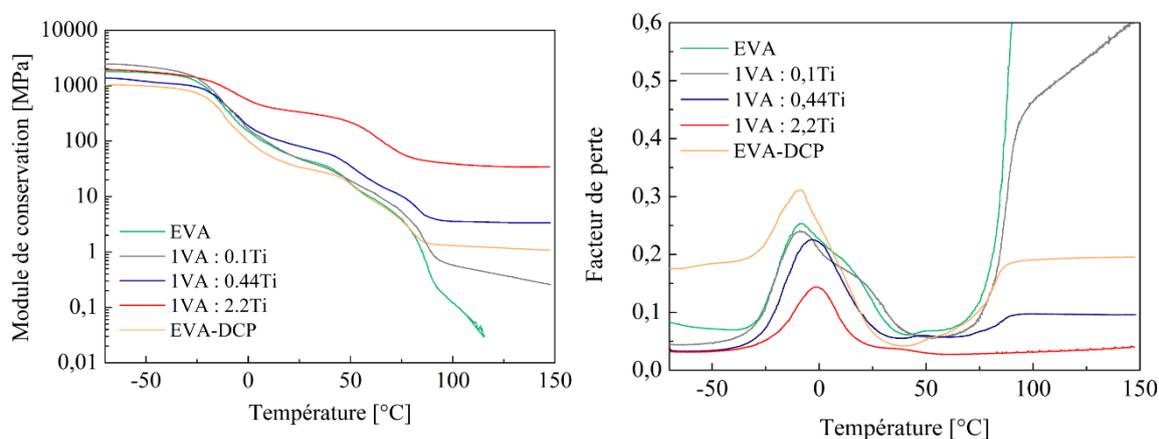


Figure III- 49. Comparaison du module de conservation et du facteur de perte

Au-delà de la transition vitreuse, à 25 °C, alors qu'un module de conservation de 48 MPa est obtenu pour l'EVA, des modules de 48 MPa, 62 MPa et 165 MPa sont respectivement obtenus pour l'EVA **IVA : 0,1Ti** ; **IVA : 0,44Ti** et **IVA : 2,2Ti**. Cette augmentation de module pour un taux supérieur à 10 % en titane par fonction acétate permet ainsi de souligner le rôle de renfort de la composante inorganique à température ambiante.

De plus, à plus haute température, les trois systèmes présentent un plateau caoutchoutique après la fusion. Tout comme l'EVA et le matériau témoin, les systèmes en défaut de titane montrent plusieurs chutes de module dans la gamme de fusion du polymère. Cette dernière est néanmoins peu visible pour l'hybride **IVA : 2,2Ti**, en accord avec la diminution du taux de cristallinité déterminé par DSC pour cette composition. La présence de ce plateau permet ainsi de confirmer quantitativement la réticulation de l'EVA au sein des matériaux hybrides (**Figure III- 49**). Il est nécessaire de noter que le module élastique au plateau est d'autant plus élevé que le taux de titane est important.

L'apport d'une composante inorganique permet donc un renforcement, à température ambiante comme à haute température, des propriétés mécaniques. Toutes les valeurs de modules et de $\tan \delta$ à T_α sont recensées dans le **Tableau III- 8**.

Tableau III- 8. Valeurs du module de conservation E' et de $\tan \delta$ à T_α

	E' à -60 °C (MPa)	E' à 25 °C (MPa)	E' à 150 °C (MPa)	$\tan \delta$ à T_α
EVA 24%	1 800	48	/	0,25 à -8,5 °C
1VA : 0,1Ti	2 460	48	0,3	0,24 à -8,4 °C
1VA : 0,44Ti	1 500	63	4,6	0,22 à -2,3 °C
1VA : 2,2Ti	1 200	165	108	0,14 à -0,5 °C
EVA-DCP	1 023	34	1,1	0,3 à -8,1 °C

D'après les *Équations 2.6* et *2.7* citées dans le *Chapitre 2*, il est possible de remonter, à partir des valeurs du module de conservation au plateau, aux masses entre points de réticulation des matériaux hybrides ainsi qu'à leur densité de réticulation. Pour un taux de composante inorganique croissant, la masse molaire entre points de réticulation diminue drastiquement et la densité de réticulation augmente (*Tableau III- 9*).

Tableau III- 9. Valeurs de masses entre points de réticulation et de la densité de réticulation des matériaux hybrides

	ρ (g.mol ⁻³)*	M_r (g.mol ⁻¹)	v_r (mol.cm ⁻³)
1VA : 0,1Ti	0,95	11140	28
1VA : 0,44Ti	0,98	750	435
1VA : 2,2Ti	1,05	97	3 600
EVA-DCP	0,94	3 006	104

*Les densités des matériaux hybrides ont été calculées par une loi de mélange

♦ *Quel impact sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations ?*

Afin d'étudier l'influence de la réticulation par le cation métallique et du taux de composante inorganique dans le matériau polymère sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations, des tests de traction uniaxiale à température ambiante, à 60 °C (au début de la fusion des cristallites) et à 100 °C (la réticulation de l'EVA rend en effet possible les mesures au-delà de la température de fusion de l'EVA) sont réalisés sur les matériaux hybrides de compositions différentes.

L'influence de la température est tout d'abord étudiée pour chaque composition. Le **Figure III- 50** présente les courbes contrainte – déformation des matériaux hybrides *IVA : 0,1Ti* et *IVA : 0,44Ti* obtenues à ces trois températures.

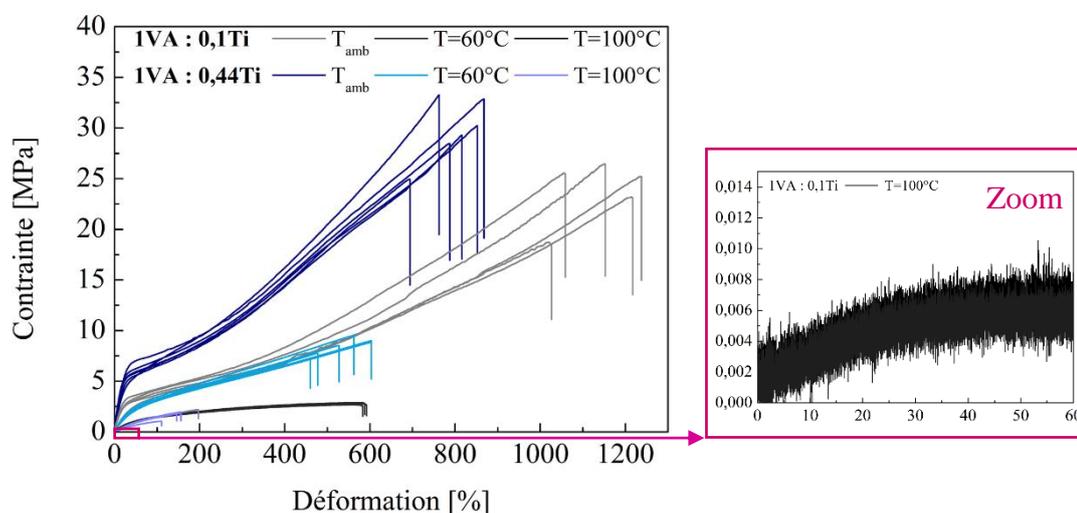


Figure III- 50. *Courbes contrainte-déformation des matériaux hybrides IVA : 0,1Ti et IVA : 0,44Ti obtenues par traction uniaxiale à différentes températures à $1\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$*

Les courbes, caractéristiques d'un comportement de type élastomère en dessous de la température de fusion, montrent une diminution des déformations et contraintes à la rupture avec l'augmentation de la température pour ces deux compositions. L'hybride *IVA : 0,1Ti* montre un allongement à rupture proche de 1 110 % à température ambiante, de 590 % à 60 °C et de 60 % à 100 °C. La présence d'une rallonge étant indispensable au sein de l'enceinte climatique, il n'a pas été possible de réaliser les essais avec une plus faible cellule de force. Ainsi, à 100 °C des courbes très bruitées sont obtenues pour cette composition. L'hybride *IVA : 0,44Ti* présente un allongement à la rupture de l'ordre de 800 % lorsque l'échantillon est sollicité à température ambiante. Des allongements de l'ordre de 500 % et jusqu'à 200 % sont respectivement obtenus à 60 °C et 100 °C.

L'augmentation de la température s'accompagne également d'une diminution du module d'Young. À température ambiante, les taux *IVA : 0,1Ti* et *IVA : 0,44Ti* conduisent à des modules respectifs de 18,3 MPa et 33,2 MPa contre 0,1 MPa et 1,7 MPa à 100 °C. À 100 °C, le matériau se trouvant au-dessus de la température de fusion du polymère, les domaines cristallins ne jouent alors plus leur rôle de renfort. Les propriétés mécaniques sont néanmoins assurées par les nœuds de réticulation et donc par la réticulation chimique du polymère.

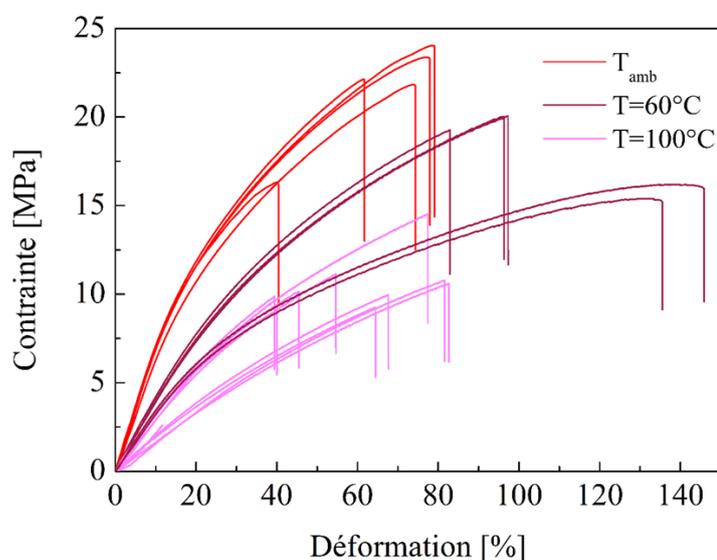
Toutes les valeurs de modules élastiques, contraintes et élongations à rupture sont recensées dans le **Tableau III- 10**.

Tableau III- 10. Valeurs de modules d'Young E , d'élongations à rupture ε_r et de contraintes à rupture σ_r à différentes températures des matériaux hybrides $IVA : 0,1Ti$ et $IVA : 0,44Ti$

	E (MPa)	ε_r (%)	σ_r (MPa)
<i>IVA : 0,1Ti</i>			
T_{amb}*	18,3 ± 1,3	1 107 ± 7	23,8 ± 1,4
T = 60 °C**	4,2 ± 0,1	587 ± 2	2,6 ± 0,1
T = 100 °C***	0,10 ± 0,01	60 ± 2	33,2 ± 2,1
<i>IVA : 0,44Ti</i>			
T_{amb}****	33,2 ± 2,1	797 ± 26	29,8 ± 1,3
T = 60 °C*****	8,3 ± 0,2	532 ± 27	8,6 ± 0,5
T = 100 °C*	1,7 ± 0,3	192 ± 30	1,82 ± 0,1

***Moyennes réalisées sur *5 éprouvettes **3 éprouvettes ***2 éprouvettes
****6 éprouvettes**

Les mêmes essais en traction sont réalisés sur le matériau hybride $IVA : 2,2Ti$ (Figure III- 51).

**Figure III- 51.** Courbes contrainte – déformation du matériau hybride $IVA : 2,2 Ti$ obtenues par traction uniaxiale à différentes températures à 1mm.min^{-1}

L'augmentation de la température lors des essais s'accompagne également d'une diminution du module d'Young et de la contrainte à la rupture. En effet, des modules d'Young moyens de 75,8 MPa et 34,2 MPa sont obtenus respectivement à température ambiante et 100 °C. Une diminution de la contrainte à la rupture de 21,5 MPa à température ambiante à

10,9 MPa à 100 °C est observée. Quant aux élongations à rupture ; dénotant d'un caractère plus fragile pour cette composition, elles sont inférieures à 100 % quelle que soit la température. Toutes les valeurs de modules élastiques, contraintes et élongations à rupture sont rassemblées dans le **Tableau III- 11**.

Tableau III- 11. Valeurs de modules d'Young E , d'élongation à rupture ϵ_r et de contrainte à rupture σ_r à différentes températures du matériau hybride IVA : 2,2Ti

	E (Mpa)	ϵ_r (%)	σ_r (Mpa)
T_{amb}	75,8 ± 2,6	67 ± 7	21,5 ± 1,4
T=60 °C	41,0 ± 2,7	112 ± 16	18,1 ± 2,3
T=100 °C	34,2 ± 1,5	51 ± 7	10,9 ± 1,0

Moyennes réalisées sur 5 éprouvettes

◆ *Place des matériaux hybrides par rapport au matériau témoin*

Afin d'étudier l'influence du taux de titane, les courbes contraintes – déformations de chaque système sont regroupées dans un même graphique pour chaque température (**Figure III- 52**).

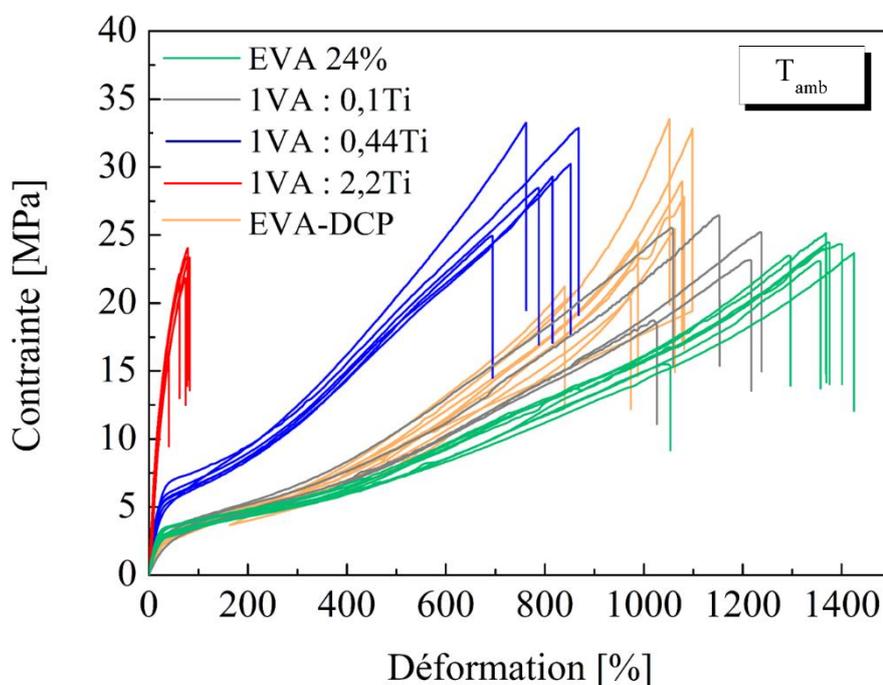


Figure III- 52. Comparaison des courbes contrainte – déformation entre l'EVA, l'EVA-DCP et les matériaux hybrides à température ambiante

Les **Figure III- 52**, **Figure III- 53**, **Figure III- 54** montrent clairement que plus le taux de titane dans les matériaux hybrides est important, plus les matériaux vont tendre vers un comportement **rigide et fragile** à température ambiante.

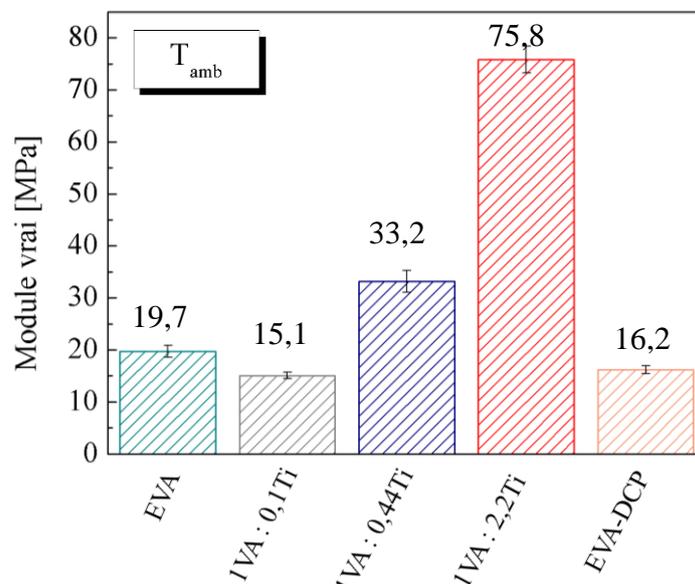


Figure III- 53. Comparaison des modules d'Young vrais obtenus à température ambiante de l'EVA, l'EVA-DCP et des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides *IVA : 0,1Ti* et *IVA : 0,44Ti* montrent un comportement qui se rapproche d'un comportement de type élastomère, très similaire à ceux de l'EVA et de l'EVA-DCP. Néanmoins, une augmentation de la pente de la partie élastique, caractéristique d'une augmentation du module élastique est observée. De plus, une augmentation du phénomène de durcissement, induisant donc une augmentation de la contrainte à la rupture associée à une diminution de la déformation à la rupture, est remarquée. Le matériau hybride *IVA : 2,2Ti* se distingue des autres systèmes hybrides car il est nettement plus rigide. En effet, il est possible de remarquer une augmentation importante de la pente de la partie élastique, associée à une rupture à de faibles déformations (inférieure à 100 %) comparées aux autres systèmes.

La **Figure III- 53** permet de comparer les modules élastiques vrais en fonction de la composition des matériaux. Celle-ci met en évidence que l'ajout de la composante inorganique assure un rôle de renfort pour des taux en « **acétate : titane** » supérieurs à **10 %**. Alors que le module élastique pour le matériau *IVA : 0,1Ti* est proche de ceux de l'EVA et de l'EVA-DCP, une augmentation de la valeur du module élastique de **1,7** fois pour le matériau *IVA : 0,44Ti* et de **3,8** fois pour le matériau *IVA : 2,2Ti* sont obtenus par rapport au matériau témoin.

La comparaison des déformations et des contraintes à ruptures est également présentée en **Figure III- 54**. Les contraintes à rupture peuvent être considérées comme étant dans la même gamme de grandeur quel que soit le matériau. Par contre, le caractère plus fragile du matériau hybride *IVA : 2,2Ti* est clairement mis en évidence par la détermination de la déformation à rupture : une diminution de l'élongation à rupture par rapport à l'EVA témoin de 93 % est obtenue pour le matériau hybride *IVA : 2,2Ti*.

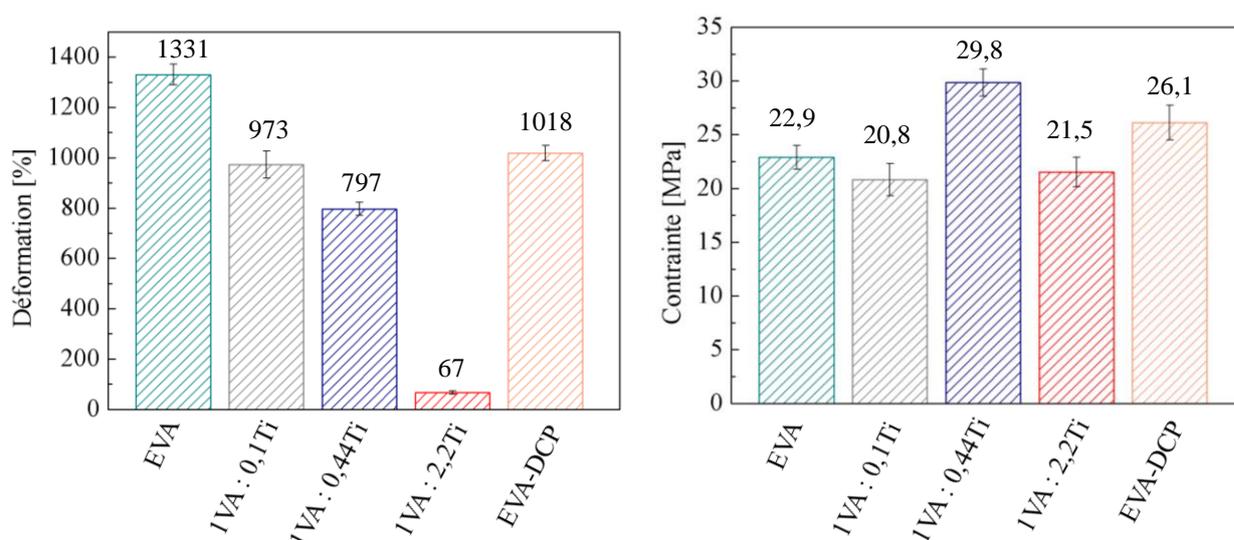


Figure III- 54. Comparaison des contraintes et des déformations à rupture en fonction du taux de titane lors d'essais effectués à température ambiante

Lorsque les essais sont réalisés à **60 °C**, soit plusieurs dizaines de degrés au-dessus de la transition vitreuse, une partie des cristallites commencent à fondre (du fait de la large gamme de température du polymère). Cela conduit à une diminution importante du module d'Young, de la contrainte à la rupture et également de la déformation à rupture pour tous les systèmes

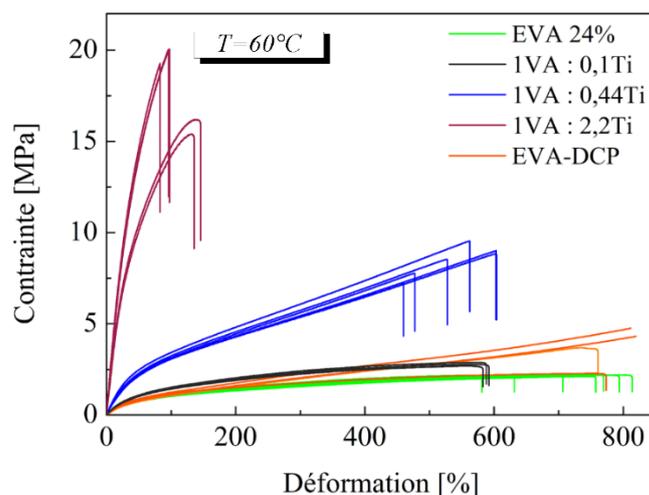


Figure III- 55. Comparisons des courbes contrainte-déformation entre l'EVA, l'EVA-DCP et les matériaux hybrides à 60 °C

(**Figure III- 55**). Le matériau hybride *IVA : 2,2Ti* conserve un caractère plus fragile que les autres systèmes à cette température.

L'augmentation du module élastique avec le taux de titane dans le matériau hybride est toujours remarquée. En effet, les modules d'Young obtenus pour les systèmes *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti* sont respectivement **2,5** fois et plus de **12** fois plus élevés que ceux de l'EVA et de l'*EVA-DCP* (**Figure III- 56**). Cette augmentation de la rigidité est alors associée à une diminution de la déformation à rupture, pouvant être réduite jusqu'à 85 % par rapport à la déformation à rupture de l'EVA. Une augmentation de la contrainte à la rupture jusqu'à 8 fois supérieure à celle de l'EVA est aussi observée (**Figure III- 57**). Il est impossible de comparer strictement ces données à celles de l'*EVA-DCP* car sa déformation atteint la limite de l'enceinte climatique dans lequel il est sollicité.

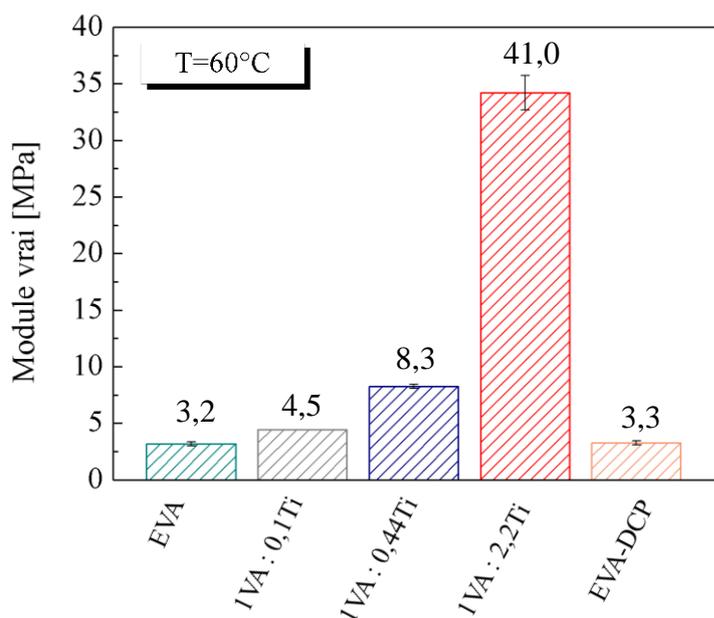


Figure III- 56. Evolution des modules d'Young vrai obtenus à 60 °C en fonction du taux de titane

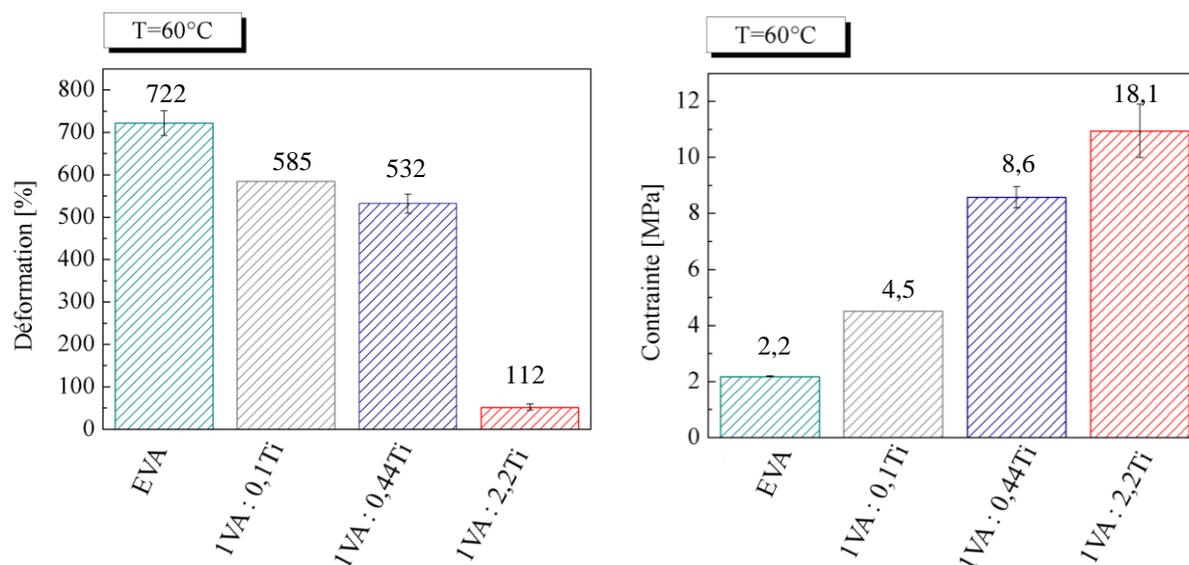


Figure III- 57. Evolution des déformations et des contraintes à la rupture en fonction du taux de titane lors d'essais effectués à 60 °C

À 100 °C, alors que tous les domaines cristallins sont fondus, la présence de la composante inorganique qui assure la réticulation chimique du polymère contribue considérablement à la résistance mécanique des matériaux (**Figure III- 58**). Tout comme l'*EVA-DCP* (la mesure sur l'EVA non réticulé ne peut pas être réalisée à 100 °C puisque ce dernier coule au-delà de sa température de fusion), les matériaux hybrides *IVA : 0,1Ti* et *IVA : 0,44Ti* montrent un écoulement. Même au-delà de sa fusion, le matériau *IVA : 2,2Ti* présente un comportement plus « rigide » que pour les autres compositions.

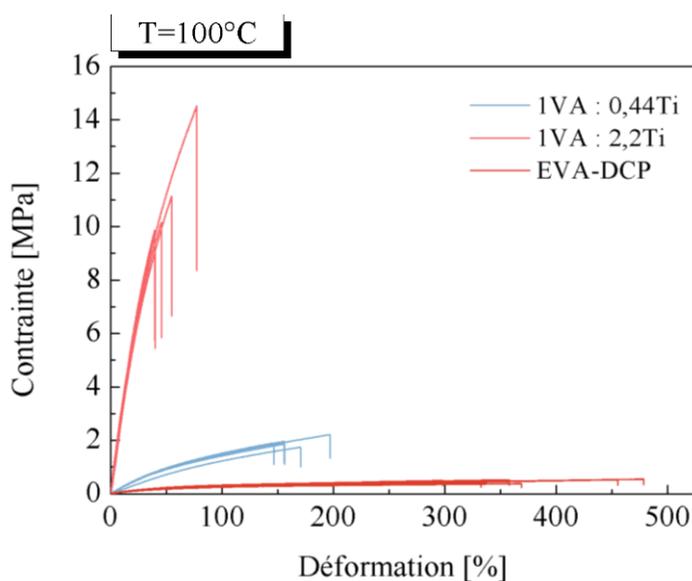


Figure III- 58. Comparaison des courbes contrainte-déformation entre l'EVA et les matériaux hybrides *IVA : 0.44Ti* et *IVA : 2.2Ti* à 100 °C

Cette dernière composition présente en effet un module d'Young jusqu'à 50 fois supérieur au matériau témoin *EVA-DCP* (**Figure III- 59**) ainsi qu'une contrainte à rupture 20 fois plus importante. En raison de la très faible contrainte de l'EVA *IVA : 0,1Ti*, les courbes à 100 °C obtenues pour cette composition ne sont pas présentées en **Figure III- 58** (se reporter à la **Figure III- 50**).

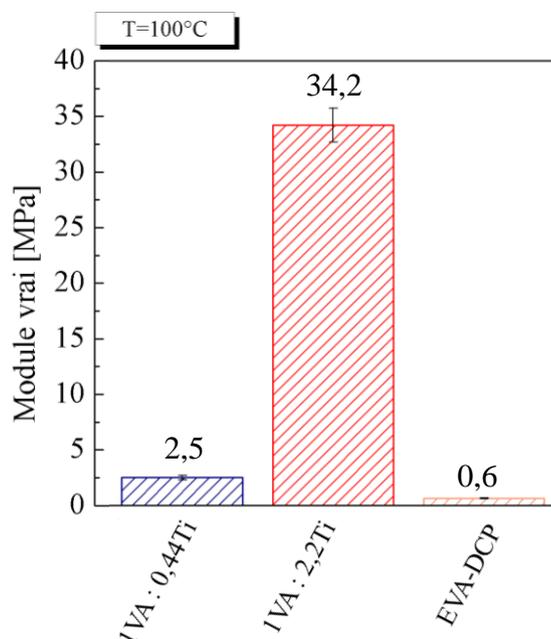


Figure III- 59. Evolution des modules d'Young vrais obtenus à 100 °C en fonction du taux de titane

Pour le système *IVA : 2,2Ti*, cette rigidité se traduit par une diminution de l'élongation maximale par rapport aux autres systèmes. Néanmoins la composition *IVA : 0,44Ti* montre également un renfort avec un module de rigidité et une contrainte à rupture 4 fois plus grands que ceux du matériau témoin (**Figure III- 59**, **Figure III- 60**).

Ainsi, la caractérisation des matériaux hybrides élaborés à partir du polydibutyltitanate montre qu'à partir d'un certain taux de titane (en l'occurrence supérieur à **10 % par rapport aux fonctions acétates**) une très nette amélioration des propriétés mécaniques en termes de rigidité est obtenue par rapport au matériau témoin. Cet effet est d'autant plus marqué que le taux de titane est important dans la matrice polymère. L'excès de titane permet d'obtenir un matériau hybride au comportement distinct du matériau témoin et des autres hybrides, aussi bien lorsqu'il est sollicité à température ambiante qu'au-dessus de sa température de fusion.

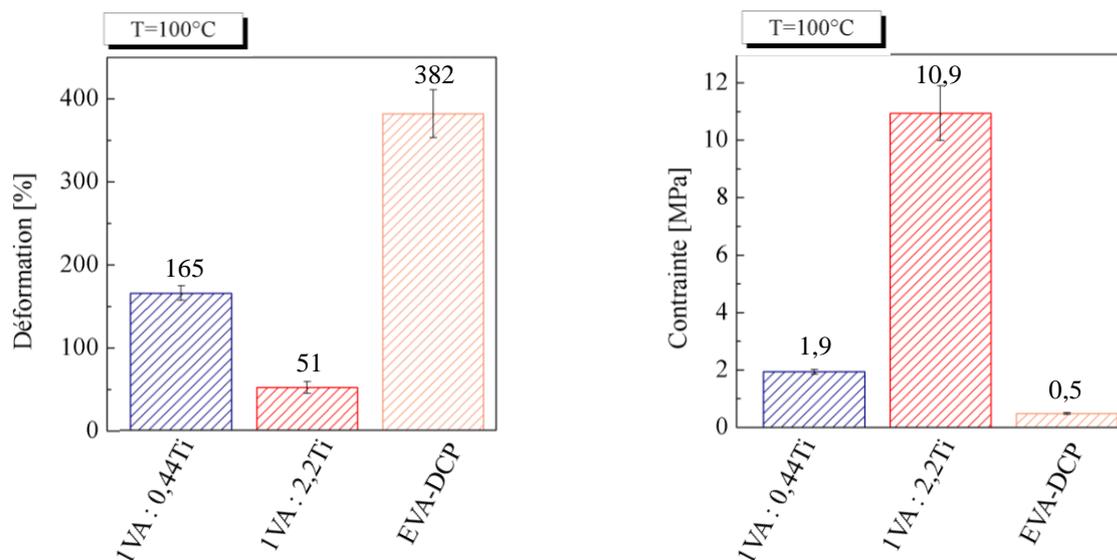


Figure III- 60. Evolution des déformations et contraintes à rupture en fonction du taux de titane lors d'essais effectués à 100 °C

Ce renforcement peut être attribué à une densité accrue de réticulation associée à des masses molaires entre points de réticulation plus faibles lorsque le taux de la composante inorganique augmente au sein du polymère. Plus de 20 % en volume de PbTi est en effet retrouvé au sein du polymère *IVA : 0,44Ti* et plus de 50 % en volume pour *IVA : 2,2Ti*. Cela implique alors un effet de charge d'autant plus important à hautes températures, permettant ainsi d'envisager une large gamme d'utilisation de ces matériaux hybrides en termes de températures.

3. 3. 3. Influence du traitement thermique

Lors de la synthèse, les matériaux hybrides ne subissent pas de traitement thermique au-dessus de 60 °C. A cette température, aucune preuve n'est établie quant à l'élimination totale du toluène, qui possède une température d'ébullition de 110,6 °C, et des produits d'éliminations, notamment de l'acétate de butyle, qui possède une température d'ébullition de 126 °C.

Afin de déterminer quelle influence peuvent avoir ces traitements thermiques sur les matériaux, des recuits à 130 °C pendant 65 heures sont réalisés sur les compositions *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*. Les propriétés thermiques et mécaniques sont alors comparées aux échantillons bruts de synthèse.

L'analyse thermogravimétrique montre que les échantillons bruts de synthèse présentent une perte de masse dès 140 °C pour le système *IVA : 0,44Ti*, contrairement à ceux qui ont subi un recuit (qui montrent une perte de masse qu'à partir de la température de dégradation des fonctions acétates) (**Figure III- 61 – a**). Cette perte de masse prématurée est caractéristique de l'élimination du solvant résiduel (toluène) ou des sous-produits de réaction. Les échantillons bruts de synthèse du système *IVA : 2,2Ti* montrent également, pour une même température, une perte de masse plus importante que ceux qui ont subi un recuit (**Figure III- 61 – b**). Dans l'hypothèse où uniquement des fonctions acétates sont libérées lors de la première variation de masse à 300 °C, une masse plus faible d'acétate résiduel est remarquée pour les matériaux traités thermiquement. Cela pourrait ainsi mettre en évidence une évolution de la réaction de transestérification avec le traitement thermique, induisant ainsi une augmentation de la réticulation des polymères. Lors de la réaction à 60 °C, les fonctions acétates et –OBU du PbTi peuvent être gênées par l'encombrement stérique de la composante inorganique. L'augmentation de la température permettrait ainsi une augmentation de la mobilité des chaînes et donc une maximisation des degrés d'avancement des réactions de transestérification.

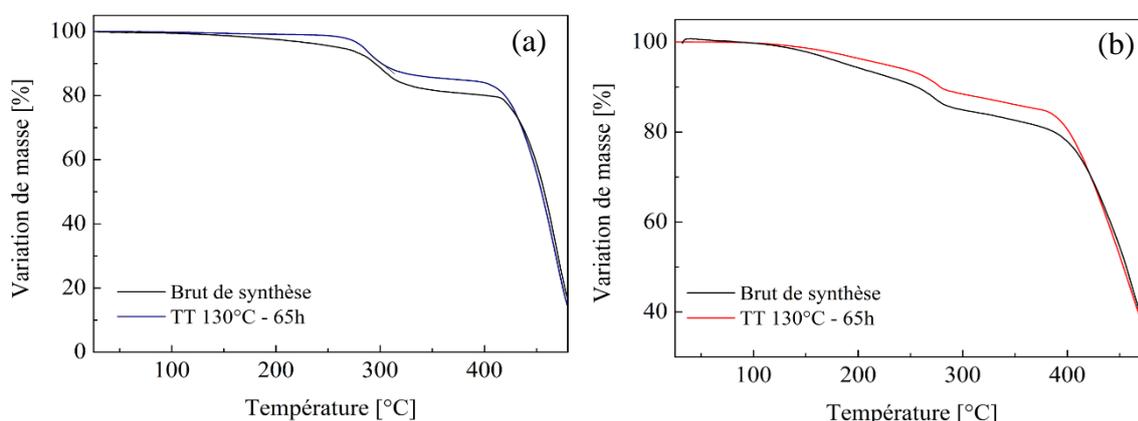


Figure III- 61. *Comparaison des analyses thermogravimétriques des échantillons bruts de synthèse et des échantillons ayant subi un traitement thermique (TT)*

(a) IVA : 0,44Ti (b) IVA : 2,2Ti

C'est en accord avec l'accroissement de la réticulation que le thermogramme obtenu en DSC montre une légère diminution des températures de fusion et de cristallisation, ainsi qu'une diminution des taux de cristallinité de 19,5 % à 18,1 % pour les matériaux traités thermiquement *IVA : 0,44Ti* et de 12 % à 6,7 % pour *IVA : 2,2Ti* (**Figure III- 62**).

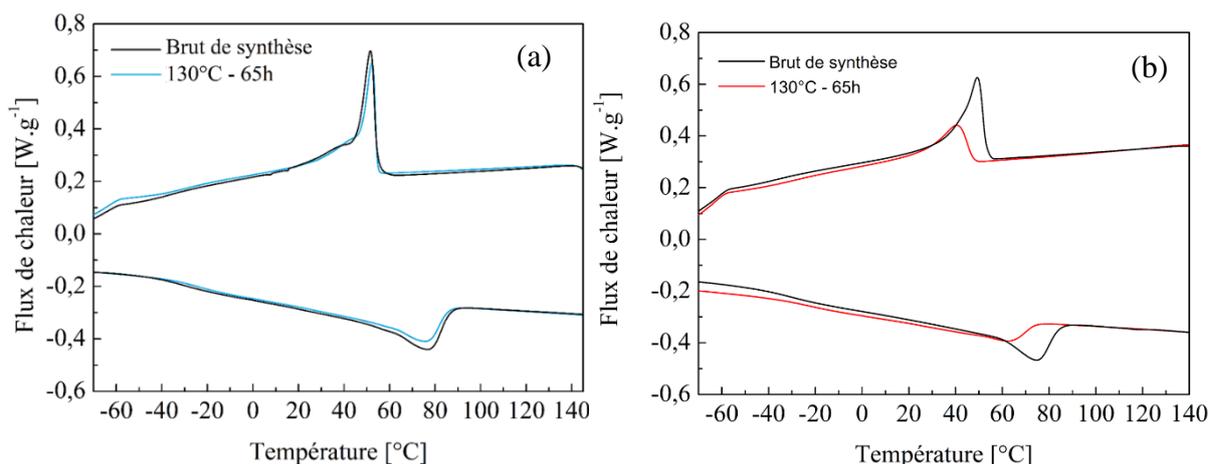


Figure III- 63. *Influence du traitement thermique sur les propriétés thermique*
 (a) *IVA : 0,44Ti* (b) *IVA : 2,2Ti*

La réticulation étant plus importante après un traitement thermique, les modules de conservation au plateau caoutchoutique sont plus élevés. Pour l'hybride *IVA : 0,44Ti*, un module après traitement de 4,6 MPa est obtenu contre 3,4 MPa pour un échantillon brut de synthèse et de 108 MPa après traitement thermique contre 34,1 MPa pour une échantillon brut de synthèse pour l'hybride *IVA : 2,2Ti* (**Figure III- 63**).

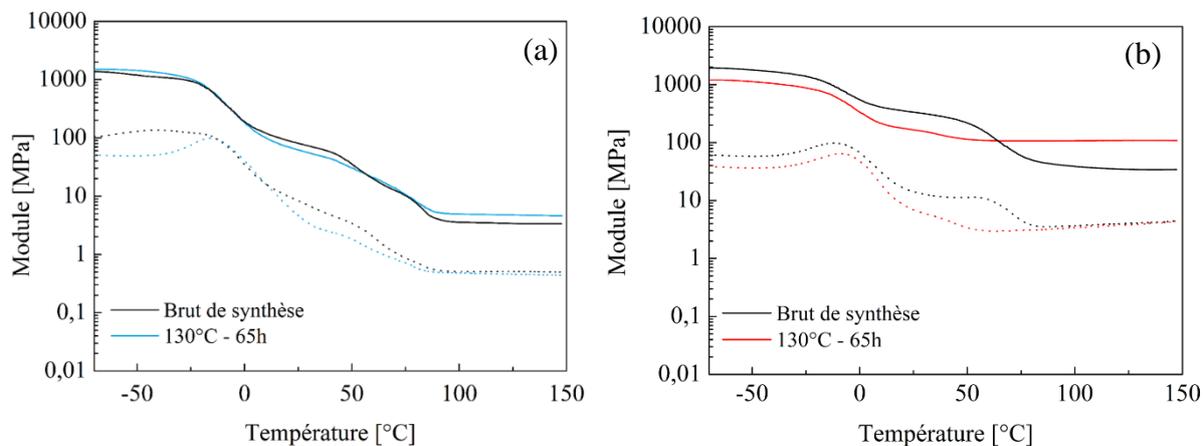


Figure III- 62. *Influence du traitement thermique sur les modules de conservation à une déformation de 0,5 % et fréquence de 1 Hz de (a) IVA : 0,44Ti (b) IVA : 2,2Ti*

Le traitement thermique ne semble pas ou peu impacter les propriétés mécaniques aux grandes déformations de l'hybride *IVA : 0,44Ti*. Seulement une légère diminution de l'élongation à rupture associée à une augmentation de la contrainte à la rupture sont en effet remarquées à température ambiante comme à 60 °C (**Figure III- 64**).

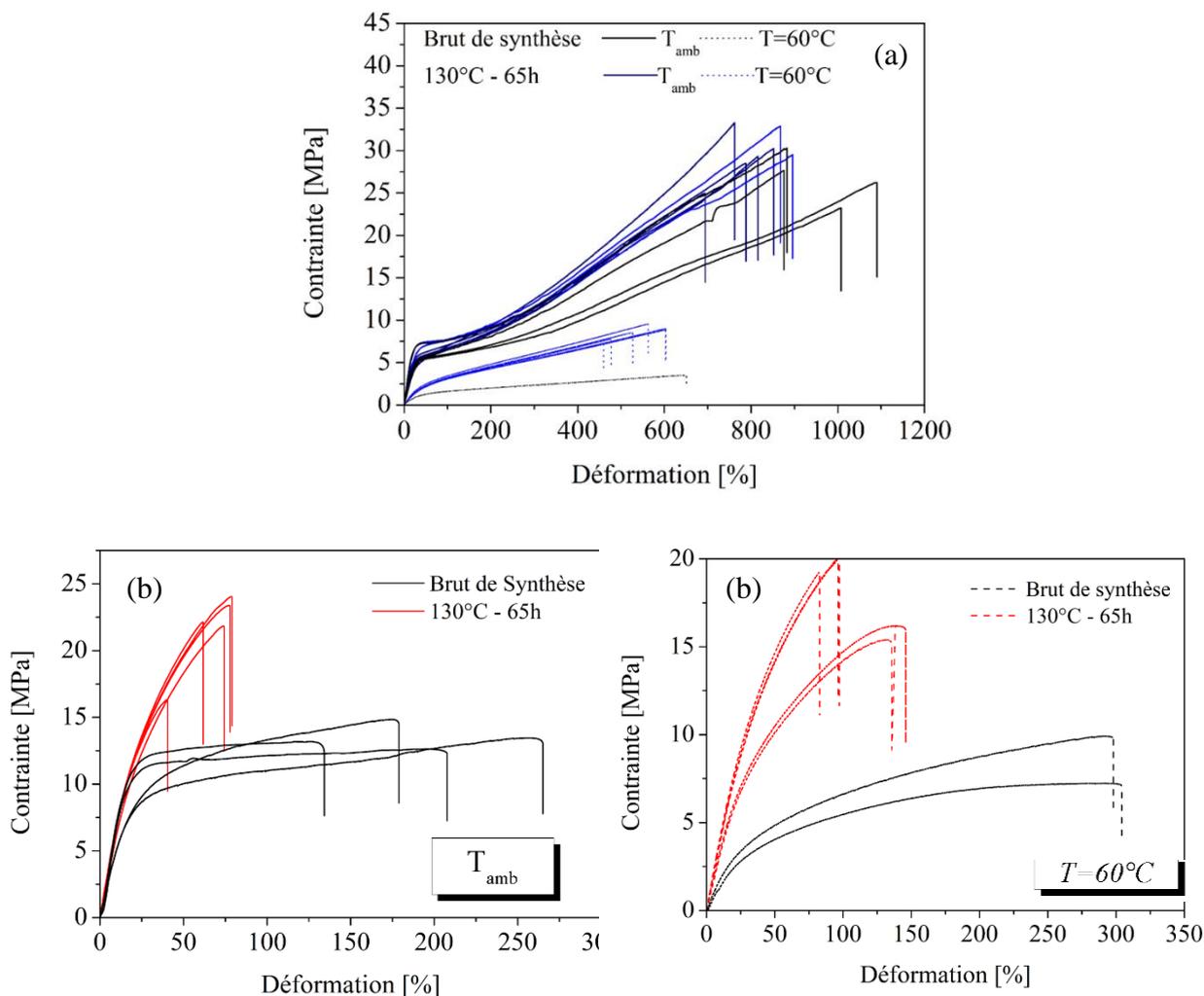


Figure III- 64. Influence sur les propriétés mécaniques aux grandes déformations pour les hybrides (a) 1VA : 0,44Ti (b) 1VA : 2,2Ti

Un module légèrement supérieur est également observé à $60^{\circ}C$ pour l'échantillon traité thermiquement. Cela peut être associé à une augmentation du nombre de points de réticulation. Pour l'hybride 1VA : 2,2Ti, une différence plus marquée sur les propriétés mécaniques est observée. L'augmentation de la réticulation permet d'obtenir un renfort plus important, notamment lors d'une sollicitation à $60^{\circ}C$, où les cristallites sont déjà partiellement fondus. Toutes les valeurs de modules d'Young, d'élongation à rupture et de contrainte à rupture sont recensées dans le **Tableau III- 12**.

Tableau III- 12. Influence du traitement thermique (TT) sur les valeurs de modules d'Young E , d'élongation à rupture ε_r et de contrainte à rupture σ_r à différentes températures

	E (Mpa)		ε_r (%)		σ_r (Mpa)	
	Brut	TT	Brut	TT	Brut	TT
1VA : 0,44Ti						
T_{amb}	34,8 ± 2,2	33,2 ± 2,1	915 ± 31	797 ± 26	27,7 ± 1,6	29,8 ± 1,3
$T=60\text{ °C}$	5,7 ± 0,5	8,3 ± 0,2	650	532 ± 27	3,5	8,6 ± 0,5
1VA : 2,2Ti						
T_{amb}	58,0 ± 0,1	75,8 ± 2,6	193 ± 28	67 ± 7	13,5 ± 0,5	21,5 ± 1,4
$T=60\text{ °C}$	16,8 ± 2,7	41,0 ± 2,7	297 ± 2	112 ± 16	8,55 ± 1,0	18,1 ± 2,3

Tous ces résultats permettent de mettre en évidence l'importance du traitement thermique pour éliminer les produits volatiles tels que le solvant de synthèse ou encore les sous-produits de réaction de transestérification. Ces molécules de faibles masses molaires pourraient entraîner un phénomène de plastification. Le traitement semble également être essentiel pour compléter la réaction de transestérification réalisée initialement à 60 °C. Le système **IVA : 2,2Ti** ayant une réticulation plus accrue, c'est-à-dire un nombre de liaison Ti-O-Polymère plus important, une nette amélioration des propriétés mécaniques est observée, au détriment du taux de cristallinité. L'hypothèse d'une condensation du titane par une élévation de température ou par l'humidité atmosphérique n'est également pas à exclure.

3. 3. 4. Vers un renfort plus marqué

Afin d'obtenir un renfort plus marqué en termes de rigidité, la stratégie a été d'élaborer des matériaux hybrides en conservant les mêmes taux **VA : Ti** (**IVA : 0,44Ti** et **IVA : 2,2Ti**) que précédemment mais avec un nombre de fonctions réactives acétates plus important. Pour cela, les synthèses décrites en **3.3.1** ont été réalisées cette fois à partir d'un EVA avec **40 % d'acétates de vinyle (EVA40)**. Dans le **Chapitre 2**, nous avons vu que le taux de fonctions acétates influence directement les propriétés chimiques et physiques du copolymère. À ce fort taux, le polymère possède un très faible taux de cristallinité.

Les échantillons obtenus sont présentés en **Figure III- 65**. Tout comme les matériaux hybrides obtenus à partir d'un EVA avec 24 % d'acétates de vinyle, ces matériaux sont d'autant plus opaques que le taux d'oxo-polymère de titane est élevé.

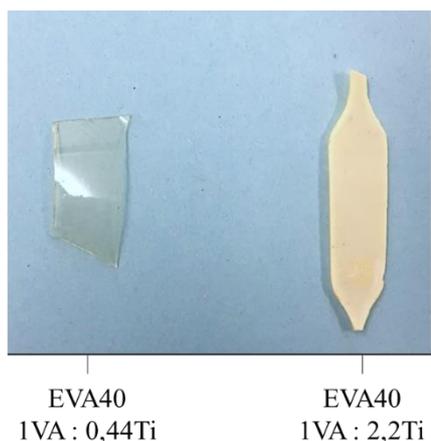


Figure III- 65. *Matériaux hybrides obtenus par voie solvant*

L'analyse thermique par DSC permet de mettre en évidence le caractère peu cristallin de l'EVA40 tout comme l'hybride *EVA40 - 1VA : 0,44Ti*. Quant au matériau *EVA40 - 1VA : 2,2Ti*, l'absence de pic exothermique nous montre que ce dernier est totalement amorphe (**Figure III- 66**).

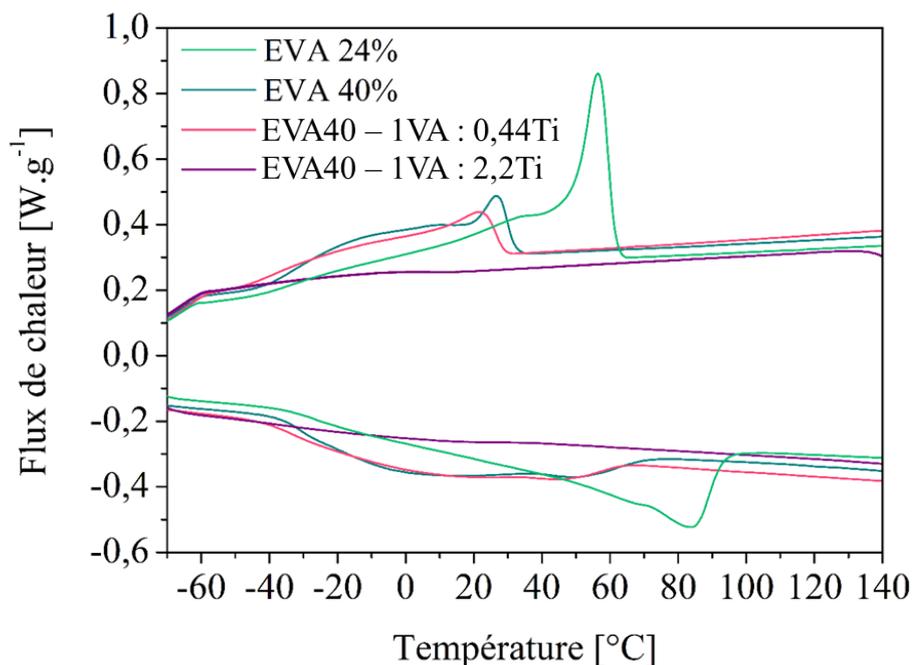


Figure III- 66. *Comparaisons des thermogrammes des matériaux hybrides en présence de différents taux de titane réalisés à 10 °C.min⁻¹*

Après avoir déterminé les limites viscoélastiques de ces matériaux hybrides par un balayage en amplitude de déformation, les balayages en température pour ces deux compositions ainsi que pour le copolymère non réticulé, ont été effectuées à une déformation de 0,5 % pour l'*EVA40* et *EVA40 - IVA : 0,44Ti* et 0,1 % pour l'*EVA40 - IVA : 2,2Ti* à une fréquence de 1 Hz (**Figure III- 67**).

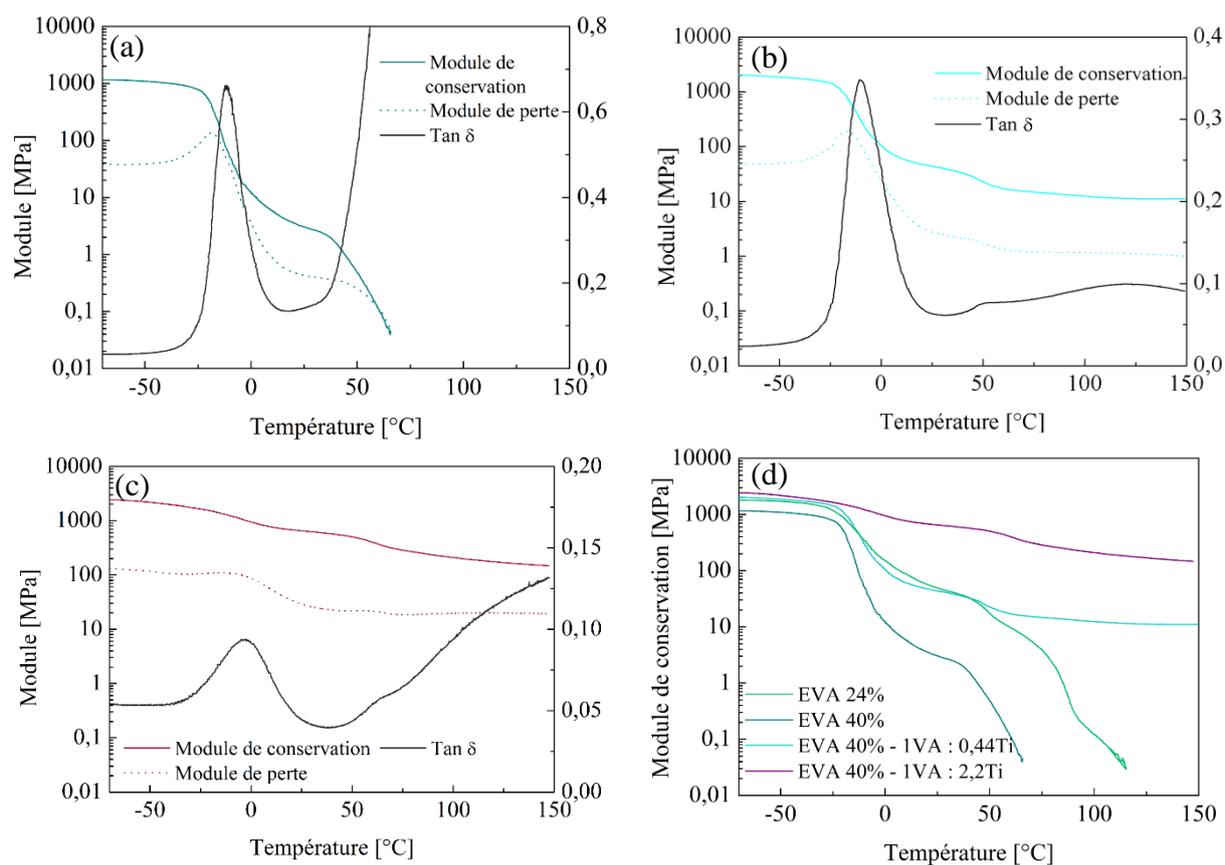


Figure III- 67. Evolution des modules de conservation, de perte et de $\tan \delta$ en fonction de la température (a) *EVA 40 %* (b) *EVA40 - IVA : 0,44Ti* (c) *EVA40 - IVA : 2,2Ti* (d) pour tous les systèmes

Des températures de transition vitreuse, attribuées à la valeur de T_{α} au maximum du pic de $\tan \delta$ entre $-9,8^{\circ}\text{C}$ et $-3,2^{\circ}\text{C}$ sont obtenues respectivement pour le système le moins riche en oxyde de titane à celui le plus riche contre $-11,6^{\circ}\text{C}$ pour l'*EVA40* non réticulé. Tout comme les hybrides à partir de l'*EVA24*, la réticulation mène à une augmentation de la T_g . De plus, plus les hybrides sont riches en PbTi, plus ils voient l'amplitude de $\tan \delta$ diminuée, traduisant un caractère élastique plus marqué. La présence d'un plateau caoutchoutique à 150°C témoigne toujours d'une réticulation réussie. Les valeurs de modules au plateau à 150°C de 11 MPa pour l'*EVA40 - IVA : 0,44Ti* et 147 MPa pour l'*EVA40 - IVA : 2,2Ti* montrent un renfort en comparaison aux hybrides élaborés à partir de l'*EVA24*, qui montraient respectivement des

modules de 4,6 MPa et 108 MPa. La présence de fonctions acétates supplémentaires et donc de points de réticulations potentiels supplémentaires, permet donc un renfort des propriétés mécaniques (**Tableau III- 8**, **Tableau III- 13**).

Tableau III- 13. Valeurs du module de conservation E' et de $\text{Tan } \delta$ à T_α

	E' à -60°C (MPa)	E' à 25°C (MPa)	E' à 150°C (MPa)	$\text{Tan } \delta$ à T_α
EVA 40%	1 143	3,0	/	0,66 à $-11,6^\circ\text{C}$
EVA 40 - 1VA : 0,44Ti	2 000	43,4	11	0,34 à $-9,8^\circ\text{C}$
EVA40 - 1VA : 2,2Ti	2 342	651	147	0,1 à $-3,2^\circ\text{C}$

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés sur le matériau avec le plus fort taux de titane afin de déterminer les modules de rigidité (**Figure III- 68**). À température ambiante, un module de 170 MPa est obtenu et un module de 57 MPa à 100°C , soit respectivement 2,2 fois et 1,6 fois plus important que pour le matériau *EVA24 1VA : 2,2Ti* (**Figure III- 68**).

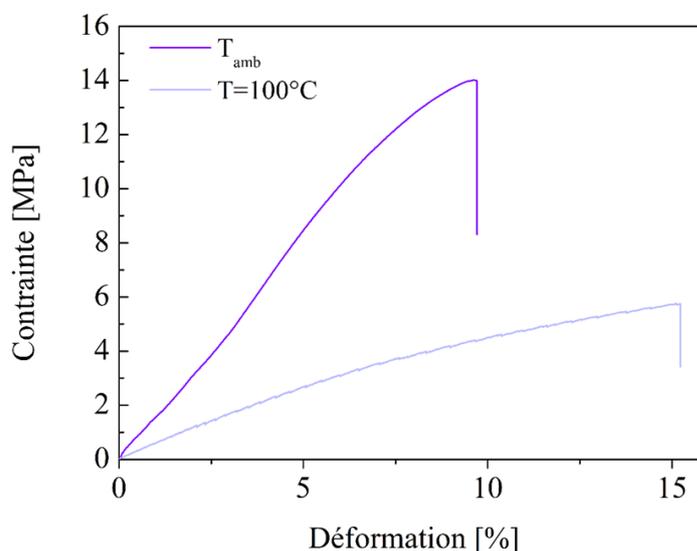


Figure III- 68. Courbes contrainte – déformation de l'*EVA40 - 1VA : 2,2Ti* à température ambiante et à 60°C

CONCLUSION

Plusieurs compositions de matériaux hybrides ont été étudiées et présentées dans ce chapitre : une composition à partir d'un oxo-oligomère de silicium (qui nécessite la présence d'un catalyseur) et une autre à partir d'un oxo-oligomère de titane (qui met à profit la propriété d'acide de Lewis du titane pour catalyser la réaction). C'est à partir de travaux de la littérature et des contraintes industrielles que le polydiéthoxysiloxane et le polydibutyltitanate ont été choisis pour réticuler, *via* des réactions de transestérification, l'EVA (réactivité et volatilité moindre en comparaison aux alcoxydes correspondants).

À l'issue de l'élaboration des nanocomposites à partir de l'EVA avec 24 % d'acétates de vinyle, quelle que soit la nature de la composante inorganique, tous les matériaux ont montré les exigences nécessaires pour obtenir la propriété de mémoire de forme. En effet, que cette réticulation soit covalente (en présence d'oxo-polymère de silicium) ou iono-covalente (en présence d'oxo-polymère de titane), les tests de gonflements et d'analyse mécanique dynamique ont permis de mettre en évidence que la force des liaisons à l'interface hybride organique – inorganique est suffisante pour assurer une réticulation efficace de l'EVA. Par ailleurs, les analyses DSC et DRX montrent la conservation de domaines cristallins pour tous les systèmes. Même à un taux d'oxo-polymère de titane élevé, bien que le taux de cristallinité soit fortement diminué, la réticulation n'a pas complètement perturbé la capacité de cristallisation des chaînes. Cela permet d'émettre l'hypothèse que l'hybridation de l'EVA conduit à un phénomène de ségrégation de phases, entre les domaines riches en polyéthylène semi-cristallins et les domaines hybrides. Par analyses microscopiques, cette ségrégation a d'ailleurs été observée pour le système **1VA : 2,2Ti**. Les clichés obtenus montrent à la fois des domaines riches en titane de taille micronique qui coexistent avec des domaines inorganiques de plus petite taille de l'ordre de 80 nm. Des domaines hybrides de taille sub-micronique sont aussi visibles sur les clichés de microscopie des matériaux hybrides en défaut de composante inorganique **1VA : 0,44Ti**. Il est donc légitime de penser que ces domaines hybrides forment des réseaux bicontinus **oxo-oligomères de titane / polymères organiques** ; cette interpénétration des deux réseaux étant favorisée par les liaisons iono-covalentes à l'interface hybride.

Cette nanostructuration impacte significativement les propriétés mécaniques des polymères. En effet, au-dessus de 10 % de titane par rapport aux fonctions acétates et après traitement thermique, un renfort important en termes de rigidité est remarqué par rapport aux systèmes *EVA-Si* et au matériau témoin réticulé par des peroxydes *EVA-DCP*. À température ambiante, des modules de rigidité **4,7** fois plus grand et **57** fois plus grand à 100 °C sont obtenus pour le matériau le plus riche en titane par rapport au matériau témoin (**Figure III- 69**). Ce renfort est également relié à une densité de réticulation plus importante lorsque la quantité de composante inorganique augmente. L'effet de charge est d'autant plus important lorsque les

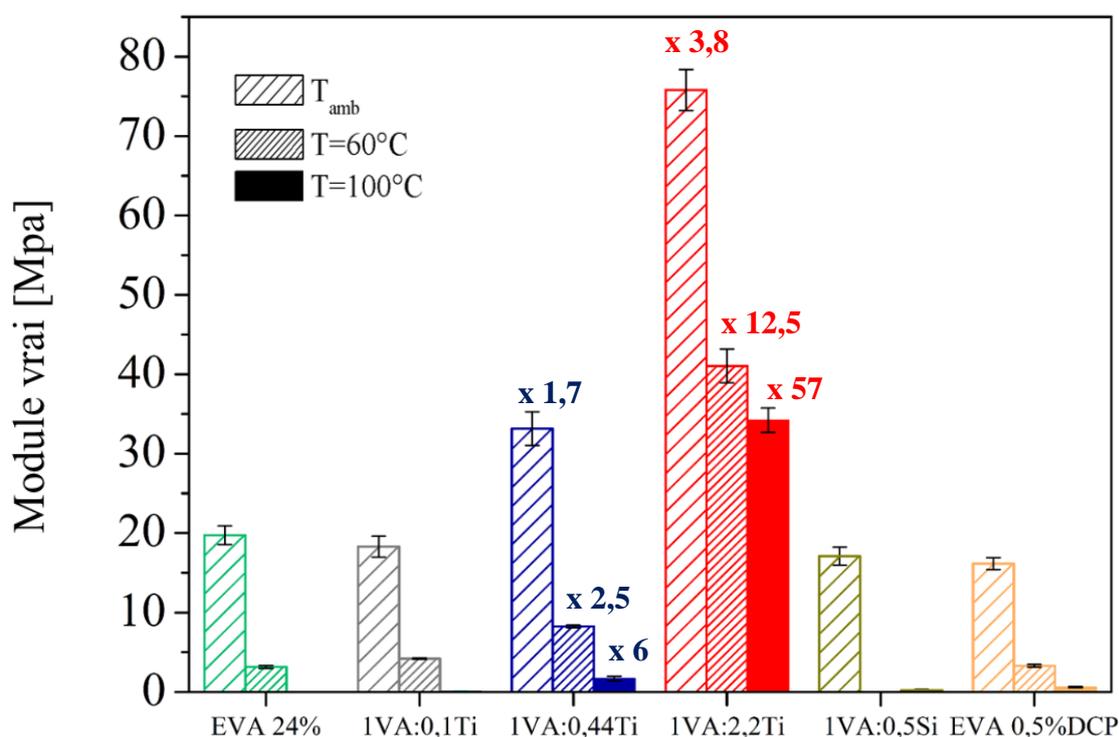


Figure III- 69. Comparaison des modules de rigidité des matériaux hybrides au matériau témoin

échantillons sont sollicités à hautes températures (au-delà de la température de fusion de l'EVA). Une large gamme d'utilisation thermique peut donc être envisagée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Fukushima, Y.; Kawasumi, M.; Inagaki, S.; Usuki, A.; Sugiyama, S.; Wiley, J.; Chemical, C.; Dictionary, T. U.S. 4,739,007, 1988.
- (2) Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3787–3811.
- (3) Nicole, L.; Laberty-robert, C.; Rozes, L.; Sanchez, C. *Nanoscale* **2014**, *6*, 6267–6292.
- (4) Kickelbick, G. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83–114.
- (5) Sanchez, C.; Ribot, F. *New. J. Chem* **1994**, *18*, 1007–1047.
- (6) Sanchez, C. *Chimie des matériaux hybrides*.
- (7) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259–341.
- (8) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- (9) Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- (10) Sanchez, C.; Arribart, H.; Giraud Guille, M. M. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 277–288.
- (11) Mehrotra, R. C. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *100*, 1–15.
- (12) Bradley, V. D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. *Acad. Press* **1978**, 1003–1004.
- (13) Schubert, U.; Schubert, U. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701–3715.
- (14) Schubert, U. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 730–737.
- (15) Bounor-Legaré, V.; Angelloz, C.; Blanc, P.; Cassagnau, P.; Michel, A. *Polymer* **2004**, *45* (5), 1485–1493.
- (16) Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (8), 5050–5056.
- (17) Bounor-Legaré, V.; Monnet, C.; Llauro, M. F.; Michel, A. *Polym. Int.* **2004**, *53* (5), 484–494.
- (18) Rozes, L.; Sanchez, C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1006–1030.
- (19) Frot, T.; Cochet, S.; Laurent, G.; Sassoie, C.; Popall, M.; Sanchez, C.; Rozes, L. *Eur. J. Inorg. Chem* **2010**, *8*, 5650–5659.
- (20) Fornasieri, G.; Rozes, L.; Alonso, B.; Massiot, D.; Noe, M.; Evain, M.; Boubekour, K.; Curie, M.; Cedex, P.; De, C.; Curie, M. *ACS* **2005**, *127*, 4869–4878.
- (21) Périneau, F.; Pensec, S.; Sassoie, C.; Ribot, F.; Lokeren, L. V.; Willem, R.; Bouteiller, L.; Sanchez, C.; Rozes, L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4470–4475.
- (22) Périneau, F.; Hu, G.; Rozes, L.; Ribot, F.; Sanchez, C.; Creton, C.; Bouteiller, L.; Pensec, S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2636–2644.
- (23) Périneau, F.; Pensec, S.; Sanchez, P.; Creton, C.; Rozes, L.; Bouteiller, L. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2785–2788.

- (24) Mehrotra, R. C. *ACS* **1954**, 76, 2266–2267.
- (25) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1449–1470.
- (26) Seebach, D.; Hungerbühler, E.; Naef, R.; Schnurrenberger, P.; Weidmann, B.; Züger, M. *Synthesis (Stuttg.)* **1982**, 13, 138–141.
- (27) Rozes, L.; Fornasieri, G.; Trabelsi, S.; Creton, C.; Zafeiropoulos, N. E.; Stamm, M.; Sanchez, C. *Prog. Solid State Chem.* **2005**, 33, 127–135.
- (28) Pham, Q. T.; Pétiard, R.; Waton, H.; Llauro-Darricades, M.-F. *Proton and carbon nmr spectra of polymers*; Wiley, Ed.; 1991.
- (29) Nöchel, U.; Kumar, U. N.; Wang, K.; Kratz, K.; Behl, M.; Lendlein, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 2446–2456.

Chapitre 4 :

Propriétés de mémoire de forme des nanocomposites

SOMMAIRE

Sommaire	213
Table des figures.....	214
Propriétés de mémoire de forme des nanocomposites	219
1. Détermination des propriétés de mémoire de forme	220
1. 1. Tests qualitatifs : mise en évidence de l'effet mémoire	220
1. 2. Tests quantitatifs : mise en place de la méthodologie suivie.....	224
2. Essais de cyclabilité.....	227
2. 1. Résultats.....	227
2. 2. Discussion.....	237
3. Vers de nouvelles propriétés ?	246
3. 1. Mise en évidence d'une réorganisation topologique du réseau – preuve d'un réseau dynamique	246
3. 2. Vers une mémorisation d'une nouvelle forme permanente.....	253
3. 3. Tests de recyclabilité et de réparation	256
Conclusion.....	261
Références bibliographiques	263

TABLE DES FIGURES

Figure IV- 1. Expérience de mémoire de forme pour le matériau témoin EVA-DCP (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte	220
Figure IV- 2. Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride 1VA : 0,5Si (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte	221
Figure IV- 3. Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride 1VA : 0,1Ti (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte	221
Figure IV- 4. Expériences de mémoire de forme pour le matériau hybride 1VA : 0,44Ti en présence de 24 % d'acétates de vinyle (a) forme permanente (b-b') formes temporaires stables obtenues sous contrainte en chauffant (c-c') formes recouvrées en chauffant sans contrainte	222
Figure IV- 5. Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride 1VA : 0,44Ti en présence de 40 % d'acétates de vinyle (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte.....	222
Figure IV- 6. Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride 1VA : 2,2Ti en présence de 24 % de fonction acétate de vinyle (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte	223
Figure IV- 7. Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride 1VA : 2,2Ti en présence de 40 % d'acétates de vinyle (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte.....	223
Figure IV- 8. (a) Expérience de cyclabilité lors d'une déformation à température ambiante (b) représentation schématique du cycle de mémoire de forme à l'échelle moléculaire	225
Figure IV- 9. (a) Expérience de cyclabilité lors d'une déformation à 60°C (b) représentation schématique du cycle de mémoire de forme à l'échelle moléculaire.....	225
Figure IV- 10. (a) Expérience de cyclabilité lors d'une déformation à 100 °C (b) représentation schématique du cycle de mémoire de forme à l'échelle moléculaire.....	226

Figure IV- 11. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système EVA-DCP	227
Figure IV- 12. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C (d) comparaison aux trois températures pour le système témoin EVA-DCP	228
Figure IV- 13. Evolution lors de déformation à température ambiante, 60 °C et 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système 1VA : 0,5Si	229
Figure IV- 14. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C pour le système 1VA : 0,5Si	230
Figure IV- 15. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système 1VA : 0,1Ti	231
Figure IV- 16. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C pour le système 1VA : 0,1Ti	231
Figure IV- 17. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système 1VA : 0,44Ti avec et sans traitement thermique.....	232
Figure IV- 18. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C lors des cycles de mémoire de forme pour le système 1VA : 0,44Ti brut et avec un traitement thermique	233
Figure IV- 19. Evolution lors de déformation à température ambiante, 60 °C et 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système 1VA : 0,44Ti élaborés à partir d' EVA 24 % et d' EVA 40 %	234
Figure IV- 20. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système 1VA : 2,2Ti avec et sans traitement thermique.....	235
Figure IV- 21. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour les systèmes 1VA : 2,2Ti brut et avec un traitement thermique.....	236

Figure IV- 22. Thermogrammes du matériau 1VA : 0,44Ti obtenus lors de cyclabilité thermique (a) simulation lors d'une déformation à l'ambiante (b) simulation lors d'une déformation à 100 °C	239
Figure IV- 23. Evolution des modules de rigidité en fonction des cycles de mémoire de forme à (a) température ambiante (b) 100 °C	240
Figure IV- 24. Comparaison des propriétés mécaniques avant et après les cycles de mémoire de forme (a) EVA-DCP (b) 1VA : 0,44Ti (c) 1VA : 2,2Ti	241
Figure IV- 25. Comparaison des taux de fixité en fonction des compositions à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C.....	242
Figure IV- 26. Comparaison des taux de recouvrance en fonction des compositions à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C	243
Figure IV- 27. Forme globale des éprouvettes après avoir subi 5 cycles de déformation – recouvrance (a) 1VA : 0,1Ti (b) 1VA : 0,44Ti (c) 1VA : 2,2Ti (d) 1VA : 0,5Si (e) EVA-DCP	245
Figure IV- 28. Réponse en fluage (a) d'un polymère réticulé (b) d'un polymère non réticulé	247
Figure IV- 29. Tests de fluage pour le matériau 1VA : 0,1Ti	249
Figure IV- 30. Tests de fluage pour le matériau 1VA : 0,44Ti	249
Figure IV- 31. Tests de fluage pour le matériau 1VA : 0,44Ti	250
Figure IV- 32. Tests de fluage pour le matériau EVA-DCP	250
Figure IV- 33. Réponse en fluage des matériaux hybrides (a) avant la température d'activation (b) après la température d'activation d'échange	251
Figure IV- 34. Evolution de $\log(\eta)$ en fonction de $1000/T$	252
Figure IV- 35. Réaction d'échange par transestérification à l'interface hybride organique – inorganique.....	252
Figure IV- 36. Changement de la forme permanente via une réorganisation topologique du réseau – phénomène de mémoire de forme	254
Figure IV- 37. Test de changement de forme sur le matériau témoin.....	255
Figure IV- 38. Evolution du taux de recouvrance en fonction du temps de maintien de la contrainte à 200 °C.....	256
Figure IV- 39. Recyclabilité de l'hybride 1VA : 0,1Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de morceaux découpés.....	257
Figure IV- 40. Test de réparation stimulée de l'hybride 1VA : 0,1Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de morceaux découpés.....	257

Figure IV- 41. Comparaison des courbes contrainte – déformation de l’hybride 1VA : 0,1Ti recyclés et réparés par rapport au matériau brut.....	258
Figure IV- 42. Comparaison du module vrai, de la contrainte et de la déformation à rupture des matériaux réparés et recyclés par rapport au matériau brut.....	258
Figure IV- 43. Recyclabilité de l’hybride 1VA : 0,44Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes (a) à partir de morceaux découpés (b) à partir de poudre	259
Figure IV- 44. Clichés de la fissure (a) avant réparation (b) après 5 jours à 130 °C	259
Figure IV- 45. Recyclabilité des hybrides (a) 1VA : 0,44Ti (b) 1VA : 2,2Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de poudres.....	260
Figure IV- 46. Recyclabilité de l’hybride 1VA : 0,5Si sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de poudres.....	260

TABLE DES TABLEAUX

Tableau IV- 1. Comparaison des valeurs de modules E, de déformation à rupture ε_r et de contrainte à rupture σ_r avant la cyclabilité et après 5 cycles de mémoire de forme.....	241
--	-----

PROPRIETES DE MEMOIRE DE FORME DES NANOCOMPOSITES

L'objectif de ce chapitre réside dans la détermination et la quantification des propriétés de mémoire de forme du matériau témoin et des polymères nanocomposites élaborés et décrits dans les *Chapitres 2* et *3*. Tout d'abord, des tests qualitatifs de « *déformation – recouvrance* » sont réalisés. Puis, des essais de cyclabilité sont effectués à des températures de déformation inférieures ou supérieures à la température de transition (température de fusion) des matériaux. Ces tests vont permettre de quantifier la capacité des matériaux à fixer une forme temporaire stable et à retrouver leur forme initiale *via* la détermination respectivement du taux de fixité et du taux de recouvrance. À l'issue de ces expériences, l'influence de la température de programmation ainsi que de la composition chimique (hybrides à base d'oxo-polymère de silice ou oxo-polymère de titane de compositions variables) sera étudiée dans le but de comparer les propriétés de mémoire de forme des nanocomposites au matériau témoin (EVA réticulé par des peroxydes).

Par ailleurs, nous verrons au travers d'expériences de fluage que la nature de l'interface hybride va permettre d'atteindre des propriétés dynamiques, faisant ainsi de ces matériaux hybrides des **polymères à mémoire de forme thermo-adaptables**. Les propriétés de thermoformage, de recyclabilité et de réparation thermo-stimulée, classiquement observées pour ces polymères, seront étudiées dans une dernière partie.

1. DETERMINATION DES PROPRIETES DE MEMOIRE DE FORME

1. 1. Tests qualitatifs : mise en évidence de l'effet mémoire

Afin de déterminer qualitativement si les matériaux témoin et hybrides montrent des propriétés de mémoire de forme, des tests qualitatifs de « *déformation – recouvrance* » sont réalisés. Pour cela, les matériaux sont chauffés à une température supérieure à la température de fusion des matériaux, de manière non contrôlée à l'aide d'un décapeur thermique puis, contraints arbitrairement et manuellement pour leur imposer une nouvelle forme, qui sera leur forme dite temporaire. Lors du refroidissement des échantillons à l'aide d'air comprimé, la contrainte est maintenue afin de fixer au mieux la forme temporaire. Si les matériaux présentent un effet mémoire, la forme permanente (donc la forme initiale de l'échantillon) doit être recouverte par chauffage (toujours non contrôlé pour ces premiers tests qualitatifs) et cela sans contrainte.

◆ *Matériau témoin – EVA-DCP*

Rappelons que l'EVA ne présente pas de propriétés de mémoire de forme et que le matériau témoin est obtenu à partir de l'EVA 24 % réticulé par l'ajout du peroxyde de dicumyle. Lors de cette expérience qualitative, une forme temporaire torsadée a été donnée au matériau témoin (**Figure IV- 1 – b**). Après refroidissement du matériau sous contrainte, la forme imposée semble totalement fixée. Une forme permanente très proche de celle initiale est alors obtenue lors de l'étape de recouvrance (**Figure IV- 1 – c**). Ainsi, et comme décrit dans la littérature¹⁻⁶, bien qu'avec un taux de fonction acétate de vinyle différent, l'EVA réticulé par des peroxydes montre, d'un point de vue qualitatif, des propriétés de mémoire de forme.



Figure IV- 1. *Expérience de mémoire de forme pour le matériau témoin EVA-DCP*
(a) *forme permanente* (b) *forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant*
(c) *forme recouverte en chauffant sans contrainte*

♦ **Matériau hybride à base d'oxo-polymère de silicium – IVA : 0,5Si**

Le matériau hybride à base d'oxo-polymère de silicium a été déformé sous contrainte dans le but d'obtenir une forme circulaire. Tout comme le matériau témoin, la forme imposée au matériau semble être complètement stabilisée après refroidissement de l'échantillon (**Figure IV- 2 – b**). Cependant, lors du chauffage de l'éprouvette sans contrainte, la forme permanente ne semble pas être totalement recouverte. En effet, la **Figure IV- 2 – c** montre une légère courbure résiduelle sur l'échantillon recouvert.

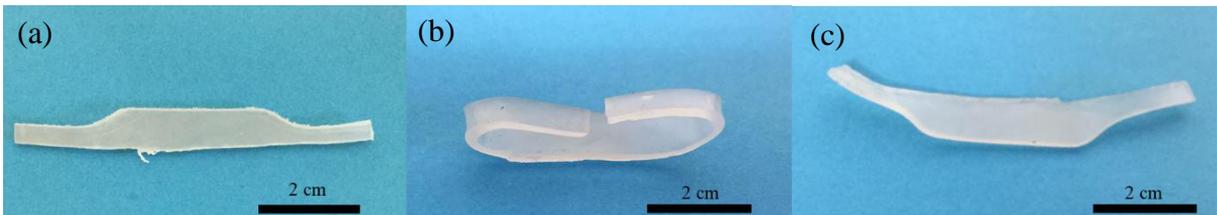


Figure IV- 2. *Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride IVA : 0,5Si (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouverte en chauffant sans contrainte*

♦ **Matériau hybride à base d'oxo-polymère de titane – IVA : 0,1Ti**

Lorsque l'expérience est réalisée sur le nanocomposite à base d'oxo-polymère de titane en défaut par rapport aux 24 % de fonctions acétate de vinyle, le matériau **IVA : 0,1Ti** est « plié » à chaud sous contrainte. Comme pour les autres systèmes, la forme donnée au matériau est fixée lors du refroidissement sous contrainte. Puis, la forme permanente est retrouvée après chauffage sans contrainte. Cette dernière ne semble pas présenter de déformation résiduelle (**Figure IV- 3**).

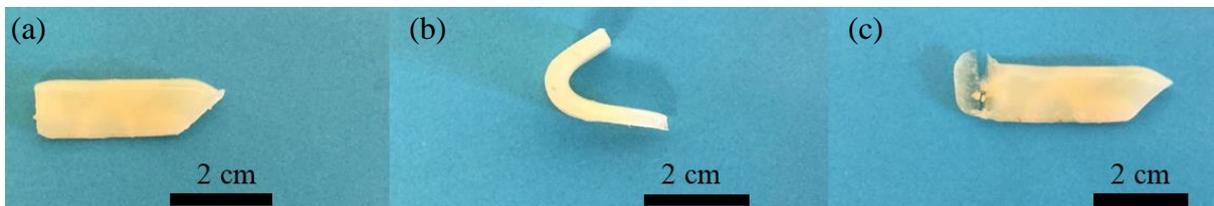


Figure IV- 3. *Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride IVA : 0,1Ti (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouverte en chauffant sans contrainte*

♦ *Matériau hybride à base d'oxo-polymère de titane – IVA : 0,44Ti*

Pour le système plus riche en composante inorganique mais toujours en défaut de titane par rapport aux fonctions acétate IVA : 0,44Ti (obtenu à partir d'un EVA avec 24 % de fonction acétate de vinyle), deux types de déformations sous contrainte sont présentées en **Figure IV- 4**. Dans le premier cas, l'éprouvette a subi une élongation sous contrainte (**Figure IV- 4 – b**), tandis que dans le second cas, une torsade a été imposée à l'échantillon (**Figure IV- 4 – b'**). Ces deux exemples montrent que quelle que soit la forme imposée, le matériau est capable de fixer et stabiliser une nouvelle forme temporaire puis de recouvrer la forme permanente, très proche de la forme initiale (**Figure IV- 4 – c et c'**).

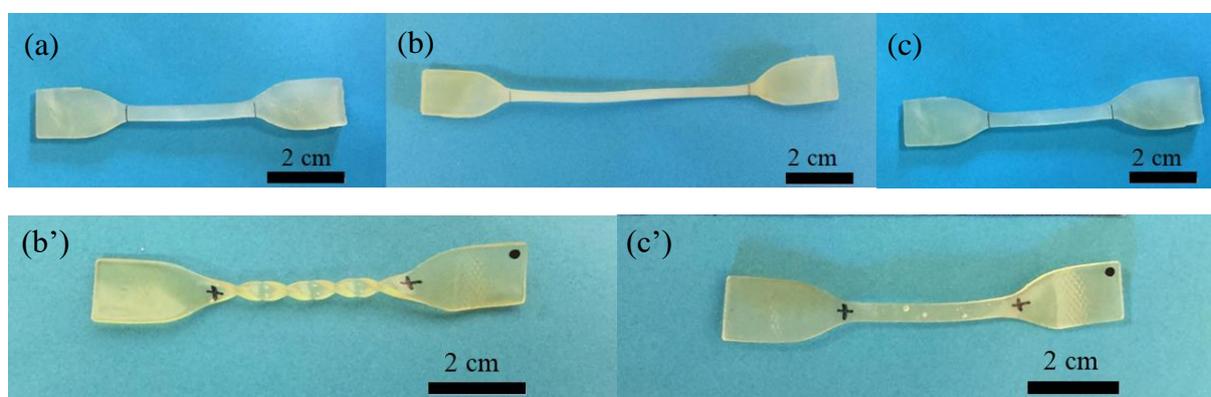


Figure IV- 4. *Expériences de mémoire de forme pour le matériau hybride IVA : 0,44Ti en présence de 24 % d'acétates de vinyle (a) forme permanente (b-b') formes temporaires stables obtenues sous contrainte en chauffant (c-c') formes recouvrées en chauffant sans contrainte*

Le même test a été réalisé sur une composition équivalente en titane par rapport aux fonctions acétate de vinyle mais cette fois à partir de l'EVA 40 %. Contrairement aux systèmes avec 24 % de fonctions pendantes, l'échantillon présente des difficultés à fixer la forme imposée lors du refroidissement sous contrainte. En effet, la forme temporaire attendue devait être semblable à celle présentée sur la **Figure IV- 2 – b**. Cependant, seulement une forme type « fer à cheval » est obtenue (**Figure IV- 5 – b**). De plus, une courbure après recouvrance est conservée par rapport à la forme initiale.



Figure IV- 5. *Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride IVA : 0,44Ti en présence de 40 % d'acétates de vinyle (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte*

♦ **Matériau hybride à base d'oxo-polymère de titane – IVA : 2,2Ti**

Tout comme le système précédent en présence de 24 % de fonction pendante, la composition en excès de cations métalliques IVA : 2,2Ti montre une très bonne fixation de la forme torsadée temporaire imposée, puis une recouvrance de la forme permanente qui semble totale par rapport à la forme initiale (**Figure IV- 6**).

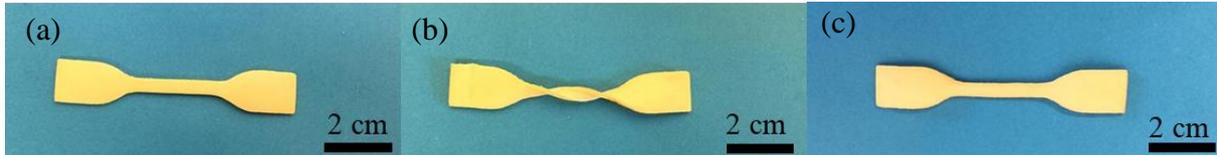


Figure IV- 6. Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride IVA : 2,2Ti en présence de 24 % de fonction acétate de vinyle (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte

Du fait de la rigidité du système IVA : 2,2Ti en présence de 40 % de fonction acétate de vinyle et ce même à haute température, il a été difficile de lui donner manuellement une nouvelle forme temporaire. Une forme avec une courbure légèrement moins marquée que celle imposée initialement a été obtenue (**Figure IV- 7 – b**). Après réchauffement du matériau, une courbure résiduelle est clairement observée (**Figure IV- 7 – c**).

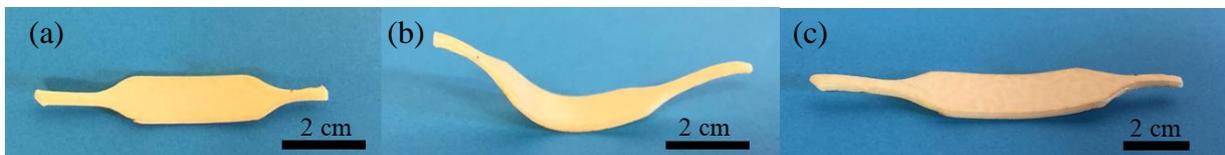


Figure IV- 7. Expérience de mémoire de forme pour le matériau hybride IVA : 2,2Ti en présence de 40 % d'acétates de vinyle (a) forme permanente (b) forme temporaire stable obtenue sous contrainte en chauffant (c) forme recouvrée en chauffant sans contrainte

Tous ces tests montrent que les systèmes hybrides synthétisés à partir d'un EVA avec 24 % d'acétate de vinyle, et ce quelle que soit leur composition (oxo-polymère de silicium ou de titane), ont des propriétés de mémoire de forme. Les matériaux sont en effet tous capables de mémoriser une forme imposée et de stabiliser cette forme temporaire après un relâchement de la contrainte puis, de récupérer leur forme initiale lorsqu'ils sont chauffés sans contrainte. Le système en présence d'oxo-polymère de silicium semble néanmoins présenter une légère courbure résiduelle après l'étape de recouvrance. Quant aux nanocomposites élaborés à partir d'un EVA constitué de 40 % de fonction acétate de vinyle, ils montrent d'un point de vue toujours qualitatif à la fois une moins bonne fixation de la forme temporaire et une recouvrance partielle. Rappelons que ces derniers ont un taux de cristallinité moindre et donc *a priori* un

nombre de domaines d'échanges plus faible, ce qui peut influencer la fixation et la recouvrance des formes temporaire et permanente.

1. 2. Tests quantitatifs : mise en place de la méthodologie suivie

Des expériences de cycles de mémoire de forme de « *déformation-recouvrance* », que nous appellerons expériences de **cyclabilité**, ont été réalisées à l'aide d'une machine d'essais en traction à trois températures de déformation : à température ambiante (donc à une température au-dessus de la transition vitreuse et avant le début de la fusion des domaines cristallins), à 60 °C (au début de la fusion des cristallites) et à 100 °C (lorsque toutes les cristallites sont fondus). Lors de ces expériences, les éprouvettes *EVA-DCP*, *IVA : 0,1Ti*, *IVA : 0,44Ti*, *IVA : 2,2Ti* et *IVA : 0,5Si* peuvent subir, lors de l'étape de programmation, des déformations imposées et contrôlées par l'essai en traction comprises entre 50 % et 200 % (en fonction de la gamme de déformation des échantillons) par rapport à leur longueur initiale. À l'issue de chaque cycle de déformation et pour tous les matériaux, les courbes contrainte – déformation sont enregistrées.

♦ *Cyclabilité lors d'une programmation réalisée à température ambiante*

Lors de cette expérience de cyclabilité, la première étape de programmation, qui consiste à déformer l'éprouvette de longueur initiale L_i (longueur qui correspond à la partie calibrée étroite de l'éprouvette entre les haltères) à une vitesse de 1 mm.min⁻¹ jusqu'à une longueur L_m imposée par l'essai en traction, est réalisée à **température ambiante**. Cela implique donc que la totalité des domaines d'échanges sont cristallisés lors de cette étape. Le pourcentage de déformation, qui est constant pour un échantillon donné et qui conduit à la longueur L_m , a été déterminé suite aux essais de traction effectués et présentés dans le *Chapitre 3*. La contrainte est ensuite maintenue pendant une heure avant d'être relâchée. Une forme temporaire de longueur L_u est alors déterminée après relâchement de la contrainte. Pour l'étape de recouvrance, l'éprouvette est ensuite chauffée au-dessus de sa température de fusion, à 100 °C dans une enceinte fermée en absence de contrainte pendant 5 minutes, puis la longueur L_p est alors mesurée. Le schéma de l'expérience ainsi que celui du cycle de mémoire de forme à l'échelle moléculaire sont décrits en **Figure IV- 8**.

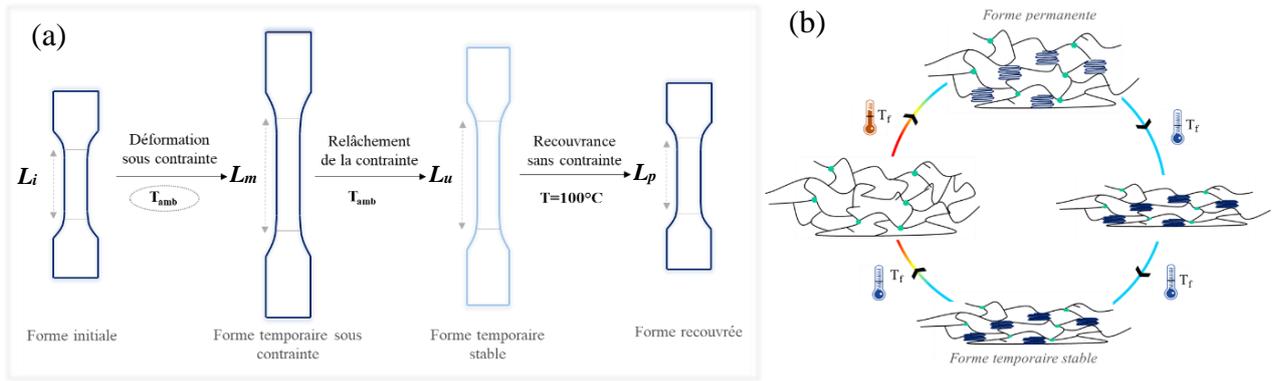


Figure IV- 8. (a) Expérience de cyclabilité lors d'une déformation à température ambiante (b) représentation schématique du cycle de mémoire de forme à l'échelle moléculaire

◆ **Cyclabilité lors d'une programmation réalisée à 60 °C**

Préalablement à la déformation du matériau, l'éprouvette de traction de longueur initiale L_i est tout d'abord chauffée dans une enceinte climatique à 60°C pendant 10 minutes afin d'atteindre l'équilibre thermique. De par la large gamme de fusion du copolymère, aussi bien dans le cas du matériau témoin que dans celui des matériaux hybrides, les domaines cristallins commencent à fondre à cette température et peuvent ainsi en partie jouer leur rôle de domaines d'échanges (**Figure IV- 9 – b**). Ainsi, l'éprouvette est déformée à une vitesse de $1\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ dans l'enceinte climatique à 60°C jusqu'à une longueur L_m . Puis celle-ci est refroidie sous contrainte à température ambiante pendant 1 heure. Une fois la contrainte relâchée, une forme temporaire stable de longueur L_u est obtenue. L'étape de recouvrance se déroule de la même façon que dans l'expérience précédente : le matériau est chauffé au-dessus de sa température de fusion sans contrainte pendant 5 minutes. Une forme de longueur L_p est alors déterminée.

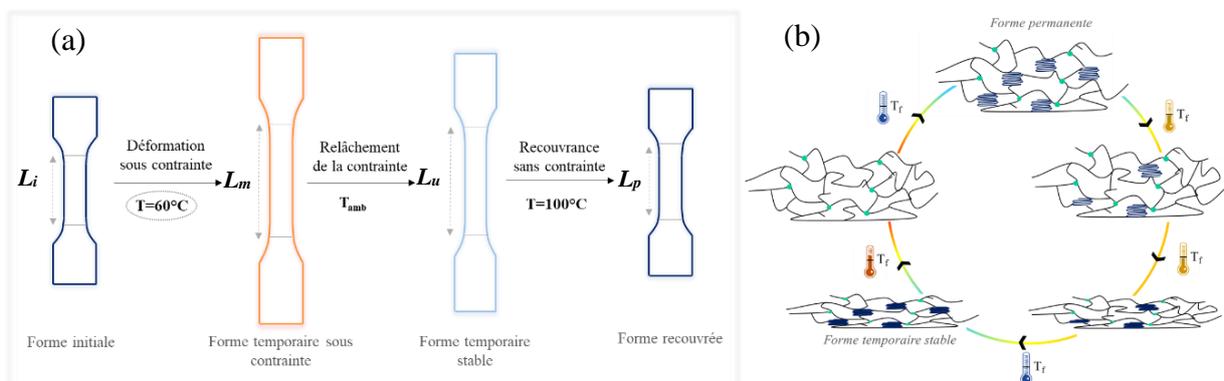


Figure IV- 9. (a) Expérience de cyclabilité lors d'une déformation à 60°C (b) représentation schématique du cycle de mémoire de forme à l'échelle moléculaire

◆ **Cyclabilité lors d'une programmation réalisée à 100 °C**

C'est de manière analogue à l'expérience précédente que l'éprouvette de longueur initiale L_i est mise en température cette fois-ci au-dessus de la T_f à **100 °C** pendant 10 minutes. À cette température, tous les domaines cristallins sont fondus avant la déformation du matériau jusqu'à une longueur L_m , dans les mêmes conditions de vitesse d'étirement. La fixation d'une nouvelle forme temporaire stable de longueur L_u est assurée par la recristallisation des cristallites sous contrainte lors du refroidissement de l'éprouvette à température ambiante. La forme permanente de taille L_p est retrouvée par chauffage de l'éprouvette à 100 °C sans contrainte extérieure pendant 5 minutes (**Figure IV- 10**).

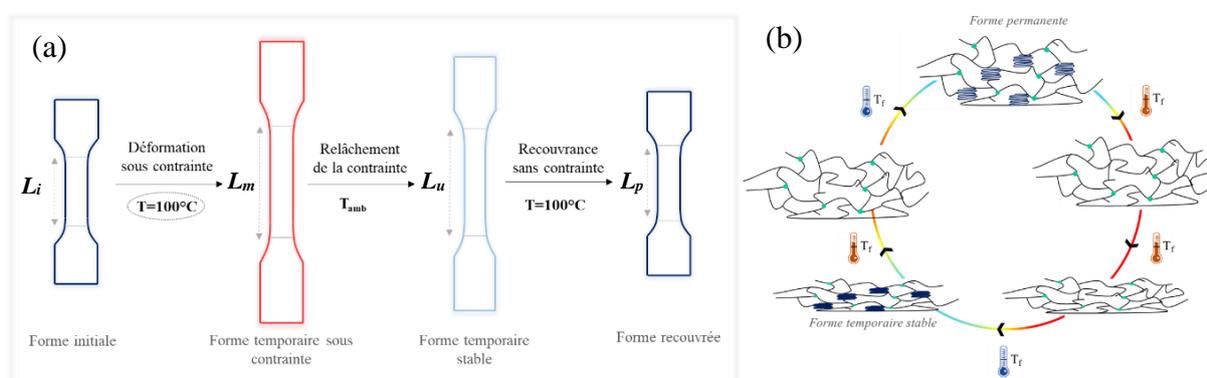


Figure IV- 10. (a) *Expérience de cyclabilité lors d'une déformation à 100 °C* (b) *représentation schématique du cycle de mémoire de forme à l'échelle moléculaire*

À l'issue de ces tests de cyclabilité, il est possible de quantifier les propriétés de mémoire forme par la détermination de deux grandeurs : le taux de fixité R_f , qui quantifie la capacité du matériau à fixer la forme temporaire après relâchement de la contrainte, et le taux de recouvrance R_r , qui évalue la capacité du matériau à recouvrer sa forme initiale. Dans la littérature, on retrouve de nombreuses façons de les déterminer et dans cette étude, c'est à partir des **Équations 4. 1** et **4. 2** qu'ils seront calculés.^{7, 8, 4, 9}

$$R_f = \frac{L_u - L_i}{L_m - L_i} \quad (4. 1)$$

$$R_{r,N} = \frac{L_u - L_p(N)}{L_u - L_p(N - 1)} \text{ Avec } N \text{ le numéro du cycle} \quad (4. 2)$$

Les mesures de chacune des longueurs étant réalisées « à la main » à l'aide d'un pied à coulisse, des erreurs de précision dans les mesures ne sont pas à exclure.

2. ESSAIS DE CYCLABILITE

Ces tests de cyclabilité de mémoire de forme permettent de déterminer de façon rigoureuse, *via* des essais de traction, les taux de fixité et de recouvrance relatifs à chaque système. Ces expériences fournissent aussi les grandeurs mécaniques suite aux sollicitations statiques imposées aux matériaux. Au travers de ces essais de cyclabilité, l'influence de la température de déformation sur les propriétés de mémoire de forme et l'influence du nombre de cycles effectués sur les propriétés de fixité – recouvrance ainsi que sur les propriétés mécaniques seront tout d'abord étudiées. De plus, l'impact de la composition chimique, c'est-à-dire d'une part la nature de la composante inorganique et d'autre par sa quantité au sein des matériaux hybrides sera considéré. Pour finir, l'effet du taux d'acétate de vinyle sur ces propriétés sera analysé. Par défaut, lorsque le taux d'acétate n'est pas précisé, les résultats concernent **l'EVA avec 24% d'acétates de vinyles**. Il sera toujours mentionné EVA 40% lorsque les résultats traiteront de matériaux hybrides élaborés à partir l'EVA avec 40% d'acétates de vinyle.

2. 1. Résultats

L'évolution des propriétés de mémoire de forme du système *EVA-DCP*, relatives aux taux de fixité et de recouvrance, est présentée en **Figure IV- 11** pour les trois températures de déformation (ici une déformation de 100 % a été imposée) et ce pour les 5 cycles réalisés de façon identique. Lors d'une déformation à température ambiante, il est possible de remarquer de faibles taux de fixité qui présentent une légère variation, passant de 39 % à 45 % entre le premier et le dernier cycle. À 60 °C et 100 °C, des taux de fixité relativement constants et élevés entre 90 % et 100 % pour les 5 cycles de déformation sont obtenus.

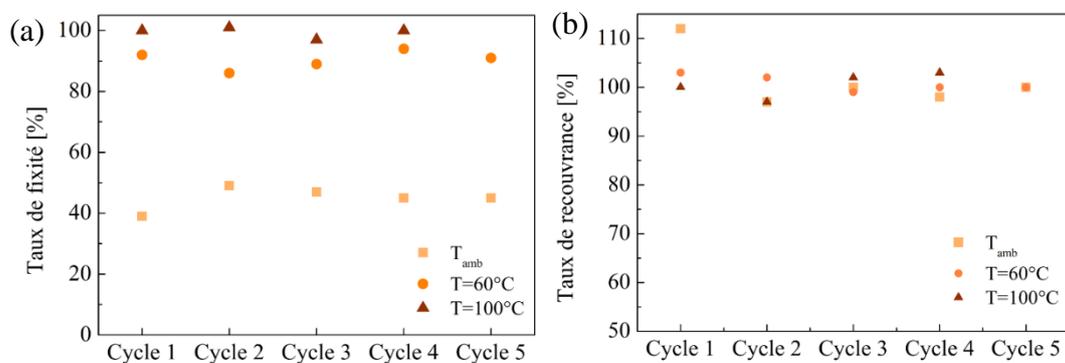


Figure IV- 11. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système *EVA-DCP*

Quelle que soit la température du test, les taux de recouvrance sont élevés et proches de 100 %. Lorsque le matériau est déformé à température ambiante, une diminution du taux de recouvrance de 112 % à 97 % est remarqué. On peut émettre l'hypothèse que ce taux supérieur à 100 % est lié à la présence de contraintes résiduelles dans le matériau brut de synthèse. Puis, une conservation totale de la recouvrance est conservée jusqu'au dernier cycle. Lorsque le matériau est déformé à 60 °C ou 100 °C, des taux de recouvrances proches de 100 % sont obtenus tout au long des cycles.

Ainsi, comme déjà montré dans la littérature¹⁻⁵ pour un taux de fonction pendant différent (de 18 % à 28 % vs 24 % dans cette étude), l'EVA réticulé par des peroxydes montre de très bonnes propriétés de mémoire de forme, notamment lorsqu'il est déformé à une température supérieure à sa température de fusion, avec des taux de fixité et de recouvrance proches de 100 % (97-98 % dans la littérature^{2,6}) et cela même après 5 cycles de programmation – recouvrance.

Au cours de chaque cycle de déformation, les courbes contrainte – déformation sont enregistrées. La **Figure IV- 12** présente ces courbes obtenues pour le système témoin **EVA-DCP**.

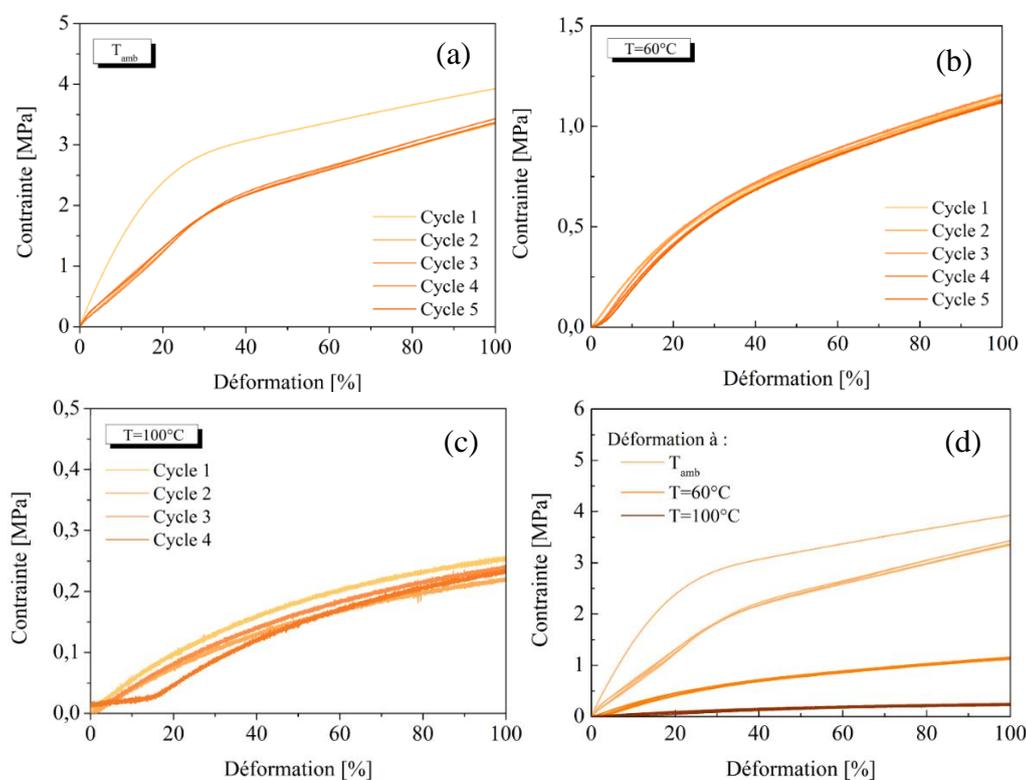


Figure IV- 12. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C (d) comparaison aux trois températures pour le système témoin **EVA-DCP**

Sur le premier graphique, qui représente les courbes pour les 5 cycles obtenues lors d'une déformation à température ambiante, il est possible de remarquer une modification de la réponse à la sollicitation entre le premier et le second cycle de mémoire de forme (cycle entre lequel une différence de recouvrance de 112 % à 97 % est observée). A 60 °C et 100 °C, une superposition des courbes en fonction des cycles est obtenue.

Le système *IVA : 0,5Si* montre une tendance similaire à celle du matériau témoin en ce qui concerne les taux de fixité et de recouvrance (**Figure IV- 13**).

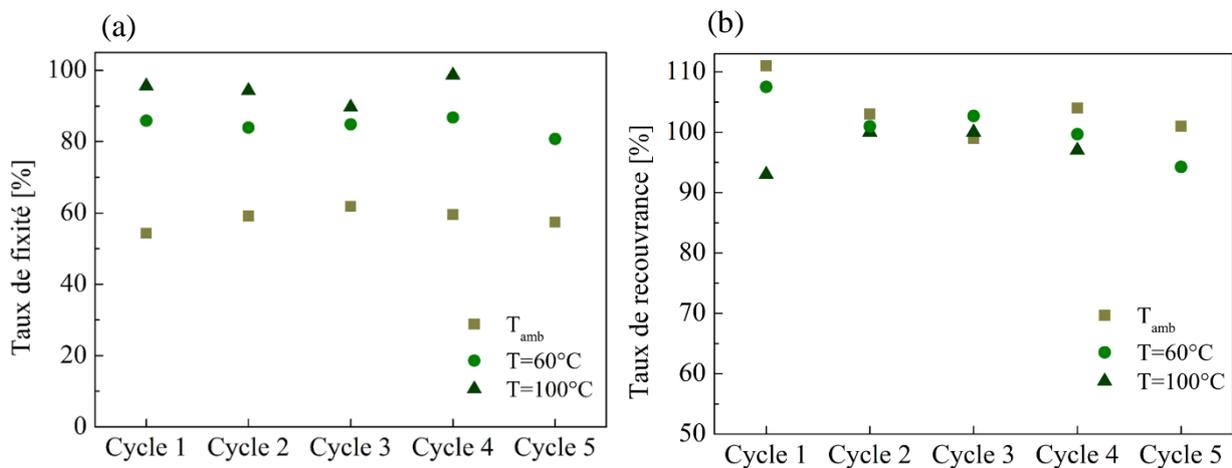


Figure IV- 13. Evolution lors de déformation à température ambiante, 60 °C et 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système *IVA : 0,5Si*

Lors d'une déformation à température ambiante, un faible taux de fixité de 54 % est en effet obtenu au premier cycle suivi d'une légère augmentation jusqu'à atteindre un taux maximal de 62 %. Pour des déformations à 60 °C et à 100 °C, des taux de fixation respectifs relativement constants proches de 85 % et 95 % sont obtenus. Le taux de recouvrance lors d'une déformation à température ambiante montre également, comme c'était le cas pour le système témoin, une diminution du taux de recouvrance entre le premier et le second cycle de 111 % à 103 %, puis au fil des cycles une recouvrance de la forme initiale proche de 100 %. Pour une déformation à 60 °C, une baisse similaire du taux de recouvrance de 107 % à 100 % est obtenue entre le premier et le second cycle puis une recouvrance de 94 % est obtenue pour le dernier cycle. Lors d'une déformation à 100 °C, une augmentation du taux de recouvrance entre le premier et le second cycle de 93 % à 100 % est observée, puis une recouvrance totale de la forme permanente est ensuite conservée au fil des cycles.

Tout comme le matériau témoin, une différence dans la réponse mécanique est observée entre le premier cycle et le second (**Figure IV- 14**).

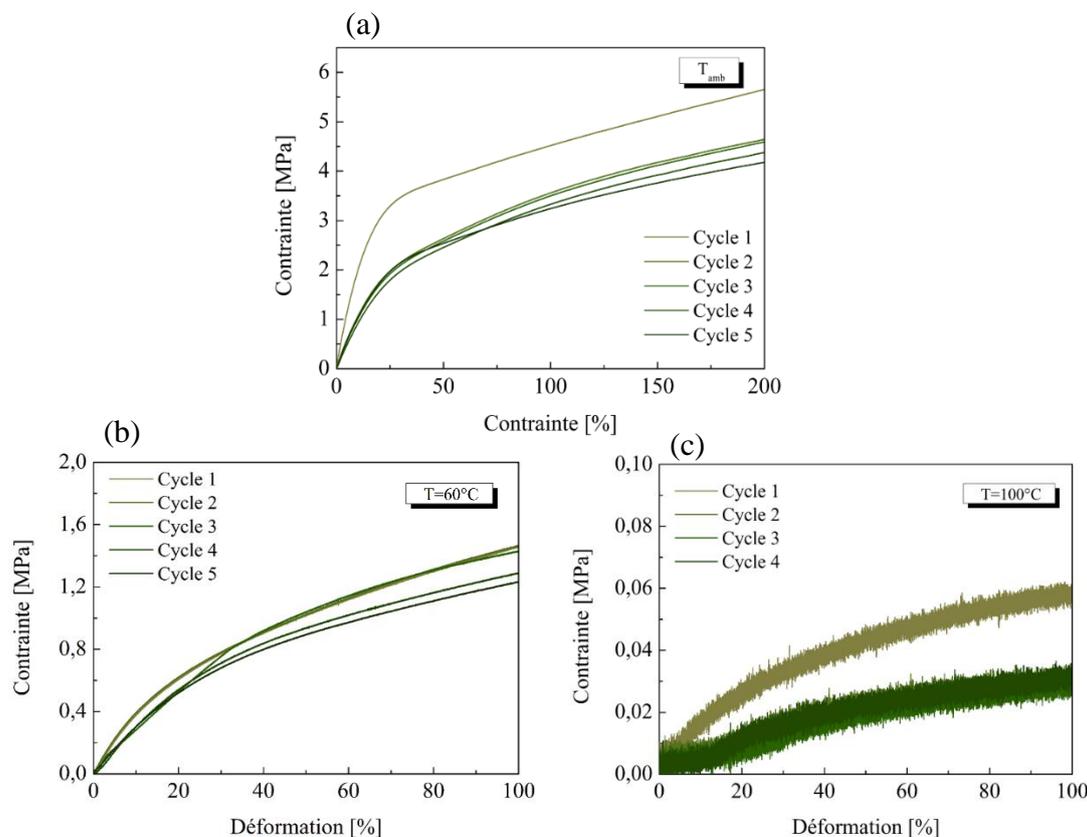


Figure IV- 14. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60°C (c) 100°C pour le système IVA : 0,5Si

Lors d'une déformation à température ambiante, le système IVA : 0,1Ti (traité thermiquement à 130°C pendant 65h) montre des taux de fixité relativement constants au fil des cycles compris entre 56 % et 63 %, supérieurs au matériau témoin. La recouvrance est proche de 100 % avec néanmoins une légère augmentation de ce taux à 107 % lors du dernier cycle. À 60°C , le matériau montre une fixité de la forme temporaire relativement constante au fil des cycles proche de 85 %. Une légère diminution du taux de recouvrance est néanmoins observée en comparaison à une déformation à température ambiante. Des taux constants au fil des cycles proches de 94 % sont observés. Lorsque la déformation est réalisée à 100°C , contrairement aux systèmes précédents (le système témoin et le système en présence d'oxopolymère de silicium), un taux de fixité de 100 % est obtenu mais le matériau ne présente aucune récupération de sa forme initiale (**Figure IV- 15**). Un seul cycle de déformation – recouvrance a donc été réalisé dans ces conditions.

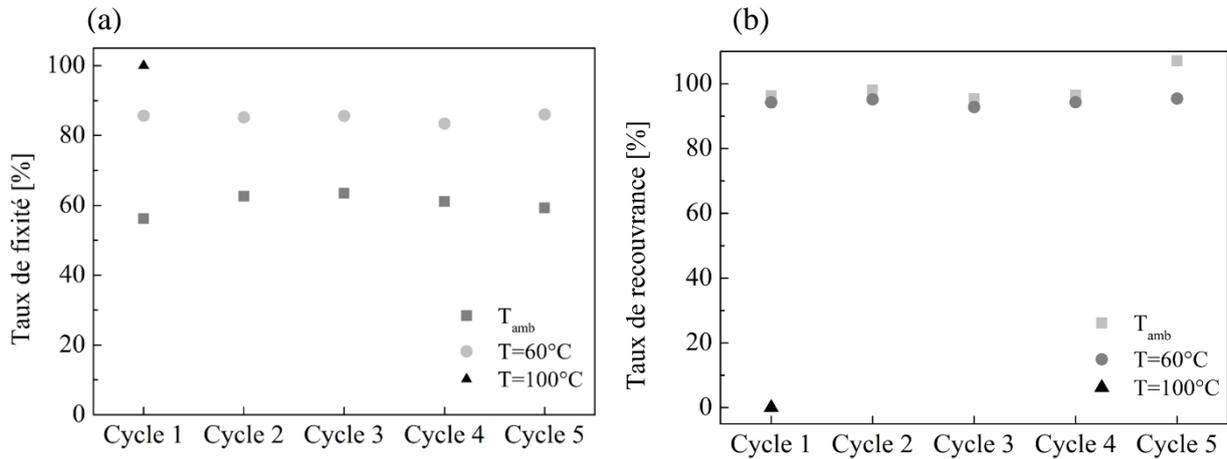


Figure IV- 16. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système IVA : 0,1Ti

Les courbes contrainte – déformation montrent également une différence marquée entre le premier et le second cycle, d’autant plus accentuée lorsque la déformation est effectuée à l’ambiante (**Figure IV- 16**).

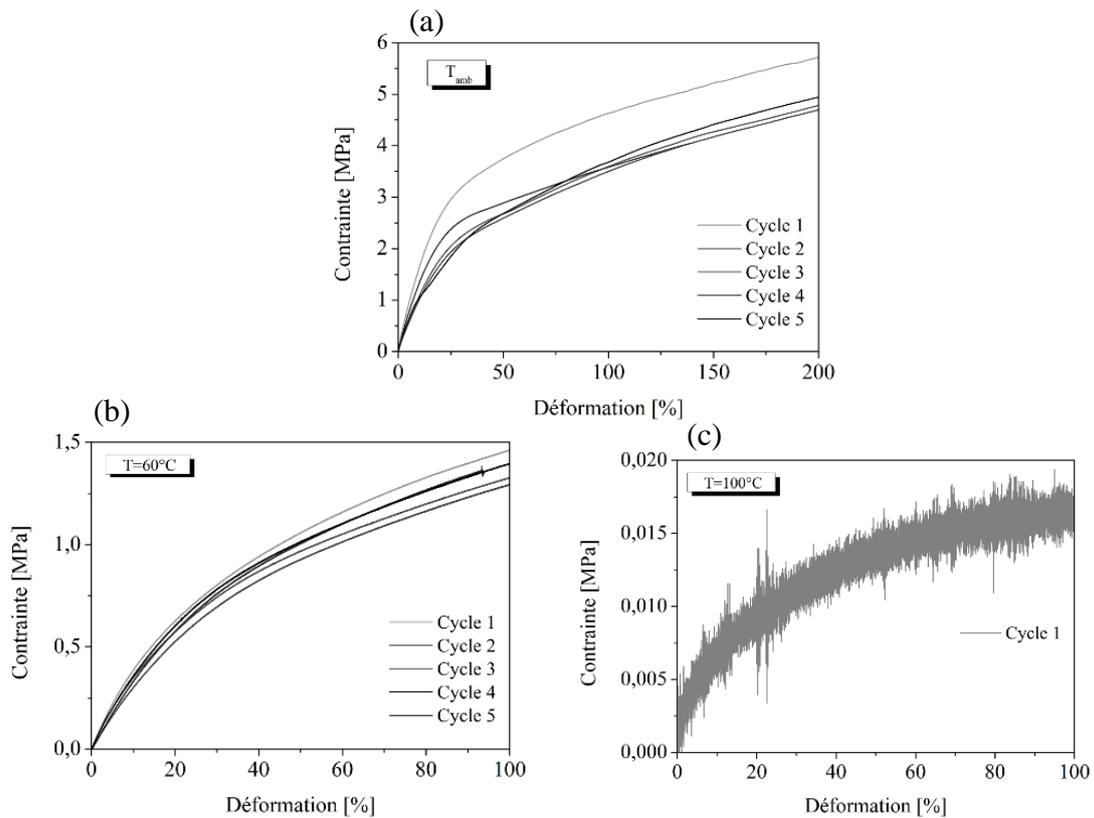


Figure IV- 15. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C pour le système IVA : 0,1Ti

Les propriétés de mémoire de forme du matériau **IVA : 0,44Ti** ont été étudiées sur des échantillons bruts (en sortie d'étuve à 60 °C) et sur des échantillons ayant subi un traitement thermique (TT) à 130 °C durant 65 h. Comme nous l'avons vu dans le **Chapitre 3**, le traitement thermique permet des réactions d'échanges supplémentaires entre les fonctions acétates de l'EVA et les fonctions –OBU du PbTi, induisant ainsi une densité de réticulation plus importante. Les expériences de cyclabilité montrent que dans les deux cas, des taux de fixité relativement constants au fil des cycles sont obtenus (**Figure IV- 17- a**). Cependant, il est nécessaire de relever que les échantillons après traitement thermique montrent des taux de fixité et de recouvrance nettement plus importants pour de mêmes conditions de programmation. À température ambiante, alors que le matériau sans traitement thermique montre un taux de fixité pour le premier cycle de 35 % et de 42 % pour le dernier cycle, le matériau ayant subi un traitement thermique montre tout au long des cycles de mémoire de forme un taux de fixité entre 67 % et 71 %. À 60 °C, une différence est également remarquée. Lorsque la programmation se fait à 100 °C, des taux de fixité constants et similaires au fil des cycles, proches de 97 %, sont obtenus pour les matériaux avec ou sans traitement thermique.

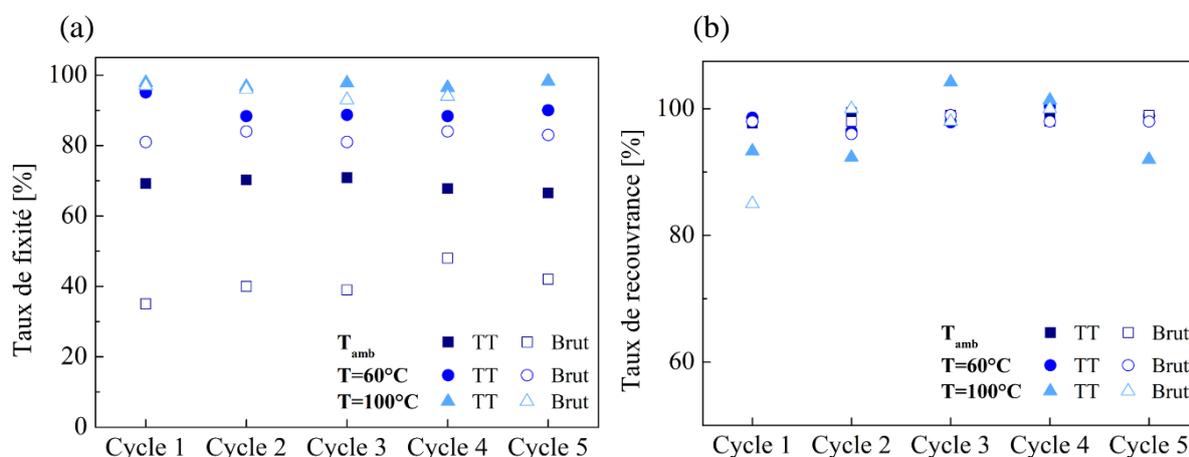


Figure IV- 17. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système **IVA : 0,44Ti** brut et avec traitement thermique

Les taux de recouvrance semblent quant à eux très peu impactés par le traitement thermique. Des taux de 99 % sont obtenus pour les échantillons avec ou sans traitement thermique lors d'une déformation à température ambiante et de 98 % lors d'une déformation à 60 °C. Lorsque la programmation est réalisée à 100 °C, une légère variation des taux est cependant observable et cela pour les deux types d'échantillons et 98 % de la forme permanente est globalement recouverte (**Figure IV- 17 – b**).

Les réponses aux sollicitations en fonction des cycles lors d'une déformation à température ambiante et à 60 °C, présentées en **Figure IV- 18**, montrent qu'avec ou sans traitement thermique, une réponse mécanique différente est observée entre le premier et le second cycle de mémoire de forme. Cette différence n'est que très peu discernable lorsque l'échantillon traité thermiquement subit une déformation à 100 °C, tandis que l'échantillon brut montre une augmentation plus marquée de son module de rigidité et de sa contrainte au fil des cycles.

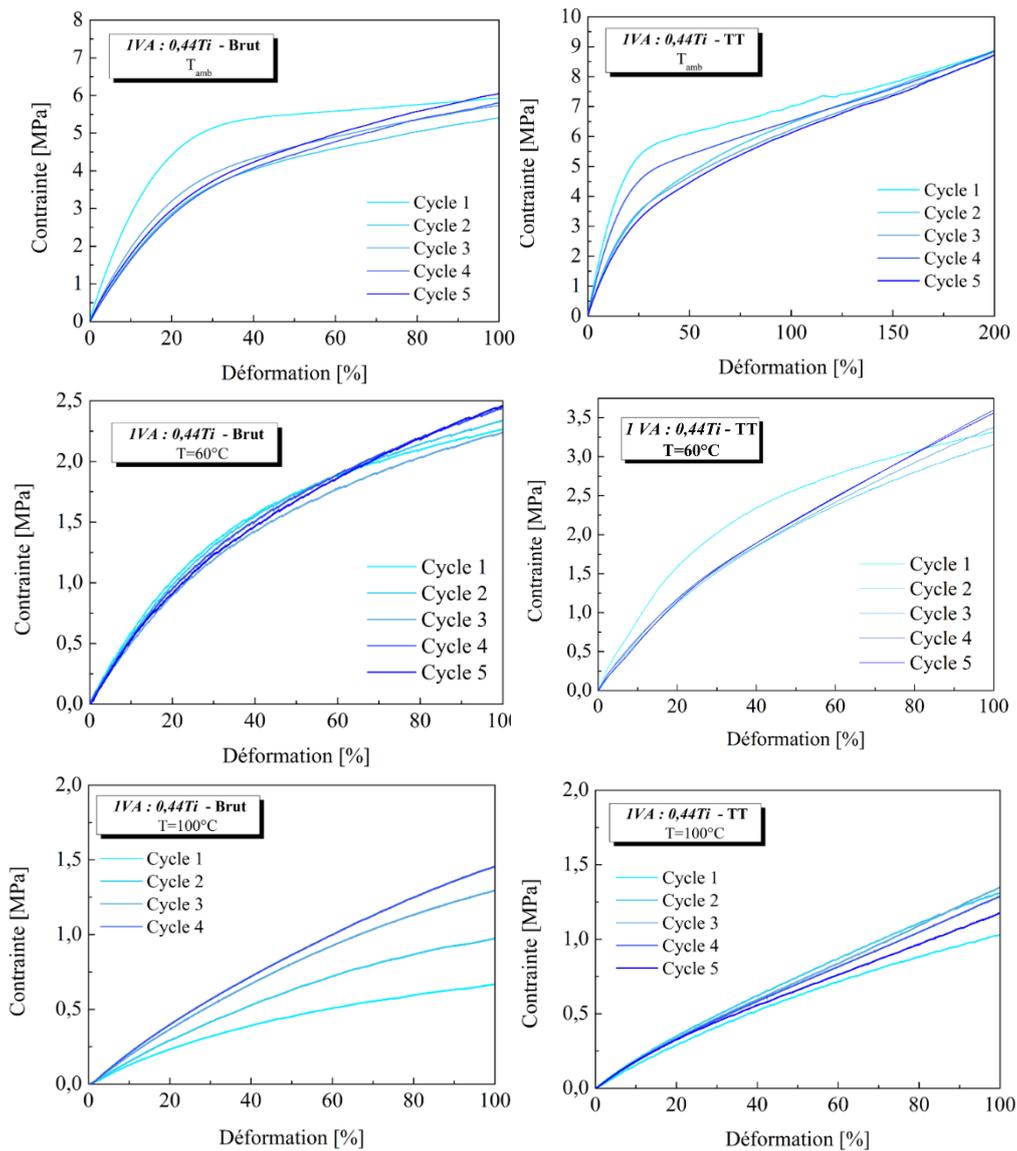


Figure IV- 18. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour des déformations à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C lors des cycles de mémoire de forme pour le système IVA : 0,44Ti brut et avec un traitement thermique

Les propriétés de mémoire de forme pour une même composition *IVA : 0,44Ti* mais à partir de l'EVA avec un taux de fonction acétate de vinyle de 40 % sont comparées à celles obtenues pour un matériau élaboré à partir d'un EVA 24 %. Des taux de fixités relativement constants mais bien inférieurs au système EVA 24 % sont obtenus, aussi bien lors d'une déformation à l'ambiante avec des taux compris entre 28 % et 36 %, qu'à une déformation à 100 °C avec des taux compris entre 85 % et 70 % (**Figure IV- 19 – a**). De plus, la composition de la matrice polymère semble également impacter la recouvrance de la forme permanente lorsque la programmation a été réalisée au-dessus de la fusion des matériaux. Des taux inférieurs au système EVA 24 % compris entre 78 % et 89 % sont obtenus (**Figure IV- 19 – b**).

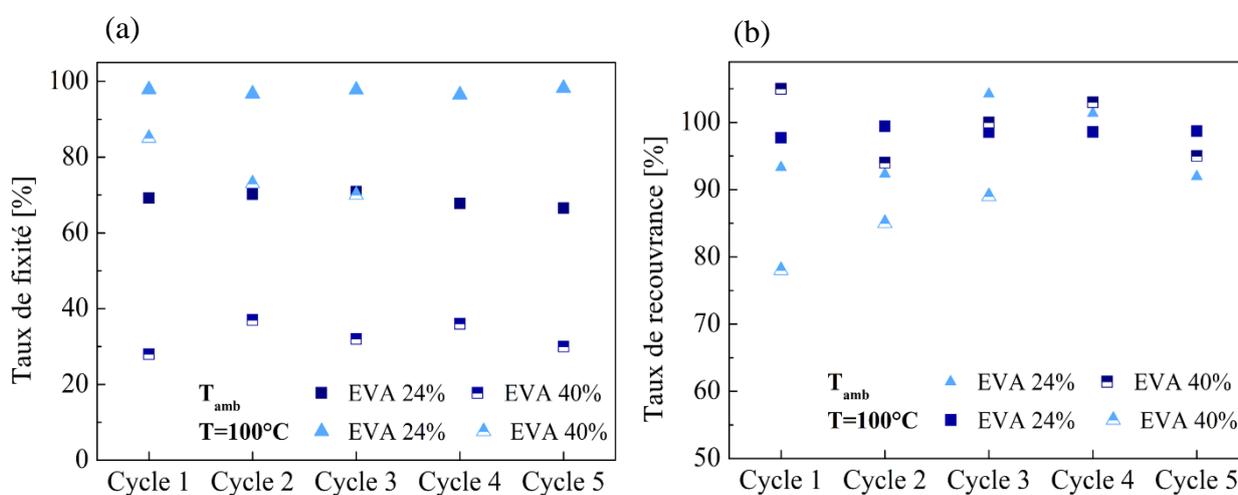


Figure IV- 19. Evolution lors de déformation à température ambiante, 60 °C et 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système *IVA : 0,44Ti* élaborés à partir d'EVA 24 % et d'EVA 40 %

La même étude a été effectuée sur le système *IVA : 2.2Ti* sur les propriétés de mémoire de forme avec et sans traitement thermique (à 130 °C pendant 65h) (**Figure IV- 20**). Sans traitement thermique, des taux de fixité entre 49 % et 61 % sont obtenus au fil des cycles pour une déformation à température ambiante et entre 66 % et 70 % pour une déformation à 60 °C. À 100 °C, un taux de fixité relativement faible de l'ordre de 62 % est obtenu lors du premier cycle de mémoire de forme, puis une augmentation jusqu'à un taux de 94 % au second cycle suivie d'une diminution progressive est obtenue. Cette tendance n'est pas observée pour le matériau ayant subi un traitement thermique. Lorsque la déformation se produit à température ambiante, un taux plus élevé de 62 % est en effet obtenu suivi d'une augmentation et d'une conservation d'un taux constant proche de 70 %. Pour une déformation à 60 °C, des taux de fixité supérieurs compris entre 95 % et 87 % sont obtenus. Enfin, à 100 °C, des taux de fixité

constants et plus importants proches de 92 % sont observés, contrairement au matériau sans traitement thermique qui montre une variation de ce taux entre le premier et le second cycle (**Figure IV- 20 – a**).

Les taux de recouvrance lorsque la déformation est effectuée à température ambiante ou à 60 °C sont constants pour les matériaux avec ou sans traitement thermique avec des taux proches de 100 %. Lorsque le matériau est programmé à 100 °C, des taux de recouvrance proches de 95 % relativement constants sont obtenus pour le matériau traité thermiquement tandis que le matériau brut montre une recouvrance non linéaire de la forme initiale avec des taux compris entre 77 % et 95 % (**Figure IV- 20 – b**).

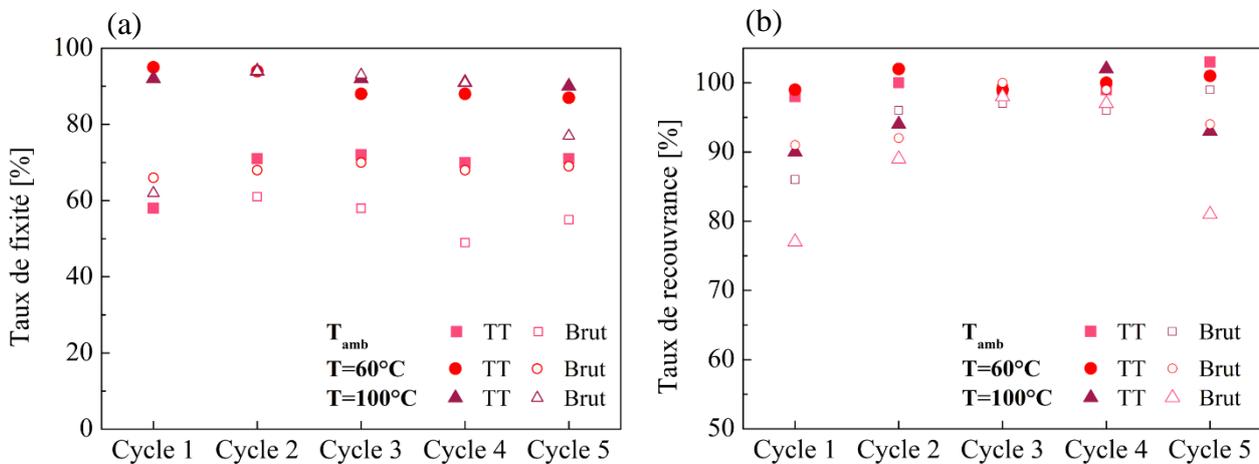


Figure IV- 20. Evolution lors de déformation à température ambiante, à 60 °C et à 100 °C (a) du taux de fixité en fonction des cycles (b) du taux de recouvrance en fonction des cycles pour le système IVA : 2,2Ti avec et sans traitement thermique

Tout comme les systèmes précédents, une réponse mécanique distincte est obtenue entre les premiers et les seconds cycles à chaque température. Lorsque l'échantillon n'est pas traité thermiquement, une accentuation de ce phénomène aux cycles suivants est également observée. En effet, pour une déformation à l'ambiante, à 60 °C ou à 100 °C, une augmentation de la contrainte à 100 % de déformation est remarquée à chaque cycle de mémoire de forme. Cet effet est remarqué mais dans une moindre mesure lorsque l'échantillon a été traité thermiquement (**Figure IV- 21**).

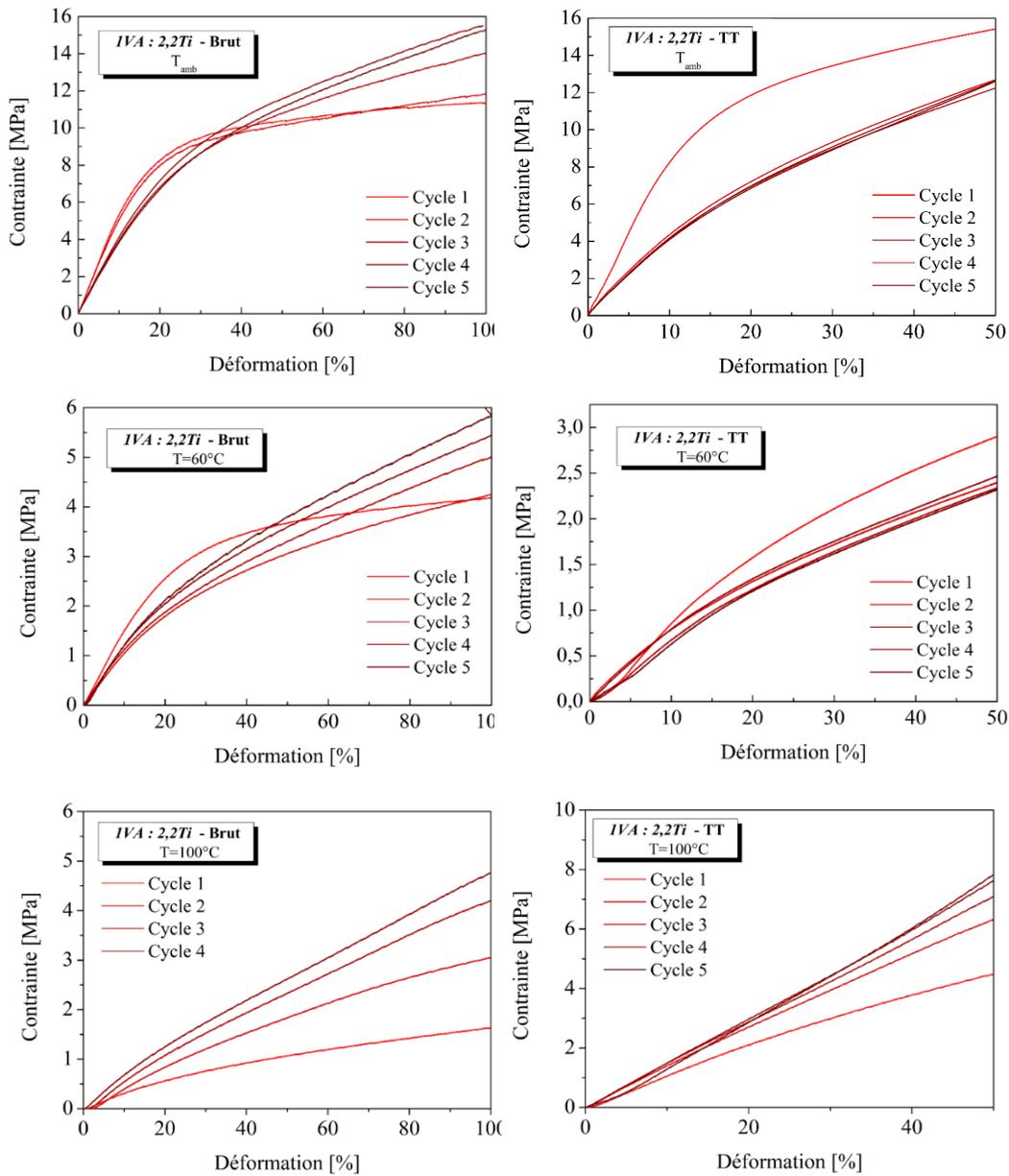


Figure IV- 21. Courbes contrainte – déformation obtenues lors des cycles de mémoire de forme pour les systèmes IVA : 2,2Ti brut et avec un traitement thermique

2. 2. Discussion

Par défaut, lorsque le taux d'acétate n'est pas précisé, les résultats concernent l'**EVA avec 24% d'acétates de vinyle**. Il sera toujours mentionné EVA 40% lorsque la discussion traitera de matériaux hybrides élaborés à partir l'EVA avec 40% d'acétates de vinyle.

♦ *Influence de la température sur les propriétés de mémoire de forme*

Les résultats obtenus nous montrent que lorsque les matériaux sont déformés à température ambiante, à une température inférieure de la température de fusion des domaines cristallins mais au-dessus de la transition vitreuse, des taux de fixité n'excédant pas 69 % sont obtenus. En effet, lorsque les matériaux sont déformés à basse température, les domaines semi-cristallins assurent un rôle de réticulation physique. Ainsi, l'orientation et le mouvement des chaînes de polymères sont limités aussi bien par la contrainte imposée que par les réticulations chimique et physique, menant ainsi à une augmentation de l'énergie interne et une diminution de l'état entropique du système. Lors du relâchement de la contrainte, l'énergie stockée au sein du matériau va lui permettre un retour, dans une certaine mesure, à sa forme initiale impliquant alors une fixation relativement faible de la forme temporaire.

Du fait de la large gamme de fusion de l'EVA, lorsque l'étape de déformation est réalisée à 60 °C, les domaines d'échanges sont partiellement fondus. La recristallisation de ces domaines lors du refroidissement sous contrainte permet donc une meilleure stabilisation de cette nouvelle forme imposée en limitant le retour élastique vers leur forme initiale. Ainsi, des matériaux capables de fixer jusqu'à 90 % de cette nouvelle forme sont obtenus. Cette fusion partielle, qui fournit des domaines d'échanges actifs, permet donc une fixation efficace d'une nouvelle forme. Cette amélioration de la fixation de la forme temporaire est d'autant plus marquée lorsque la déformation se fait à 100 °C, au-dessus de la température de fusion des matériaux, et des taux de fixité compris entre 92 % et 100 % sont alors obtenus.

Lors de l'étape de recouvrance, qui se produit toujours à une température de 100 °C pendant 5 minutes, de très bons taux de recouvrance sont obtenus quelle que soit la température de déformation pour les systèmes *EVA-DCP*, *IVA : 0,5Si*, *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*. En effet, lorsque la déformation est réalisée à température ambiante, près de 100 % de la forme permanente est retrouvée contre 98 % lorsque le matériau est contraint à 60 °C et de 95 % à 100 % lorsque la déformation est appliquée à 100 °C. Cette légère variation peut être expliquée

par une plus grande énergie interne stockée au sein du matériau lorsque la déformation se produit à l'ambiante, contribuant ainsi à améliorer la recouvrance de la forme permanente.

Bien que pour une déformation à l'ambiante le matériau *IVA : 0,1Ti* montre de bonnes propriétés de recouvrance, lorsque la température de déformation se produit à 100 °C, le matériau perd toutes propriétés de recouvrance. Cette absence de recouvrance sera abordée par la suite dans la discussion « *influence de la composition chimique* ».

Comme attendu, ces résultats nous permettent de mettre en évidence que l'augmentation de la température lors de l'étape de programmation permet, pour chaque système, une meilleure fixation de la forme temporaire due à un retour élastique moindre. En revanche, quelle que soit la température, l'effet mémoire est très efficace pour les compositions *EVA-DCP*, *IVA : 0,5Si*, *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*, contrairement au matériau le moins riche en titane *IVA : 0,1Ti*, qui ne mémorise pas sa forme initiale lorsqu'il est déformé au-dessus de sa température de fusion.

◆ *Influence de la cyclabilité sur les propriétés de mémoire de forme et mécaniques*

Les expériences de cyclabilité permettent d'évaluer un éventuel phénomène de fatigue des matériaux lors de sollicitations multiples mais aussi d'observer une évolution potentielle des grandeurs mécaniques.

Pour tous les systèmes, témoins et nanocomposites, des différences bien que peu significatives sur les taux de fixité et de recouvrance sont observées entre les premiers et seconds cycle de mémoire de forme. Après le second cycle, ces différences ont tendance à disparaître et c'est pourquoi cet effet, souvent remarqué dans la littérature, a été attribué à l'« histoire » du matériau lors de son procédé de mise en œuvre ou de son stockage.^{10,11} Lors du premier cycle, il peut en effet subsister un stress résiduel et une réorganisation de la microstructure peut se produire lors du chauffage du premier cycle, modifiant ainsi le comportement des matériaux. Hormis cette différence, les hybrides synthétisés tout comme le matériau témoin montrent des taux de fixité et de recouvrance relativement constants au fil des cycles. Il faut également noter que les mesures sont faites manuellement, ce qui peut engendrer des erreurs de mesure. De plus, aucun phénomène de fatigue ne semble visible au bout du 5^{ème} cycle de mémoire de forme. Il serait cependant intéressant de modéliser cette cyclabilité sur des centaines de cycle afin de pouvoir exclure réellement tout phénomène de fatigue.

Ces expériences de cyclabilité ont été reproduites par DSC afin d'étudier l'évolution de la cristallinité et de la recristallisation au cours des cycles. Lors de ces analyses, les matériaux ne sont sollicités que thermiquement, aucune contrainte n'est appliquée. Les thermogrammes présentés en **Figure IV- 22** permettent alors de mettre en évidence une diminution de 30 % du taux de cristallinité entre le premier et le second cycle, aussi bien lorsque la cyclabilité est simulée à l'ambiante qu'à 100 °C. Cette diminution du taux de cristallinité (peut-être due au passé thermique de l'échantillon) entre le premier et le second cycle pourrait justifier les légères différences des taux de fixité et de recouvrance généralement observées. À partir du second cycle, un taux de cristallinité constant justifiant des taux de fixité et de recouvrance constants du fait d'une conservation des domaines d'échanges est observé. À noter que les mêmes résultats ont été observés pour tous les autres systèmes.

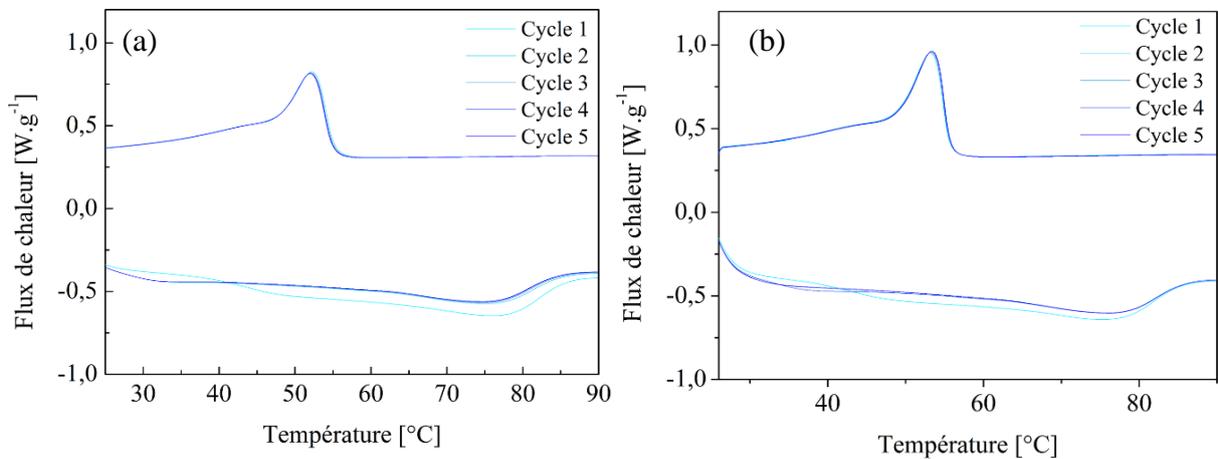


Figure IV- 22. Thermogrammes du matériau IVA : 0,44Ti obtenus lors de cyclabilité thermique (a) simulation lors d'une déformation à l'ambiante (b) simulation lors d'une déformation à 100 °C

Par ailleurs, les réponses en sollicitation successives montrent également pour tous les systèmes une différence de module entre les premiers et seconds cycles de déformation et ceux à une température inférieure ou supérieure à celle de la fusion des matériaux (**Figure IV- 23**). Cette diminution du module pourrait également être attribuée à la diminution des domaines cristallins au sein des matériaux. Un module constant est ensuite conservé pour tous les systèmes au fil des cycles.

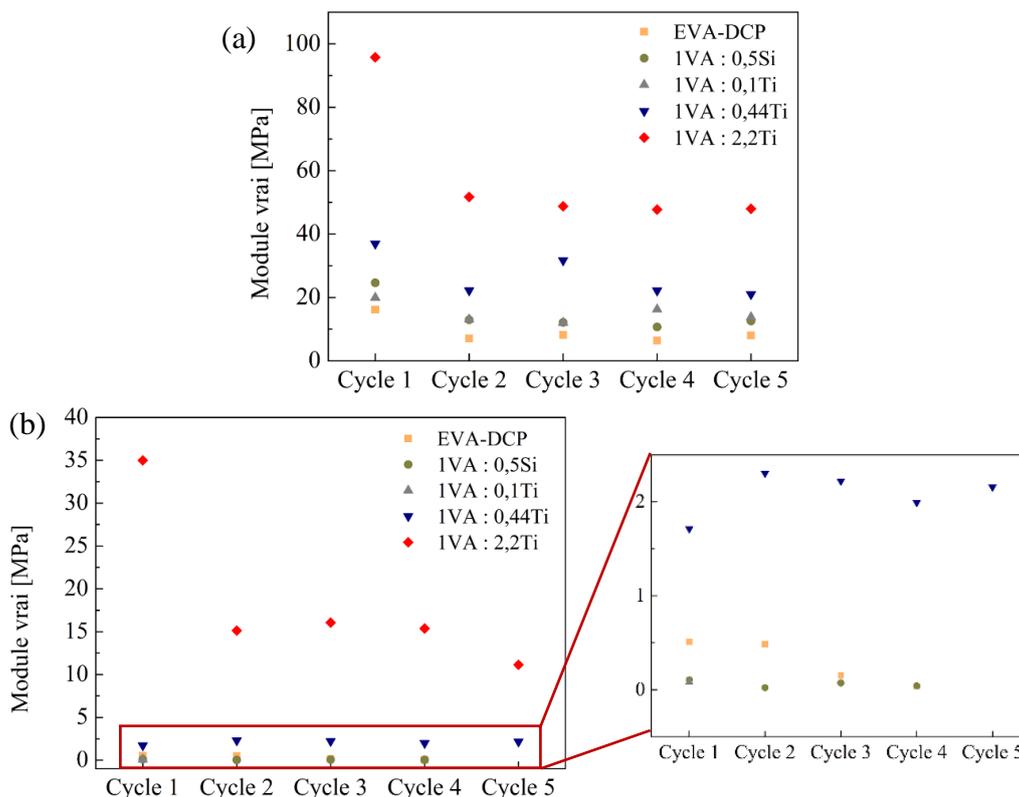


Figure IV- 23. Evolution des modules de rigidité en fonction des cycles de mémoire de forme à (a) température ambiante (b) 100 °C

À l'issue de ces tests de mémoire de forme, les éprouvettes du système témoin et des matériaux *IVA : 0,44Ti*, *IVA : 2,2Ti* et *EVA-DCP* ont été sollicitées jusqu'à rupture quelques semaines après les essais de cyclabilité. La **Figure IV- 24** permet de mettre en évidence une grande perte des propriétés mécaniques du matériau témoin. L'*EVA-DCP* montre une diminution de 55 % du module élastique contre une diminution de 8 % et 11 % pour les hybrides *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*. Les déformations et contraintes à ruptures sont également respectivement diminuées de 31 % et 66 % pour le matériau témoin (**Tableau IV- 1**). Une diminution de 25 % de la contrainte à rupture est néanmoins remarquée pour l'hybride *IVA : 2.2Ti* tandis que l'hybride *IVA : 0,44Ti* conserve la totalité de ses grandeurs mécaniques.

Ainsi, l'apport d'une composante inorganique de type oxo-polymère de titane contribue à une bonne conservation des propriétés mécaniques après de nombreux cycles de *déformation – recouvrance*, ce qui ne semble pas être observé pour le matériau témoin *EVA-DCP*. Ces expériences méritent d'être reproduites sur plusieurs éprouvettes.

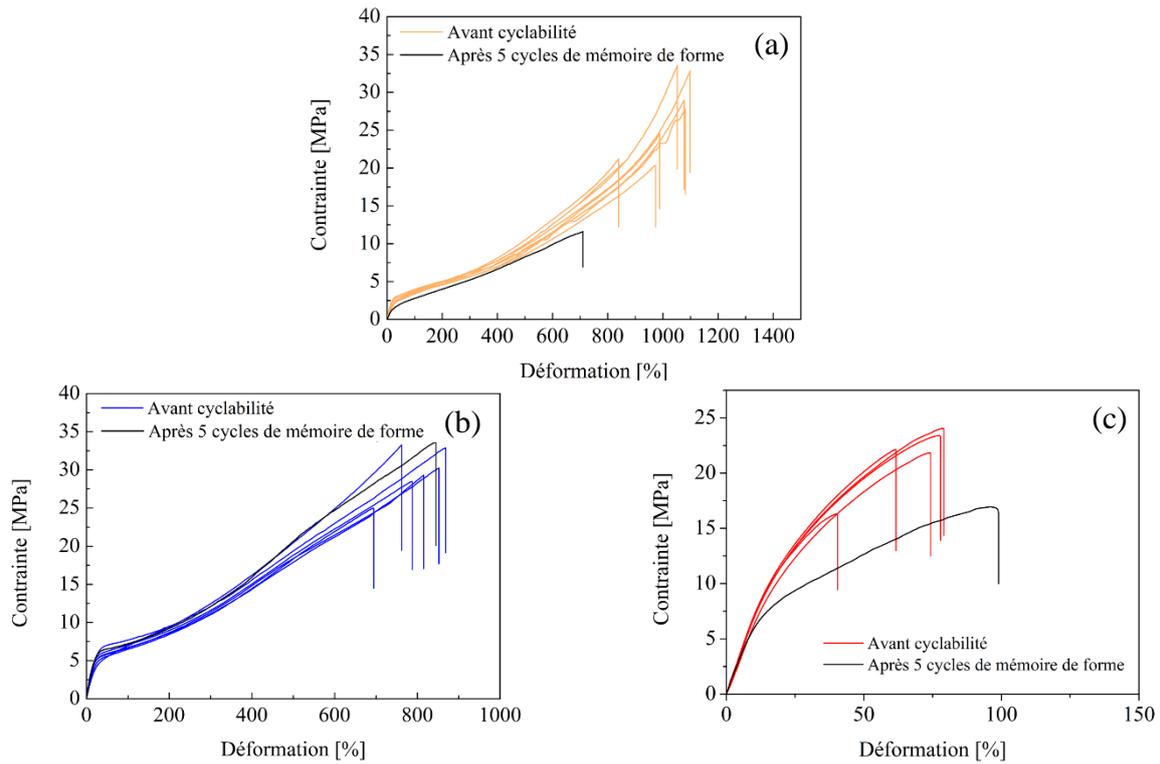


Figure IV- 24. Comparaison des propriétés mécaniques avant et après les cycles de mémoire de forme (a) *EVA-DCP* (b) *IVA : 0,44Ti* (c) *IVA : 2,2Ti*

Tableau IV- 1. Comparaison des valeurs de module E , de déformation à rupture ϵ_r et de contrainte à rupture σ_r avant la cyclabilité et après 5 cycles de mémoire de forme

	E (MPa)		ϵ_r (%)		σ_r (MPa)	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
EVA-DCP	$16,2 \pm 1,2$	7,41	1018 ± 48	700	$26,1 \pm 2,6$	11,5
IVA : 0,44Ti	$33,2 \pm 2,6$	30,7	797 ± 32	845	$29,8 \pm 1,6$	33,7
IVA : 2,2 Ti	$75,8 \pm 2,9$	68,1	67 ± 8	99	$21,5 \pm 1,5$	16,5

♦ **Influence du traitement thermique**

D'après les résultats présentés pour les systèmes *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*, il a été remarqué que le traitement thermique permettait d'obtenir de meilleures propriétés de fixation de la forme temporaire. Cependant cela n'influence aucunement la recouvrance de la forme permanente. Dans le *Chapitre 3*, il a été mis en évidence que, lors du traitement thermique, une évolution du système se produit et résulte en un nombre de points de réticulation

supplémentaire. Cette réticulation semble donc limiter le retour élastique provoquant ainsi une meilleure fixation de la forme temporaire.

◆ Influence de la composition chimique

Comme montré dans le *Chapitre 3*, les matériaux hybrides offrent une amélioration de la rigidité par rapport au matériau témoin. Ainsi, l'objectif premier de ces expériences de cyclabilité est de déterminer où se placent ces matériaux en termes de propriétés de mémoire de forme par rapport à l'*EVA-DCP*.

Lors d'une déformation à température ambiante, de par une reprise élastique moindre, les nanocomposites montrent des meilleurs taux de fixité (compris entre 58 % et 70 %) que l'*EVA-DCP* qui ne permet une fixation de la forme temporaire que de 45 %. Cette diminution du retour élastique peut être attribuée à un abaissement de la mobilité des chaînes par l'augmentation de la densité de réticulation. Pour une déformation de 60 °C, tous les matériaux montrent des taux similaires, tandis qu'à 100 °C une légère diminution de la fixité, notamment pour le système *IVA : 2,2Ti*, est observée (**Figure IV- 25**). Indépendamment du comportement élastique plus ou moins marqué en fonction des matériaux, la variation du taux de cristallinité d'un matériau à un autre pourrait être attribuée à une diminution du nombre de domaines d'échanges impliqués dans la fixation de la forme temporaire. Malgré ces faibles variations de fixation, les matériaux hybrides élaborés montrent de très bonnes capacités à mémoriser et à stabiliser une nouvelle forme temporaire.

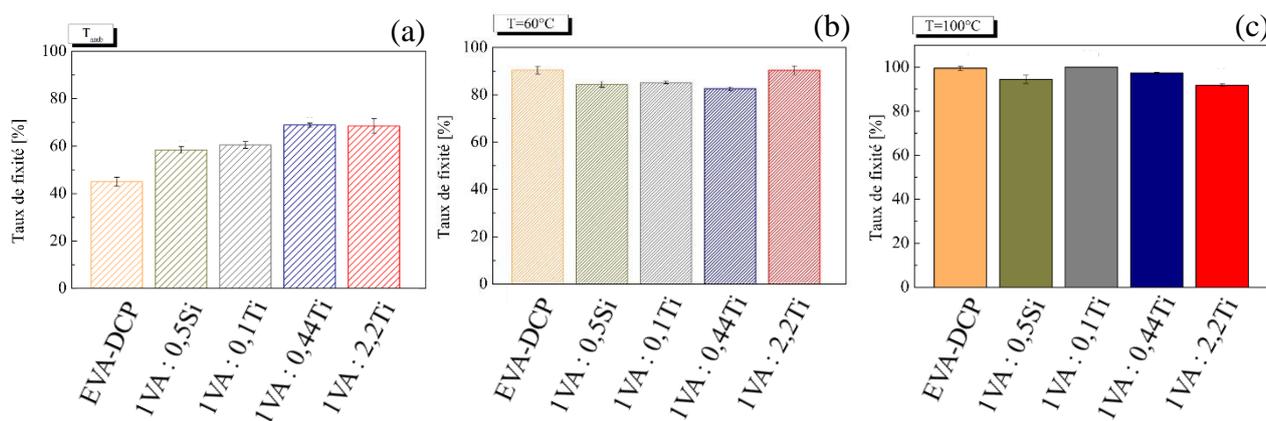


Figure IV- 25. Comparaison des taux de fixité en fonction des compositions à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C

Les taux de recouvrance sont rassemblés sur la **Figure IV- 26**. Lors d'une déformation à température ambiante, tous les nanocomposites montrent une recouvrance complète de leur forme initiale. Tout comme l'*EVA-DCP*, alors que les systèmes *IVA : 0,5Si*, *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti* présentent des taux de recouvrance proches de 100 % pour une déformation à 60 °C et 100 °C, le système *IVA : 0,1Ti* se distingue avec une légère diminution de sa recouvrance à une programmation à 60 °C jusqu'à atteindre une recouvrance nulle lorsqu'il est déformé à 100 °C.

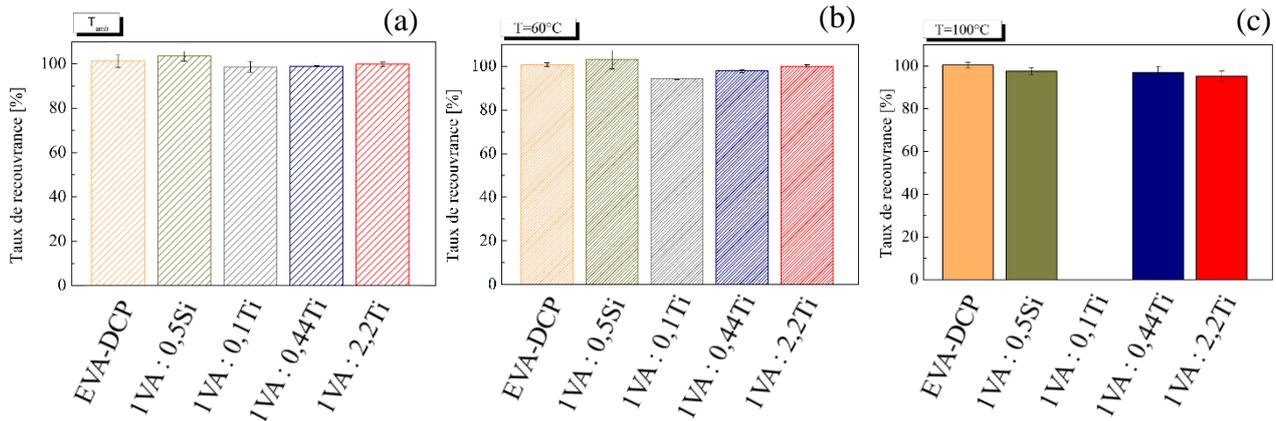


Figure IV- 26. Comparaison des taux de recouvrance en fonction des compositions à (a) température ambiante (b) 60 °C (c) 100 °C

Du fait que cette composition conduit néanmoins à des propriétés de recouvrance lorsqu'il est déformé à température ambiante, nous pouvons émettre deux hypothèses pour justifier cette absence de récupération de la forme permanente.

La première hypothèse serait une réticulation chimique inefficace au-delà d'une certaine température. Néanmoins, comme démontré dans le **Chapitre 3**, la présence d'un plateau caoutchoutique au-dessus de la température de fusion et la stabilité dimensionnelle des éprouvettes observée à une température supérieure à la fusion (le matériau ne coule pas), permettent d'exclure cette première hypothèse. Alors que les tests qualitatifs mettent en évidence un effet mémoire sur ce matériau, lors des tests quantitatifs, dans les conditions de **contrainte, de temps et de température imposées** à l'échantillon, la propriété attendue n'est pas observée. Aussi, une seconde hypothèse serait une réorganisation topologique du réseau qui conduirait à un changement de la forme permanente, comme mentionné dans le **Chapitre 1**. L'obtention d'une nouvelle forme permanente exclurait alors tout retour possible à la forme initiale. Bien qu'à ce stade la nature des liaisons à l'interface hybride organique-inorganique ne semble pas être un paramètre discriminant pour atteindre la propriété de mémoire de forme, le caractère **iono-covalent** des liaisons **polymère-O-Ti** dans le cas des nanocomposites à base

titane pourrait être pris en compte pour justifier des résultats obtenus pour le matériau hybride *IVA : 0,1Ti*. C'est dans la partie suivante de ce chapitre que cette hypothèse sera étudiée.

Enfin, l'élaboration de matériaux hybrides à partir d'EVA 24 % et 40 % avec pour composition *IVA : 0,44Ti* a permis de mettre en évidence que la matrice polymère dans l'élaboration de nanocomposites à mémoire de forme joue un rôle déterminant pour obtenir de bonnes propriétés. En effet, pour un taux équivalent d'oxo-polymère de titane par rapport aux acétates de vinyle, un taux de fixité de 33 % lors d'une déformation à l'ambiante et de 76 % lors d'une déformation à 100 °C, sont obtenus pour le système élaboré à partir d'un **EVA40%** contre 69 % et 97 % pour le système en présence de 24 % de fonctions pendantes. De plus, des taux de recouvrance plus faibles sont également obtenus pour le système **EVA40%** lorsque le système est déformé au-dessus de la fusion du matériau. Un taux de 84 % est obtenu pour l'EVA 40 % contre un taux de 97 % pour l'EVA 24 %. Malgré un effet mémoire non optimal pour les matériaux obtenus à partir de l'EVA 40 % très peu cristallin, la propriété a tout de même été mise en évidence.

Nous pouvons donc conclure que les matériaux hybrides *IVA : 0,5Si*, *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti* montrent des propriétés de mémoire de forme similaires à celles du matériau témoin. Cependant, une légère diminution de la fixité et de la recouvrance lors d'une étape de programmation à 100 °C pour le matériau le plus riche en oxo-polymère de titane est observé, du fait d'un nombre de domaines d'échanges moins important.

Il est de plus nécessaire de relever que lors de ces expériences de cyclabilité, seulement le centre de l'éprouvette (entre les traits) est mesuré pour quantifier la fixation et la recouvrance des formes temporaire et initiale. Si l'on s'intéresse à l'aspect global des matériaux après 5 cycles, il est possible de remarquer en **Figure IV- 27** que les éprouvettes des nanocomposites en présence d'oxo-polymère de titane conservent parfaitement leurs caractéristiques géométriques tandis que le nanocomposite en présence d'oxo-polymère de silicium et le matériau témoin montrent une forme altérée, en particulier au niveau des haltères pris dans les mors pendant les cycles de mémoire de forme.

Ainsi, l'apport d'une composante inorganique de type oxo-polymère de titane, en plus de fournir un renfort significatif en termes de rigidité et de montrer de bonnes propriétés de mémoire de forme, permet également de conserver le maintien d'une forme **non déformée** et **intacte**, contrairement au matériau témoin, après plusieurs cycles de *déformation-recouvrance*.

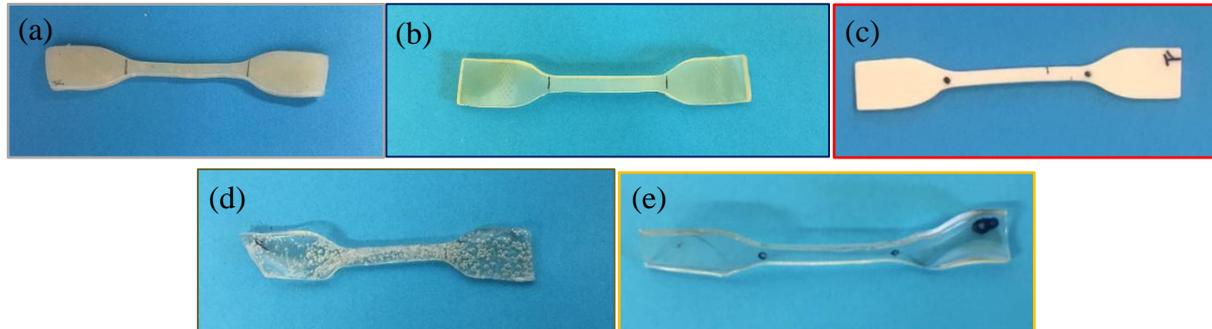


Figure IV- 27. *Forme globale des éprouvettes après avoir subi 5 cycles de déformation – recouvrance (a) IVA : 0,1Ti (b) IVA : 0,44Ti (c) IVA : 2,2Ti (d) IVA : 0,5Si (e) EVA-DCP*

3. VERS DE NOUVELLES PROPRIETES ?

Comme exposé dans le *Chapitre 1*, une nouvelle classe de polymères à mémoire de forme appelés **polymères à mémoire de forme thermo-adaptables** a récemment été décrite dans la littérature. Ces derniers ont en effet la capacité de montrer une réorganisation topologique du réseau *via* des réactions d'échanges de liaisons dynamiques. Cette réorganisation résulte alors en une multitude de propriétés dont l'une d'elle permet de modifier la forme permanente du polymère. Par un contrôle adapté de la température d'échange de ces liaisons dynamiques, il est possible d'obtenir un effet mémoire de forme concomitant avec une modification irréversible de la forme permanente du polymère. C'est parce que l'*EVA IVA : 0,1Ti* montre une recouvrance nulle à partir d'une programmation à 100 °C que nous nous sommes intéressés à ce phénomène de réarrangement pour les matériaux hybrides élaborés à partir de l'*EVA 24%* en présence du polydibutyltitanate. *Le matériau hybride subit-il une réorganisation topologique du réseau à cette température ? Ces phénomènes peuvent-ils être retrouvés pour les autres systèmes hybrides ?*

Afin de répondre à ces questions, le premier objectif de cette dernière partie est la mise en évidence, d'un potentiel réarrangement au sein du réseau polymère hybride.

3.1. Mise en évidence d'une réorganisation topologique du réseau – preuve d'un réseau dynamique

Afin de mettre en évidence les comportements viscoélastiques (linéaires) des matériaux polymères, des tests de fluage sont couramment effectués. Lors de ces expériences, une contrainte constante est appliquée aux matériaux et c'est l'évolution de la déformation en fonction du temps qui est alors étudiée. La fonction fluage est donc définie par l'**Équation 4.3**:

$$\mathcal{F}(t) = \frac{\varepsilon_1(t)}{\sigma_1} \quad (4.3)$$

Avec, ε_1 la déformation longitudinale pour une durée t et σ_1 la contrainte nominale supportée par l'éprouvette.

À l'issue de ces tests, la réponse au fluage sera différente pour un réseau polymère (thermodurcissable ou élastomère) à celle d'un thermoplastique (**Figure IV- 28**).



Figure IV- 28. Réponse en fluage (a) d'un polymère réticulé (b) d'un polymère non réticulé

Pour ces deux types de polymères, une déformation élastique instantanée lors de l'application de la contrainte ($A \rightarrow B$) suivie d'une déformation viscoélastique appelée déformation différée ($B \rightarrow C$) sont observées. À l'issue de ces déformations, deux comportements distincts sont observés en fonction de la nature du polymère.

Dans le cas d'un réseau réticulé, une déformation constante est conservée tout au long de l'application de la contrainte ($C \rightarrow D$), puis dès lors que la contrainte est relâchée, le polymère recouvre instantanément sa déformation élastique ($D \rightarrow E = A \rightarrow B$) suivie de celle de la déformation différée ($E \rightarrow F$). Aucune contrainte résiduelle n'est alors détectée, au contraire d'un polymère non réticulé et ainsi :

$$\mathcal{F}(t)^{\text{réseau}} = J_{inst} + J_{diff} \quad (4.4)$$

Avec J_{inst} et J_{diff} les complaisances instantanée et différée du matériau.

Un polymère non réticulé montre en effet une évolution linéaire de la déformation en fonction du temps du fait d'un comportement visqueux caractérisé par une contrainte linéaire

en fonction du temps (*Équation 4.5*).¹² De plus, si le principe de superposition de Boltzmann est considéré, la déformation est alors caractérisée par l'*Équation 4.6*.

$$\gamma = \frac{\sigma}{\eta} t \quad (4.5)$$

$$\gamma = \frac{\sigma}{G} + \frac{\sigma}{\eta} t \quad (4.6)$$

Avec σ : contrainte de cisaillement, γ déformation de cisaillement, η_0 viscosité newtonienne du liquide et G le module de cisaillement.

Lors du déchargement de contrainte, une recouvrance instantanée de la déformation élastique se produit également ($D \rightarrow E = A \rightarrow B$) suivie de celle de la déformation différée à laquelle il subsiste une déformation résiduelle attribuée à la déformation de fluage issue d'effets visqueux ($D' \rightarrow E$) et ainsi :

$$\mathcal{F}(t)^{réseau} = J_{inst} + J_{diff} + J_{visc} = J_{inst} + J_{diff} + \frac{t}{\eta} \quad (4.7)$$

◆ Résultats

Après la détermination des limites linéaires viscoélastiques des polymères *EVA-DCP*, *IVA : 0,1Ti*, *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*, des tests de fluage sont effectués dans le but de quantifier la capacité du matériau à s'adapter à une contrainte imposée. Ces expériences ont été réalisées à une contrainte constante de 50 000 Pa pour des températures comprises entre 25 °C et 200 °C à une fréquence de 1 Hz.

À des températures inférieures à 80 °C, les courbes de fluage obtenues pour l'hybride *IVA : 0,1Ti* se rapprochent de celle d'un thermodurcissable. Le matériau montre en effet un comportement de fluage proche de celui rencontré chez les polymères non réticulés à une température supérieure. À partir de 80 °C, le système *IVA : 0,1Ti* montre, pour une contrainte constante, une augmentation de la déformation en fonction du temps, caractéristique d'un comportement thermoplastique (**Figure IV- 29**).

De plus, lorsque l'échantillon est sorti des mors à 80 °C, une forme torsadée est obtenue. Il est important de relever que les bords de l'échantillon sont intacts, mettant ainsi en évidence que le matériau n'a pas coulé durant l'expérience. Lorsque l'échantillon est réchauffé sans contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale et conserve cette forme torsadée. La déformation est donc irréversible dans ces conditions de contrainte et de température.

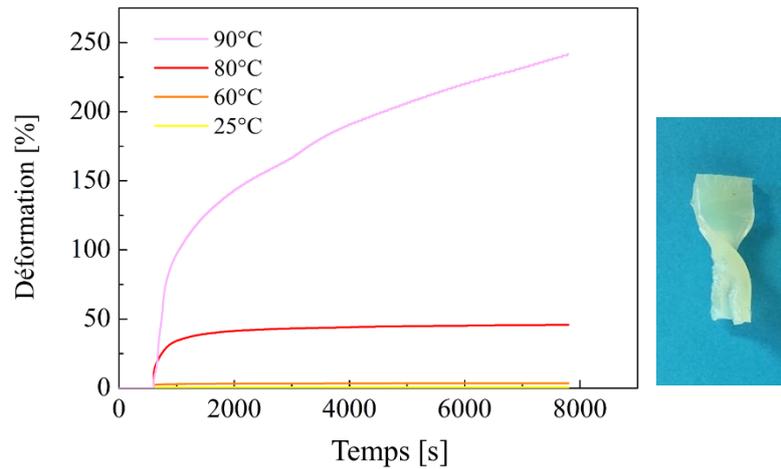


Figure IV- 29. Tests de fluage pour le matériau IVA : 0,1Ti

La même expérience est effectuée pour le nanocomposite IVA : 0,44Ti et tout comme le matériau précédent, un phénomène de fluage est observé à partir d'une certaine température. Cependant, c'est à une température supérieure au système précédent que le matériau commence à fluer. Lors de l'expérience à 200 °C, un matériau torsadé avec des bords nets est également obtenu mettant en évidence une stabilité dimensionnelle de l'échantillon avec la température (Figure IV- 30). Lorsque le matériau est réchauffé sans contrainte à 100 °C, aucune recouvrance de la forme initiale n'est également observée.

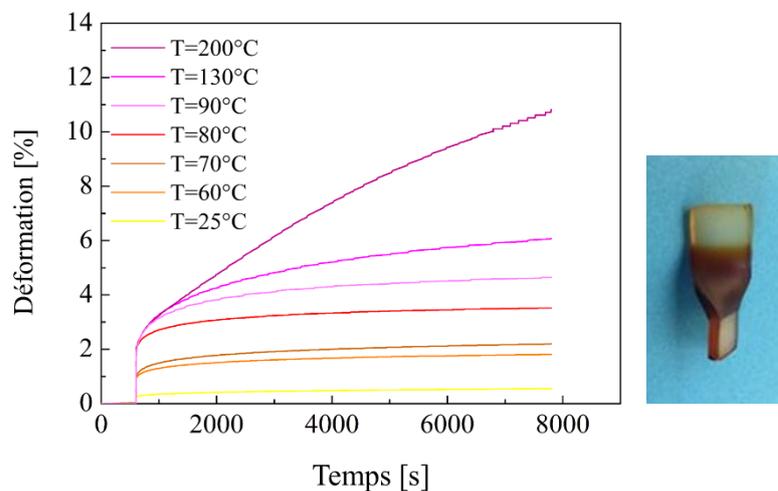


Figure IV- 30. Tests de fluage pour le matériau IVA : 0,44Ti

Quant à l'hybride IVA : 2,2Ti, une très légère augmentation de la déformation est remarquée lorsque la même contrainte est appliquée à partir de 200 °C. Cependant et contrairement aux autres systèmes, aucune torsade n'est obtenue (Figure IV- 31).

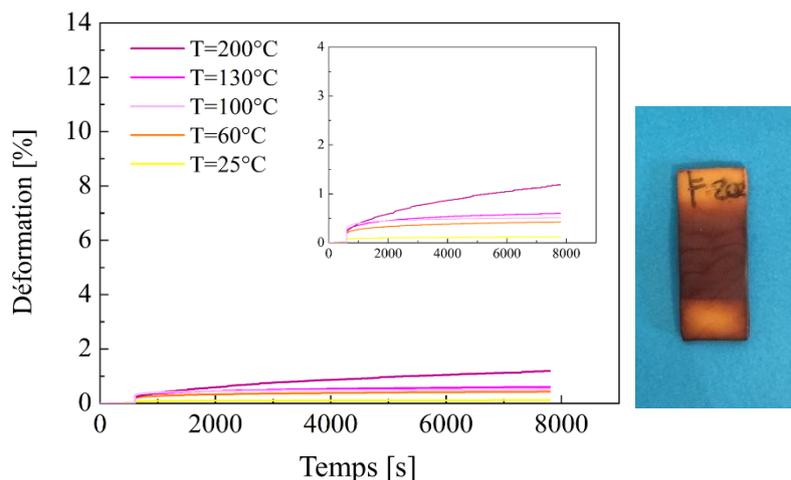


Figure IV- 31. Tests de fluage pour le matériau IVA : 2,2Ti

Le matériau témoin *EVA-DCP* ne montre aucun phénomène de fluage jusqu'à 130 °C. Bien qu'il soit réticulé, une augmentation de la déformation lorsque l'échantillon est contraint à 200 °C est cependant remarquée. Néanmoins, la courbe obtenue est bruitée et l'échantillon récupéré en fin de test montre qu'il a été fortement endommagé lors de l'expérience à forte température (Figure IV- 32).

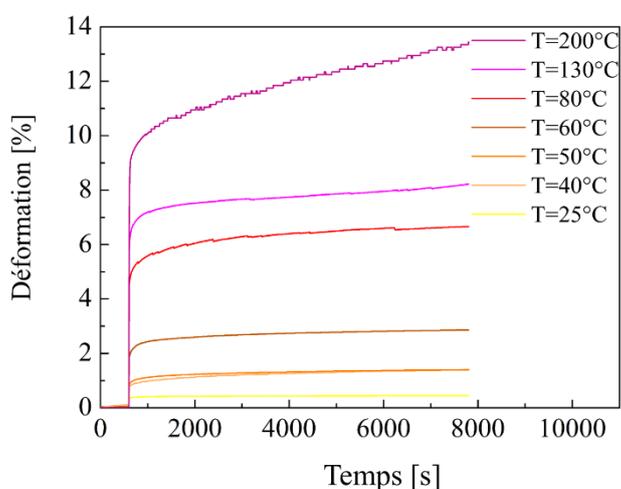


Figure IV- 32. Tests de fluage pour le matériau EVA-DCP

◆ *Discussion*

Il est nécessaire de rappeler que grâce aux tests de gonflement, à la présence de plateaux caoutchoutiques en DMTA au-delà de la température de fusion de l'EVA et à la stabilité dimensionnelle observée pour tous les matériaux, une réticulation chimique pour tous les systèmes a clairement été démontrée. Néanmoins, les tests de fluage mettent en évidence que ces matériaux présentent deux régimes distincts. Un premier pour lequel les réseaux hybrides

se comportent bien comme des polymères réticulés. Et un second, où les matériaux hybrides montrent à partir d'une température critique un phénomène de fluage, qui est généralement observé pour les matériaux non réticulés. À partir des différents travaux de la littérature, cette température peut être attribuée à une température d'activation des réactions d'échanges à partir de laquelle une réorganisation topologique du réseau se produit (**Figure IV- 33**).^{13,14}

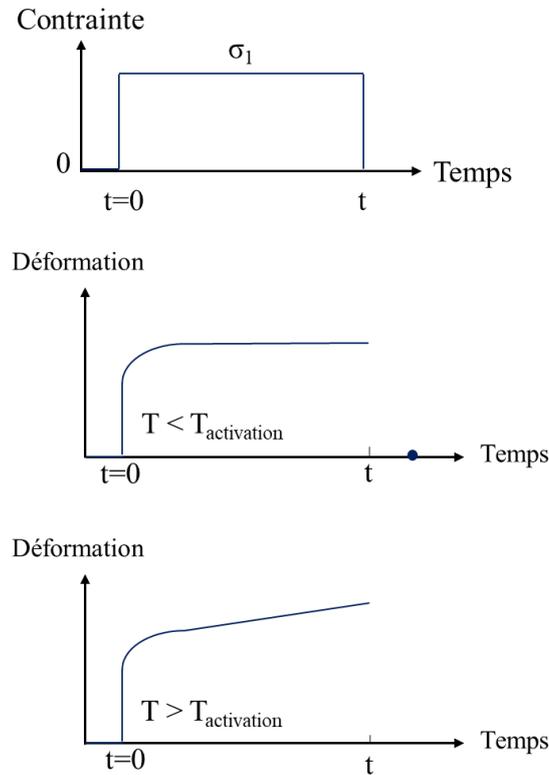


Figure IV- 33. Réponse en fluage des matériaux hybrides (a) avant la température d'activation (b) après la température d'activation d'échange

D'après l'Équation 4. 7, ces courbes de fluage permettent par ailleurs de remonter à la viscosité η des matériaux.¹⁵ Tout comme les matériaux décrits dans la littérature impliqués dans des réactions d'échanges de liaisons dynamiques, la viscosité des hybrides évoluent selon une loi d'Arrhénius^{16,17} (Équation 4. 8) et il est possible d'extraire une énergie d'activation (**Figure IV- 34**).

$$\eta = \eta_0 \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4. 8)$$

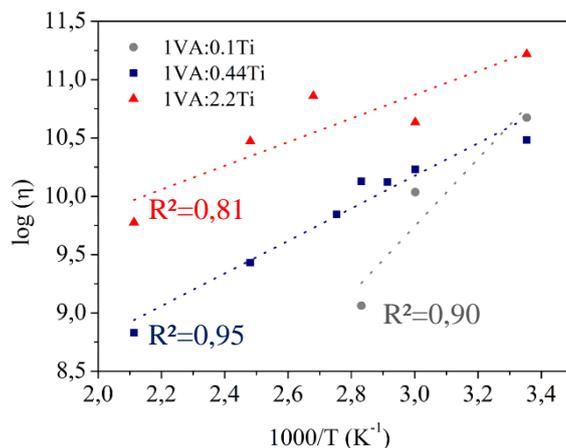


Figure IV- 34. Evolution de $\log(\eta)$ en fonction de $1000/T$

Seul un processus d'échange par transestérification des liaisons à l'interface hybride organique – inorganique peut expliquer le comportement des matériaux aux tests de fluage (**Figure IV- 35**). La contribution de ces échanges de liaisons dynamiques associée à la dynamique des chaînes de la matrice organique peut expliquer la variation des énergies d'activation obtenues.

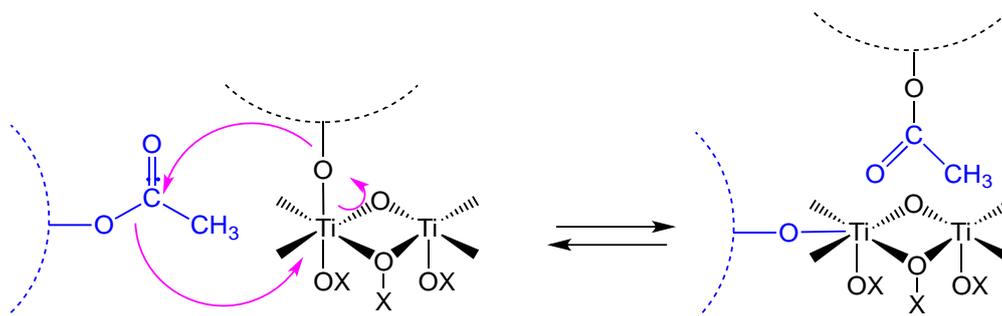


Figure IV- 35. Réaction d'échange par transestérification à l'interface hybride organique – inorganique

Plus l'énergie d'activation est grande, plus l'échange de liaison et donc la dynamique d'échange semble rapide. Des taux d'activation de 55 kJ.mol^{-1} , 26 kJ.mol^{-1} et 20 kJ.mol^{-1} sont respectivement obtenus pour les hybrides *IVA : 0,1Ti*, *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti* (il faut cependant reconnaître que les facteurs de corrélation sont faibles). Lorsque le taux d'oxopolymère de titane et donc le taux de réticulation augmente, une diminution de cette énergie d'activation est observée. À titre de comparaison, l'exemple décrit dans le **Chapitre 1** à partir d'une résine époxy en présence de liaisons dynamiques disulfures conduit à une énergie d'activation de 106 kJ.mol^{-1} .¹⁷

Quelle que soit la composition des matériaux, l'échange de liaisons à l'interface hybride semble alors suivre un mécanisme associatif,¹⁵ rendu possible par la présence de groupements acétates libres. En effet, même pour le système le plus chargé en oxo-polymère de titane (*IVA : 2,2Ti*), il y a toujours des fonctions acétates non engagées dans la réticulation. Les analyses infrarouges et thermogravimétriques ont en effet montré qu'il restait des **fonctions acétates libres**, probablement dues à l'encombrement stérique de la composante inorganique. La présence, même très faible, de ces fonctions pouvant être impliquées dans le phénomène d'échange de liaisons par transestérification, combinée à une rigidité plus importante du matériau, pourrait expliquer pourquoi un très faible phénomène de fluage apparaît à plus haute température pour cette composition en comparaison à celle en défaut de titane par rapport aux fonctions réactives. La faible chute de viscosité au-delà de la température de fusion de l'EVA et au-delà de la température d'activation liée à un nombre constant de points de réticulation à tout instant permet alors d'expliquer la stabilité dimensionnelle des échantillons.

À l'issue de ces tests, il est possible de conclure qu'à partir d'une température d'activation, qui varie en fonction de la composition des hybrides, et par voie de conséquence des matériaux de rigidité différente, un phénomène d'échange dynamique est observé. Cette dynamique peut être reliée au **caractère iono-covalent** des **liaisons polymère-O-Ti** dans le cas des nanocomposites à base titane. Alors que cette température d'activation d'échange est remarquée respectivement à **130 °C** et **200 °C** pour les systèmes *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*, celle-ci est observée à partir de **80 °C** pour le système *IVA : 0,1Ti*. Cette température étant inférieure à la température de programmation de 100 °C lors des cycles de mémoire de forme, le phénomène d'échange de liaisons se produit pendant la programmation de la forme temporaire. La température d'activation pour ce système n'est donc pas suffisamment élevée pour ne pas altérer le phénomène de mémoire de forme.

3.2. Vers une mémorisation d'une nouvelle forme permanente

Comme nous l'avons mis en évidence précédemment, le matériau *IVA : 0,1Ti* possède l'aptitude de se réorganiser à partir de 80 °C, ne montrant ainsi pas de propriétés de mémoire de forme lorsque la programmation de sa forme temporaire se déroule à 100 °C. Nous avons également observé à l'issue des tests de fluage qu'un phénomène de fluage se produisait à partir de 130 °C pour l'hybride *IVA : 0,44Ti* et 200 °C pour l'hybride *IVA : 2,2Ti*.

Ainsi, c'est naturellement que nous nous sommes posés la question : *est-il possible de modifier la forme permanente des matériaux hybrides, et cela quelle que soit leur composition, et d'observer un effet mémoire de forme à partir de cette nouvelle forme ?*

Pour répondre à cela, le matériau **IVA : 0,44Ti** a été déformé lors d'un essai de traction, puis la contrainte est maintenue pendant 2h à une température de 200 °C (afin d'accélérer la cinétique d'échange). Le matériau a ensuite été chauffé à 100 °C pendant 1h30 sans contrainte. Il s'avère que le matériau ne recouvre pas sa forme initiale. Une nouvelle forme permanente, **notée forme permanente 2**, est donc obtenue par réorganisation du réseau par échange de liaisons à l'interface organique – inorganique (**Figure IV- 36**). À partir de cette nouvelle forme, le matériau est déformé à 100 °C (température inférieure à la température d'activation mais supérieure à la fusion de l'EVA) sous l'application d'une contrainte. Lors du chauffage sans contrainte à 100 °C pendant 5 minutes, un **retour** à la **forme permanente 2** est observé mettant en évidence l'effet mémoire.

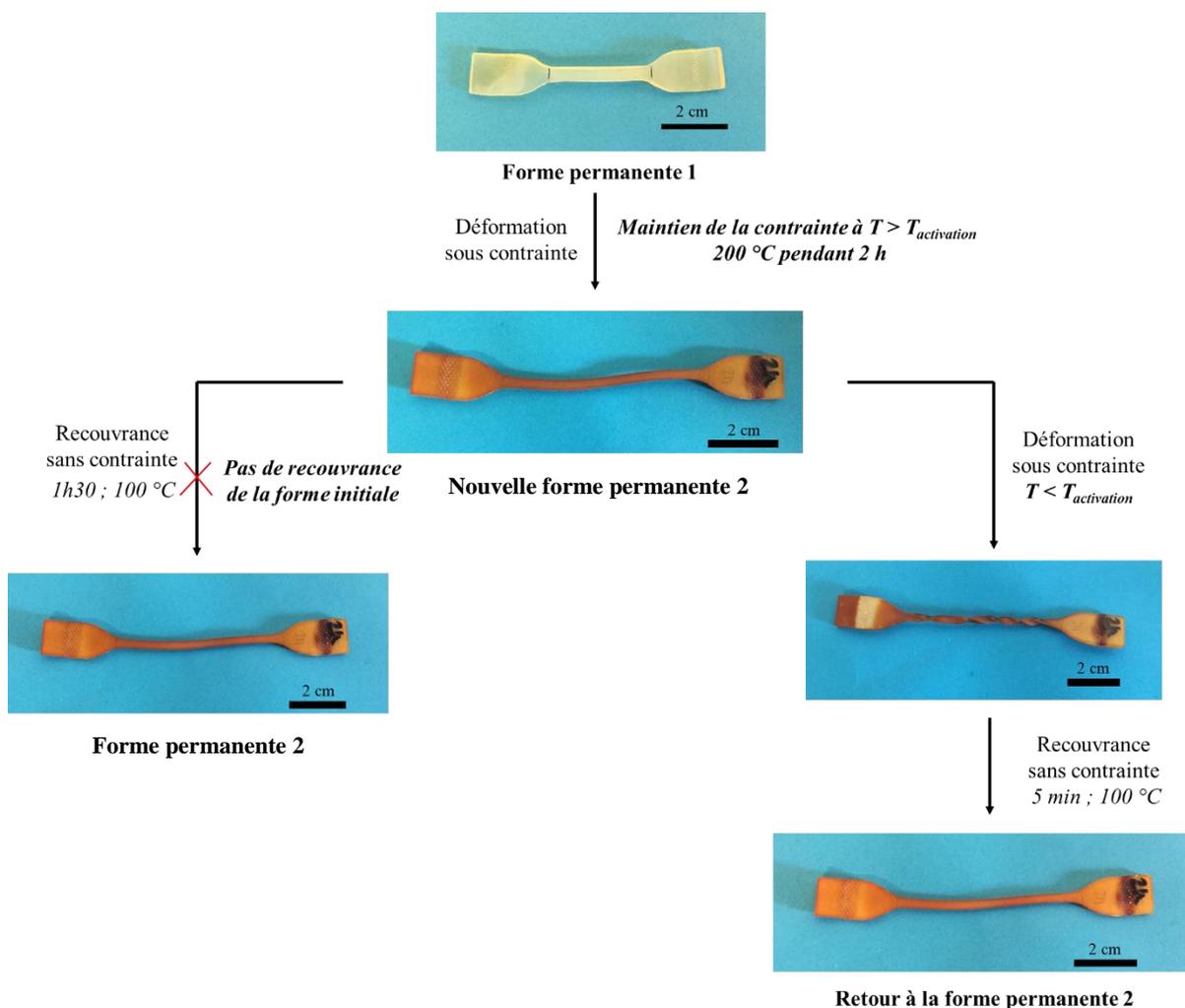


Figure IV- 36. Changement de la forme permanente via une réorganisation topologique du réseau – phénomène de mémoire de forme

Ainsi pour cette composition, les phénomènes de mémoire de forme et de réorganisation se produisent à des températures distinctes. La combinaison de ces deux effets au sein d'un même matériau permet d'obtenir une nouvelle forme permanente qui peut offrir des propriétés de mémoire de forme. Un **polymère nanocomposite thermo-adaptable** est donc obtenu.

La même expérience est réalisée pour le matériau témoin *EVA-DCP* et contrairement à l'hybride, le témoin retrouve toujours sa forme initiale et aucune réorganisation ne s'est donc produite (**Figure IV- 37**).

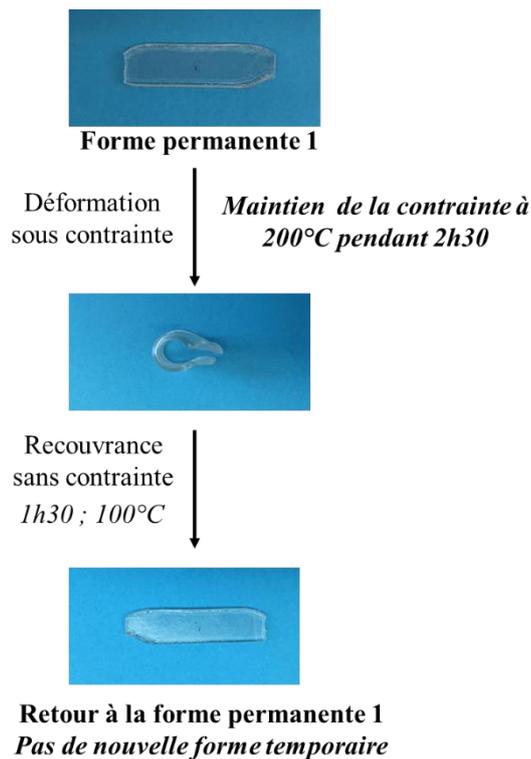


Figure IV- 37. Test de changement de forme sur le matériau témoin

Les paramètres **temps, température et contrainte appliquée**, sont essentiels à déterminer afin de quantifier strictement ce phénomène dynamique par des mesures de relaxation de contrainte. Dans une première approche, l'évolution du taux de recouvrance de la forme permanente initiale (forme permanente 1) en fonction du temps de maintien d'une contrainte à 200 °C a été établie pour les systèmes *EVA-DCP, IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti*. Pour cela, les matériaux subissent une déformation de 100 % à 200 °C et l'évolution du taux de recouvrance en fonction du temps de maintien de la contrainte est mesurée (**Figure IV- 38**).

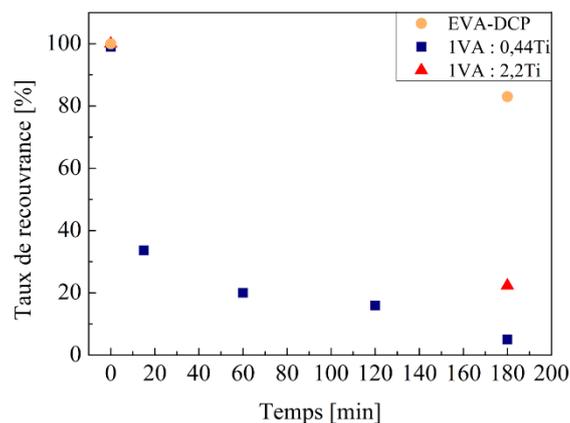


Figure IV- 38. Evolution du taux de recouvrance en fonction du temps de maintien de la contrainte à 200 °C

Alors que le matériau témoin **EVA-DCP** conserve une recouvrance de 85 % (cette diminution est peut-être attribuée à une relaxation lente des contraintes),¹⁷ les matériaux hybrides en présence de liaisons dynamiques **IVA : 2,2Ti** montrent une diminution de 80 % de la recouvrance et l'hybride **IVA : 0,44Ti** expose une recouvrance presque nulle de la forme initiale au bout de 180 minutes.

3. 3. Tests de recyclabilité et de réparation

Pour déterminer si la présence de liaisons dynamiques au sein des matériaux hybrides (en présence d'oxo-polymère de titane) permet d'obtenir des propriétés supplémentaires telles que des propriétés de recyclabilité ou de réparation thermo-stimulée, des tests qualitatifs et quantitatifs sont réalisés.

♦ *Matériau hybride IVA : 0,1Ti*

D'une part, lors de l'expérience de recyclabilité, le matériau hybride **IVA : 0,1Ti** est découpé en morceaux puis placé dans un moule (de dimensions de 9 cm x 14 cm x 0,2 cm) puis chauffé à 130 °C à 100 bar de pression pendant 15 minutes. Après ce traitement, un matériau homogène est obtenu (**Figure IV- 39**).



Figure IV- 39. Recyclabilité de l'hybride IVA : 0,1Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de morceaux découpés

D'autre part, lors de l'expérience de réparation, le matériau est fissuré (**Figure IV- 40 – a**) puis chauffé à 130 °C à 100 bar de pression pendant 15 minutes. Après ce traitement, un matériau réparé dans lequel des éprouvettes sont découpées est obtenu (**Figure IV- 40 – b, c**). Un trait au marqueur est effectué à l'endroit de la fissure afin de s'assurer que l'éprouvette ne se rompt pas à l'endroit de la fissure lors des tests de traction.

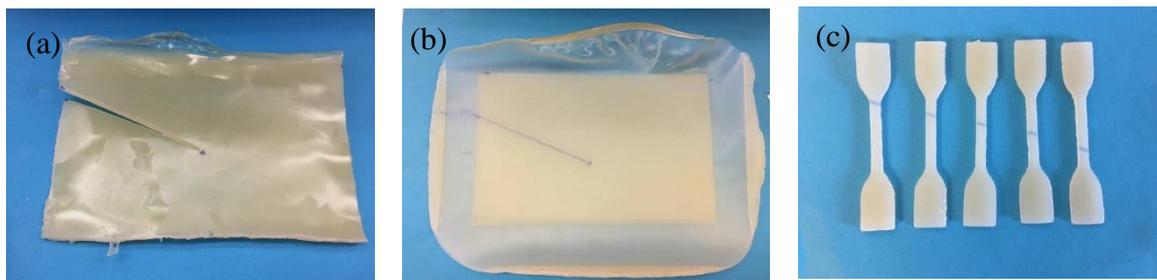


Figure IV- 40. Test de réparation stimulée de l'hybride IVA : 0,1Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de morceaux découpés

L'Équation 4. 9 permet de quantifier l'efficacité de réparation du matériau η , c'est-à-dire sa capacité à recouvrer ses grandeurs mécaniques initiales après un test de recyclabilité ou de réparation thermo-stimulée.

$$\eta = \frac{\text{Valeur mécanique du matériau réparé}}{\text{Valeur mécanique du matériau initial}} \times 100 \quad (4. 9)$$

Afin de déterminer les efficacités de réparation, des tests en traction uniaxiale sont réalisés sur les échantillons recyclés et réparés (**Figure IV- 41**). Il est nécessaire de préciser que la rupture de l'éprouvette ne se produit pas à l'endroit de la fissure. Les valeurs de modules élastique, de déformation et de contrainte à rupture obtenues pour les matériaux recyclés et réparés sont toutes légèrement supérieures à celles du matériau brut, montrant ainsi des efficacités qui atteignent 100 % (**Figure IV- 42**). Une réparation et une recyclabilité n'altèrent donc pas les propriétés mécaniques du nanocomposite.

Il serait néanmoins intéressant d'étudier l'influence de plusieurs cycles de réparation ou de recyclage sur ces propriétés.

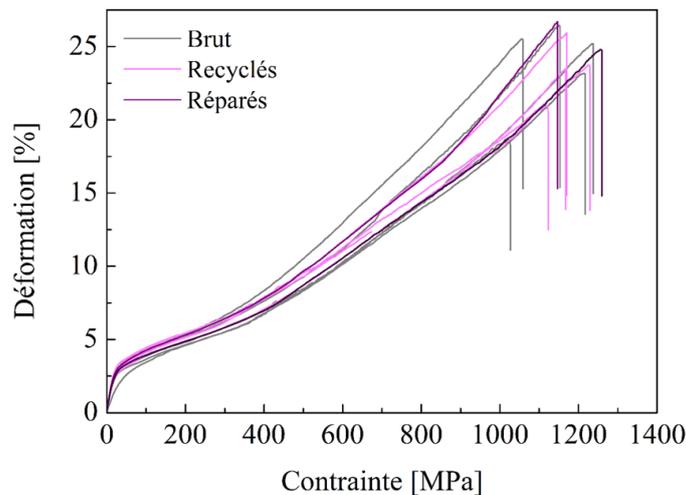


Figure IV- 41. Comparaison des courbes contrainte – déformation de l'hybride *IVA : 0,1Ti* recyclés et réparés par rapport au matériau brut

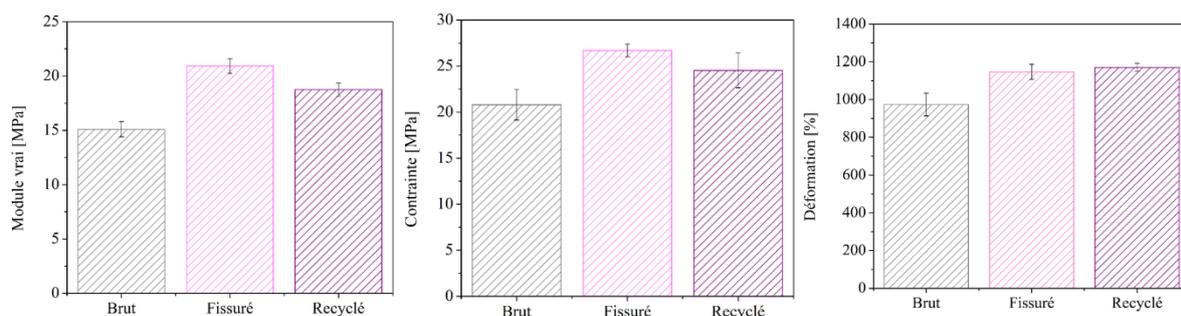


Figure IV- 42. Comparaison du module vrai, de la contrainte et de la déformation à rupture des matériaux réparés et recyclés par rapport au matériau brut

♦ **Matériau hybride IVA : 0,44Ti**

A l'issue du test de recyclabilité, le matériau *IVA : 0,44Ti* montre encore des « cicatrices » pour les mêmes conditions de température, de temps et de pression (placés dans un moule de 4 cm x 4 cm x 0,2 cm) (**Figure IV- 43 – a**). Afin d'augmenter la surface de contact, les morceaux sont cryo-broyés puis chauffés sous presse à compression selon les mêmes conditions. Les observations à l'œil nu et au MEB montre qu'un matériau homogène est obtenu (**Figure IV- 43– b**).

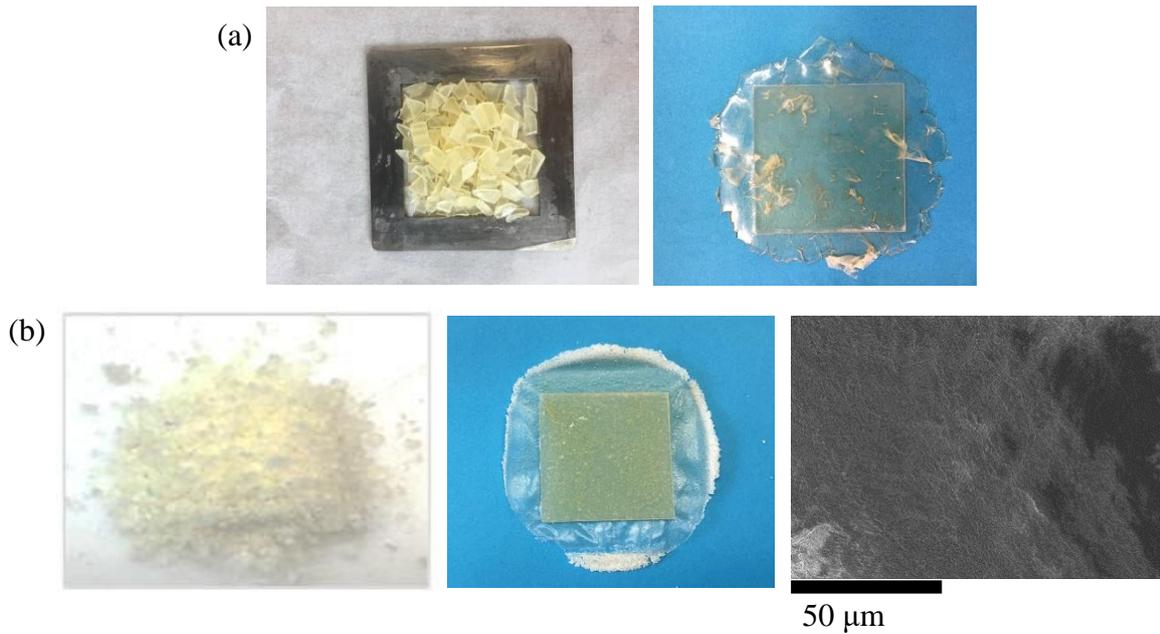


Figure IV- 43. Recyclabilité de l'hybride IVA : 0,44Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes (a) à partir de morceaux découpés (b) à partir de poudre

Des tests qualitatifs de réparation ont de plus été effectués. L'évolution de la fissure réalisée à l'aide d'un scalpel a été observée au MEB. Après 5 jours à 130 °C dans une étuve sous pression, le matériau montre une réparation presque complète de la fissure (**Figure IV- 44**).

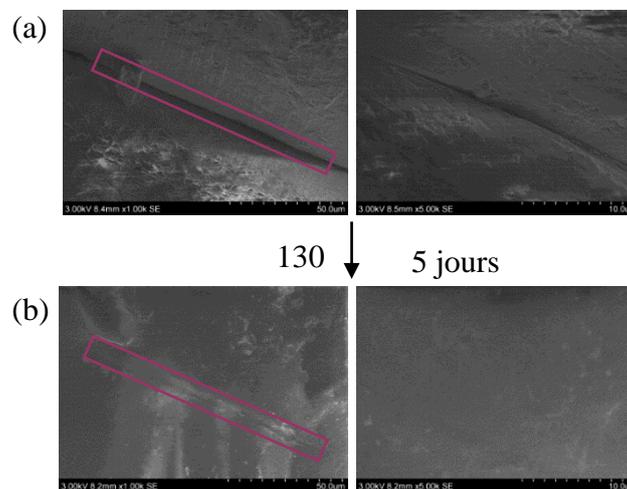


Figure IV- 44. Clichés de la fissure (a) avant réparation (b) après 5 jours à 130 °C

♦ **Hybride IVA : 2,2Ti**

Pour les matériaux IVA : 2,2Ti, les expériences de recyclabilité ont été effectuées à partir de poudre dans les mêmes conditions que pour les autres hybrides. Aucune recyclabilité n'est observée, le matériau reste à l'état de poudre (**Figure IV- 45**).



Figure IV- 45. *Recyclabilité de l'hybride IVA : 2,2Ti sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de poudres*

D'après les tests de fluage, le matériau à 130 °C se trouve en dessous de sa température d'activation d'échanges de liaisons. Il n'est donc pas surprenant qu'aucun phénomène de recyclabilité ne se produise, ce qui confirme la température d'activation à partir de laquelle le caractère dynamique est observé. Les mêmes tests mériteraient d'être effectués à 200 °C dans des conditions de temps et de pression adaptées.

Ainsi, tout comme les polymères thermo-adaptables à mémoire de forme déjà décrits dans la littérature,^{14,16-19} ces nanocomposites présentent des propriétés de thermoformage, de recyclabilité et de réparation thermo-stimulée, moyennant des conditions de temps, de température et de contrainte adaptées en fonction de la composition des nanocomposites.

♦ **Hybride IVA : 0,5Si**

Les premiers tests qualitatifs pour le nanocomposite à base d'oxo-polymère de silicium, dans des conditions de recyclabilité strictement similaires à celles réalisées pour les nanocomposites à base d'oxo-polymère de titane, montrent une mauvaise recyclabilité (**Figure IV- 46**). Malgré la présence du catalyseur DBTO pour catalyser les réactions de transestérification, aucun phénomène d'échange de liaisons à l'interface hybride n'a pu être mis en évidence dans les conditions de **temps**, de **contrainte** et de **température** étudiées.



Figure IV- 46. *Recyclabilité de l'hybride IVA : 0,5Si sous presse à compression à 130 °C à 100 bar pendant 15 minutes à partir de poudres*

CONCLUSION

Tous les nanocomposites élaborés remplissent les conditions nécessaires pour montrer un effet mémoire, à savoir la présence de nœuds de réticulation chimique et de domaines d'échanges cristallins. Effectivement, quelles que soient la composition et la nature chimique de la composante inorganique des matériaux hybrides, ils montrent tous un effet mémoire.

Tout comme le matériau témoin *EVA-DCP*, les nanocomposites *IVA : 0,5Si* et *IVA : 0,44Ti* montrent de très bons taux de fixité et de recouvrance proches de 100 %, quelle que soit la température de déformation. Le nanocomposite *IVA : 2,2Ti* est également capable de fixer une nouvelle forme temporaire et de recouvrer sa forme initiale. Cependant, lors d'une déformation au-dessus de sa température de fusion, le plus faible nombre de domaines d'échanges impliqués dans la fixation d'une nouvelle forme résulte en une légère diminution du taux de fixité, proche de 92 %. Pour tous les systèmes, la fixation et la recouvrance demeurent constantes au fil des cycles, si l'on considère le premier cycle de mémoire de forme comme « un traitement thermique » effectué pour effacer le passé thermique du matériau. Même si aucun phénomène de fatigue n'est remarqué pour 5 cycles de « déformation – recouvrance », la simulation de ces essais sur de nombreux cycles serait nécessaire pour exclure tout phénomène de fatigue.

L'apport d'une composante inorganique de type oxo-polymère de titane permet aux matériaux de conserver une meilleure **stabilité** et **intégrité dimensionnelle**, par rapport aux matériaux en présence d'oxo-polymère de silicium et purement organique. En plus d'apporter un renfort considérable, comme il l'a été montré dans le *Chapitre 3*, la présence du polydibutyltitanate contribue à une conservation des propriétés mécaniques après 5 cycles de mémoire de forme, contrairement au matériau témoin qui voit ces dernières altérées par les sollicitations successives.

Dans une première approche, le nanocomposite *IVA : 0,1Ti* ne semblait pas conduire à l'effet mémoire attendu, alors que les tests qualitatifs montraient le contraire. Afin de valider l'hypothèse qu'une réorganisation topologique du réseau (responsable d'une absence de recouvrance de la forme initiale) se produisait lorsque l'hybride *IVA : 0,1Ti* subissait une déformation à 100 °C, des tests de fluage ont été réalisés. À l'issue de ces expériences, la mise en évidence d'un phénomène dynamique d'échange de liaisons au sein du matériau a été

démontrée. À partir d'une température appelée température d'activation, du fait du caractère iono-covalent de la liaison **polymère-O-Ti**, la réorganisation topologique du réseau se produit à une température inférieure à la température de programmation.

L'hypothèse d'une réorganisation topologique des réseaux hybrides pour toutes les compositions a été validée. Pour un taux de composante inorganique croissant (soit un taux de réticulation croissant et conjointement une rigidité plus importante), chaque système étudié montre sa capacité à fluer au-delà d'une température d'activation qui augmente. Ces résultats mettent en exergue l'importance des conditions de programmation pour atteindre la propriété, à savoir le **temps**, la **température** et la **contrainte appliquée**.

Une réorganisation du réseau a pour principale conséquence l'obtention de matériaux **thermo-adaptables**. Ainsi, de par le caractère dynamique des liaisons à l'interface hybride, il est possible de moduler les propriétés de mémoire de forme en ajustant les conditions de programmation (le temps, la température et la contrainte appliquée). Moyennant de laisser les contraintes se relaxer au-delà de la température d'activation, le matériau est capable d'adopter une nouvelle forme permanente. Cette dernière conserve la propriété de mémoire de forme.

La capacité qu'ont les liaisons à l'interface hybride de s'échanger à partir d'une température d'activation, probablement en suivant un mécanisme associatif permettant de maintenir à tout instant un nombre de nœuds de réticulation constant associé à une faible chute de viscosité sur une large gamme de température, conduit à des propriétés supplémentaires de thermoformage, de recyclabilité et de réparation thermo-stimulée. Des **nanocomposites thermo-adaptables multifonctionnels** sont ainsi obtenus.

Les premiers tests qualitatifs sur le nanocomposite en présence d'oxo-polymère de silicium ont montré que ce dernier ne semble pas montrer de propriétés dynamiques malgré la présence du catalyseur de transestérification au sein de l'échantillon. Afin de pouvoir affirmer que c'est la nature **iono-covalente** de l'interface hybride qui mène à de telles propriétés, des analyses complémentaires dans des conditions de temps, de contrainte et de température sont nécessaires pour ce système.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Li, F.; Zhu, W. E. I.; Zhang, X.; Zhao, C.; Xu, M. A. O. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1063–1070.
- (2) Qian, C.; Dong, Y.; Zhu, Y.; Fu, Y. *Smart Mater. Struct.* **2016**, *25*, 1–8.
- (3) Zhang, Z. X.; Liao, F.; He, Z. Z.; Yang, J. H.; Huang, T.; Zhang, N.; Wang, Y.; Gao, X. L. *Smart Mater. Struct.* **2015**, *24*, 1–13.
- (4) Kratz, K.; Madbouly, S. a.; Wagermaier, W.; Lendlein, A. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4058–4062.
- (5) Nöchel, U.; Kumar, U. N.; Wang, K.; Kratz, K.; Behl, M.; Lendlein, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2446–2456.
- (6) Li, J.; Rodgers, W. R.; Xie, T. *Polymer* **2011**, *52*, 5320–5325.
- (7) Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A. *PNAS* **2006**, *103*, 3540–3545.
- (8) Liu, C.; Qin, H.; Mather, P. T. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1543–1558.
- (9) Lendlein, A.; Behl, M.; Heuchel, M.; Kratz, L.; Madbouly, S. A.; Neffe, A. T.; Wagermaier, W.; Wischke, C.; Yakacki, C. M.; Zoztmann, J. *Shape-memory polymers*; 2006.
- (10) Lendlein, A.; Kelch, S. *Angew. Chemie* **2002**, *41*, 2034–2057.
- (11) Dolog, R.; Weiss, R. A. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7845–7852.
- (12) Halar, J. L.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L. *Mécanique des matériaux*, Belin.; 2008.
- (13) Zhao, Q.; Zou, W.; Luo, Y.; Xie, T. *Sci. Adv.* **2016**, *2*, 1–7.
- (14) Zheng, N.; Fang, Z.; Zou, W.; Zhao, Q.; Xie, T. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 11421–11425.
- (15) Denissen, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 30–38.
- (16) Fang, Z.; Zheng, N.; Zhao, Q.; Xie, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 22077–22082.
- (17) Ma, Z.; Wang, Y.; Zhu, J.; Yu, J.; Hu, Z. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1790–1799.
- (18) Zhang, S.; Pan, L.; Xia, L.; Sun, Y.; Liu, X. *React. Funct. Polym.* **2017**, *121*, 8–14.
- (19) Liu, T.; Hao, C.; Wang, L.; Li, Y.; Liu, W.; Xin, J.; Zhang, J. *Macromolecules* **2017**, *50*, 8588–8597.

CONCLUSION GENERALE

Dans une société en perpétuelle quête d'innovation, la recherche doit constamment s'adapter aux demandes et aux contraintes pour concevoir les matériaux de demain. Alors que les matériaux polymères se font une place de plus en plus importante dans notre vie, du secteur automobile au secteur médical, en passant par celui du bâtiment, la créativité autour de matériaux polymères semble être sans limite. Toujours à la recherche de nouvelles fonctionnalités, de plus en plus de polymères dits « intelligents », capables de s'adapter à leur environnement, sont étudiés. Le recours aux polymères nanocomposites a montré qu'en plus de conduire des propriétés de renfort remarquables, ces derniers permettent l'obtention de matériaux multifonctionnels.

L'objectif de ce travail de thèse s'inscrit dans une thématique d'élaboration de nanocomposites à mémoire de forme thermo-stimulés multifonctionnels issus de la réticulation d'un polymère, le poly(éthylène – acétate de vinyle), avec une composante inorganique à base d'oxo-polymère de silicium ou de titane. Parmi les différentes stratégies recensées dans la littérature pour obtenir l'effet mémoire à partir de polymères semi-cristallins, deux conditions sont requises. D'une part, une conservation du caractère semi-cristallin du polymère est primordiale. Les domaines cristallins constituent les domaines d'échanges impliqués lors de la fixation d'une nouvelle forme temporaire qui doit être stable dans le temps. Sans un taux de cristallinité suffisamment important, une mauvaise « mémorisation » peut être remarquée. D'autre part, la présence de nœuds de réticulation chimique doit permettre au matériau de stabiliser la forme temporaire et revenir efficacement à la forme initiale.

Pour élaborer ces polymères nanocomposites, un choix stratégique du copolymère est nécessaire. En effet, la cristallinité de l'EVA est directement influencée par la quantité d'acétate de vinyle dans le copolymère. Plus cette quantité est importante dans le copolymère, moins il sera cristallin. C'est donc à partir d'un EVA avec 24 % en masse d'acétate de vinyle (contre 18 % à 28 % dans la littérature) que les matériaux hybrides ont été préparés. Les composantes inorganiques ont été choisies de façon à obtenir une interface hybride qui se différencie par la force des liaisons polymère – oxyde. Ces dernières sont des oxo-oligomères $[MO(OR)_2]_m$ (M= Si ou Ti), ce qui leur confère une réactivité et une volatilité moindres par rapport aux alcoxydes conventionnels $M(OR)_4$,

mais qui permet également de s'affranchir d'une étape de condensation *in situ* au sein de la matrice organique. Les réactions mises en jeu afin de réticuler l'EVA par la composante inorganique sont des réactions de transestérification entre les fonctions acétates de l'EVA et les groupements alcoxy -OR des oxo-oligomères.

Sur la base de travaux tirés de la littérature, la première composante inorganique choisie pour l'élaboration du premier système hybride étudié est le polydiéthoxysiloxane, $[\text{SiO}(\text{OEt})_2]_m$. Du fait de la faible réactivité du silicium, la réaction de transestérification est réalisée en présence d'un catalyseur d'étain. Cette synthèse est effectuée en deux étapes en voie polymère fondu. La première étape consiste à mélanger les réactifs au sein d'un mélangeur interne, puis la seconde étape consiste à réticuler l'EVA sous presse chauffante à compression. Cette synthèse pourrait également être réalisée à partir d'un procédé d'extrusion réactive. Une seule composition en défaut de silicium par rapport aux fonctions acétate (***IVA : 0,5Si***) a été synthétisée.

Le second choix de la composante inorganique s'est porté sur le polydibutyltitanate, $[\text{TiO}(\text{OBu})_2]_m$. Cependant, seul ou bien au sein du polymère, la caractérisation de l'oxo-polymère de titane demeure difficile. En effet, à l'inverse du silicium, il n'existe pas de sonde RMN exploitable. De plus, que ce soit par RMN ^1H , RMN ^{13}C ou par infrarouge, les pics et les bandes caractéristiques sont souvent confondus avec ceux du polymère. Néanmoins, les analyses spectroscopiques mettent clairement en évidence une réaction immédiate lors de la mise en contact de l'EVA et du PbTi sans ajout supplémentaire de catalyseur, grâce au caractère acide de Lewis du titane, qui catalyse lui-même la réaction de transestérification. Dans ce cas, l'élaboration des nanocomposites a été effectuée en voie solvant. L'approche pourrait être également transposée à l'extrusion réactive. Deux compositions en défaut de titane par rapport aux fonctions acétate (***IVA : 0,1Ti*** et ***IVA : 0,44Ti***) et une composition en excès (***IVA : 2,2Ti***) ont été réalisées. Les synthèses en voie solvant étant réalisées à 60 °C (température relativement faible), les traitements thermiques sont indispensables afin de s'affranchir du solvant de synthèse et des produits d'élimination résiduels, mais aussi pour maximiser les degrés d'avancement des réactions de transestérification qui n'évoluent plus. Les propriétés de tous les matériaux hybrides synthétisés ont été comparées à un polymère témoin EVA réticulé en présence de peroxydes de dicumyle, déjà connu dans la littérature pour montrer des propriétés de mémoire de forme.

Les caractérisations thermiques et structurales ont tout d'abord montré la conservation de domaines cristallins pour tous les nanocomposites. Bien qu'à un taux d'oxo-polymère de titane élevé, une diminution du taux de cristallinité a été remarquée : la réticulation n'a pas complètement perturbé la cristallisation des chaînes. Le processus de réticulation par une composante inorganique, quelle qu'elle soit (à base de silice ou de titane), conduit à un phénomène de ségrégation de phases entre les domaines riches en polyéthylène semi-cristallins et les domaines hybrides. Les analyses thermo-mécaniques ont par ailleurs permis de mettre en évidence que la force des liaisons à l'interface hybride organique – inorganique est suffisante pour assurer une réticulation efficace de l'EVA *via* la formation de liaisons **covalentes Si-O-Polymère** ou **iono-covalentes Ti-O-polymère**. A l'instar du matériau témoin *EVA-DCP*, les conditions requises pour observer l'effet mémoire ont donc été obtenues pour tous les nanocomposites.

Au travers des essais de traction, les propriétés mécaniques statiques des matériaux hybrides ont été étudiées. Alors que les courbes contrainte – déformation obtenues à température ambiante pour le système témoin et les systèmes en défaut de silicium ou de titane par rapport aux fonctions acétates montrent des comportements de type élastomère, celles du matériau en excès d'oxo-polymère de titane tendent vers un comportement plus rigide et fragile. Aussi, le système en présence d'oxo-polymère de silicium ne montre aucun renfort en termes de rigidité par rapport au matériau témoin, tandis qu'un renfort d'autant plus accru est obtenu lorsque le **taux « acétate : titane »** augmente. Un module de rigidité jusqu'à **3,8 fois** plus important est obtenu pour le matériau le plus riche en titane par rapport au matériau témoin. L'effet de charge est d'autant plus important lorsque les échantillons sont sollicités à hautes températures (100 °C), au-delà de la température de fusion de l'EVA. Un module jusqu'à **57 fois** plus important est obtenu pour le matériau le plus riche en titane par rapport au matériau témoin. À partir d'un EVA avec 40 % d'acétates de vinyle (*EVA 40 %*), un renfort encore plus important est obtenu pour un même taux « **acétate : titane** ». Un module 2,2 fois plus élevé que pour le même système à partir d'un *EVA 24 %* est obtenu. Cependant, au vu du très fort taux de fonctions acétates, très peu de domaines d'échanges sont impliqués dans l'effet mémoire. Du fait d'un renfort significatif, aussi bien à partir d'*EVA 24 %* ou d'*EVA 40 %*, il est légitime de penser que ces domaines hybrides forment des réseaux **bicontinus oxo-polymères de titane – polymères organiques** où l'interpénétration des deux réseaux est favorisée par les **liaisons iono-covalentes à l'interface hybride**. Une étude supplémentaire de variation de composition en oxo-oligomères de silicium par

rapport aux fonctions acétates serait nécessaire pour déterminer l'impact de cette composante inorganique sur les propriétés mécaniques. De plus, afin de quantifier les déformations résiduelles des nanocomposites, des analyses cycliques permettraient de compléter les caractérisations mécaniques de ces matériaux.

Les tests quantitatifs de mémoire de forme « déformation – recouvrance » sur le matériau témoin **EVA-DCP** comme sur les matériaux hybrides (aussi bien en présence de silice que de titane) montrent que tous les systèmes élaborés présentent des propriétés de mémoire de forme. Les hybrides à partir d'**EVA 40 %** sont comme attendu moins performants que ceux élaborés à partir de l'**EVA 24 %**. Comme le matériau témoin, les matériaux hybrides **IVA : 0,5Si**, **IVA : 0,44Ti** et **IVA : 2,2Ti** montrent de très bon taux de fixité et de recouvrance proches de 100 % dans les conditions de programmation étudiées. Le taux de recouvrance diminue légèrement pour le système le plus riche en titane du fait d'un nombre de domaines d'échanges plus faible que dans les autres systèmes. En plus de permettre l'obtention d'une forme non altérée après 5 cycles de mémoire de forme, l'apport de la composante inorganique oxo-polymère de titane permet de conserver une **intégrité presque totale** des propriétés mécaniques, contrairement au matériau témoin qui montre une réelle faiblesse mécanique après 5 cycles.

Alors que le système **IVA : 0,1Ti** possède également toutes les caractéristiques requises pour présenter un effet mémoire, aucune recouvrance n'est obtenue lorsque la déformation est réalisée dans les conditions de contrainte imposées pendant l'étape de programmation à 100 °C. Des tests de fluage ont alors permis de mettre en évidence le caractère dynamique des liaisons à l'interface hybride à partir d'une température d'activation de 80 °C. Cette dynamique d'échanges de liaisons est basée sur des mécanismes d'échanges associatifs *via* des réactions de transestérification entre des fonctions acétates libres avec des groupements **Ti - O - polymère** à l'**interface organique – inorganique**. Une des principales conséquences de cette dynamique résulte en un réarrangement topologique du réseau par un nombre de nœuds de réticulation constant à tout instant, conduisant à une grande stabilité dimensionnelle des matériaux. Ce réarrangement se produisant à une température inférieure à celle de la programmation de la forme temporaire, aucune recouvrance de la forme initiale n'est possible pour le nanocomposite **IVA : 0,1Ti** dans les conditions de contraintes appliquées. En effet, bien qu'il soit réticulé, le matériau a été thermoformé et une nouvelle forme permanente est obtenue.

Les matériaux *IVA : 0,44Ti* et *IVA : 2,2Ti* ont également montré une dynamique d'échanges de liaisons à l'interface hybride à des températures supérieures à celle appliquée lors des programmations. Le phénomène de thermoformage n'est donc pas concomitant avec l'effet mémoire et permet ainsi de conserver au sein d'un même nanocomposite les propriétés de mémoire de forme, tout en permettant l'obtention de propriétés supplémentaires. De nouveaux **matériaux thermo-adaptables et multifonctionnels** ont ainsi été élaborés. Concernant la propriété de mémoire de forme, en modulant la composition chimique des nanocomposites, le temps, la température de sollicitation et la contrainte appliquée, les matériaux peuvent présenter un effet mémoire « simple » forme. De plus, nous avons montré que cette dynamique au sein des nanocomposites permet d'atteindre des propriétés de thermoformage (changement de la forme permanente sans procédé de moulage), de recyclabilité et de réparation thermo-stimulée. Le système *IVA : 0,1Ti* montre une très bonne efficacité de réparation, avec une conservation des propriétés mécaniques (module élastique, contrainte et allongement à rupture). Cependant, l'efficacité de réparation n'a pas pu être quantifiée sur tous les nanocomposites. Une optimisation des conditions de **temps – pression – température** de réparation doit encore être effectuée afin de quantifier strictement les propriétés des matériaux, en fonction du taux de composante inorganique. Des mesures de relaxation de contrainte devraient également permettre de quantifier le phénomène de thermoformage. De plus, lorsque des réseaux tridimensionnels (élastomères ou thermodurcissables) présentent les propriétés des matériaux thermoplastiques, il est possible de les recycler. Alors que les matériaux (nano)-composites sont connus pour être difficilement recyclables, la multifonctionnalité de ces nanocomposites au travers des propriétés dynamiques pourrait ainsi offrir une alternative en s'inscrivant dans une démarche de développement durable puisqu'ils sont recyclables.

D'une part, l'approche développée dans le cadre de cette étude pourrait être étendue à d'autres matériaux d'intérêt, notamment des polymères couramment utilisés dans le secteur automobile tels que le polypropylène puisqu'il est plus rigide. D'autre part, en associant la polyvalence qu'offrent les matériaux polymères en termes de fonctionnalités (large possibilité de fonctions « pendantes ») à la versatilité qu'offre la chimie de coordination, des propriétés modulables sont en effet attendues en fonction de la nature interface organique – inorganique. En effet, en fonction des différentes forces de liaisons entre des ligands organiques monodentates ou

polydentates et un cation métallique, les conditions de thermoformage, de réparation et de recyclabilité doivent pouvoir être modifiées.

Enfin, depuis quelques années, l'impression 3D montre tous les atouts pour révolutionner les modes de production. Rapide et offrant une liberté de conception, cette technique ne nécessite pas de moule pour obtenir des pièces finies. Aussi, l'impression 3D pourrait se révéler prometteuse pour l'élaboration de ces nouveaux nanocomposites afin d'atteindre des **matériaux 4D**. En effet, les chercheurs du MIT se sont intéressés aux matériaux « intelligents », tels que les matériaux à mémoire de forme, capables d'évoluer et de s'adapter à leur environnement **avec le temps**.

Annexes

Annexe I : Fiches techniques EVA-24%

EVATANE[®] 24-03

Ethylene – Vinyl Acetate (VA) copolymer with high VA content

DESCRIPTION

EVATANE[®] 24-03 is a random copolymer of Ethylene and Vinyl Acetate made by high-pressure radical polymerization process.

TYPICAL PROPERTIES

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Vinyl Acetate content	23-25	% Wt	FTIR (Internal Method)
Melt Index (190°C / 2.16 kg)	2.5-3.5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Density (23°C)	0.94	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	80	°C	ISO 11357-3
Vicat softening point (10N)	46	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Ring & Ball temperature	183	°C	ASTM E28 / NF EN 1238
Elongation at break	600-900	%	ISO 527 / ASTM D638
Tensile strength at break	27	MPa	ISO 527 / ASTM D638
Hardness Shore A	83	-	ISO 868 / ASTM D2240

APPLICATIONS

The high Vinyl Acetate content of EVATANE[®] 24-03 brings softness, flexibility and polarity. EVATANE[®] 24-03 delivers high cohesive strength with most fillers and can be used to produce masterbatches or HFFR compounds, and can be used as an additive for bitumen modification. EVATANE[®] 24-03 is also suitable for film (cast or blown) extrusion, and exhibits good adhesion onto PE, PS and polyesters.

For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

EVATANE[®]
BY ARKEMA

EVATANE® 24-03

PROCESSING

EVATANE® 24-03 can be processed on most conventional equipments used for thermoplastics. It is recommended to avoid melt temperatures above 230°C and to purge the equipment after a run is completed.

STORAGE, HANDLING AND SAFETY

EVATANE® 24-03 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the EVATANE® 24-03 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site evatane.com.

SHELF LIFE

Two years from the date of delivery, in unopened packaging. For any use above this limit, please refer to our technical services.

April 2014

The products described in the brochure are not Medical grades designated for Medical Device applications. Arkema has implemented an internal Medical Policy regarding the use of Arkema products in Medical Devices applications that are in contact with the body or circulating bodily fluids. Arkema has designated Medical grades to be used for such Medical Device applications. Products that have not been designated as Medical grades are not authorized by Arkema for use in Medical Device applications that are in contact with the body or circulating bodily fluids. In addition, except for limited cases as determined by the Medical Device Policy, Arkema strictly prohibits the use of any Arkema products in Medical Device applications that are implanted in the body or in contact with bodily fluids or tissues for greater than 30 days.

For any use of Arkema's product in Medical Device applications, please contact Arkema's sales network.

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, ARKEMA expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. The user should thoroughly test any application before commercialization. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

See MSDS for Health & Safety Considerations

Arkema Functional Polyolefins
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex - France
arkema.com - evatane.com

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

ARKEMA Société anonyme au capital de 614 027 940 euros - 446 074 085 RCS Nanterre

Annexe II : Fiches techniques EVA-40%

EVATANE[®] 42-60

Ethylene – Vinyl Acetate (VA) copolymer with high VA content

DESCRIPTION

EVATANE[®] 42-60 is a random copolymer of Ethylene and Vinyl Acetate made by high-pressure radical polymerization process.

TYPICAL PROPERTIES

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Vinyl Acetate content	>41	% Wt	FTIR (Internal Method)
Melt Index (190°C / 2.16 kg)	65-85	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Density (23°C)	0.96	g/cm ³	ISO 1183
Melting point	48	°C	ISO 11357-3
Vicat softening point (10N)	<40	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Ring & Ball temperature	95	°C	ASTM E28 / NF EN 1238
Elongation at break	900-1100	%	ISO 527 / ASTM D638
Tensile strength at break	5	MPa	ISO 527 / ASTM D638
Hardness Shore A	42	-	ISO 868 / ASTM D2240

APPLICATIONS

The high Vinyl Acetate content of EVATANE[®] 42-60 brings softness, flexibility, polarity and high solubility. EVATANE[®] 42-60 can be readily dissolved into various solvents and be used in inks or solvent-base adhesives formulations.

For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

EVATANE[®]
BY ARKEMA

EVATANE® 42-60

PROCESSING

EVATANE® 42-60 can be processed on most conventional equipments used for thermoplastics. It is recommended to avoid melt temperatures above 230°C and to purge the equipment after a run is completed. EVATANE® 42-60 is soluble in aromatic solvents as toluene up to 35%, benzene up to 25% at room temperature. It is partially soluble up to 15% in MEK, MIBK and DIBK, and insoluble in alcohols.

STORAGE, HANDLING AND SAFETY

EVATANE® 42-60 should be stored in standard conditions and protected from UV-light. Improper storage conditions may cause degradation and could have consequences on physical properties of the product. Due to its physical properties (Vicat temperature <40°C), it may be possible that the product shows some caking. This is particularly true during summer time.

Safety data sheet as well as information on handling and storage of the EVATANE® 42-60 is available upon request to your ARKEMA representative or on the web site evatane.com.

SHELF LIFE

Two years from the date of delivery, in unopened packaging. For any use above this limit, please refer to our technical services.

Août 2014

The products described in the brochure are not Medical grades designated for Medical Device applications. Arkema has implemented an internal Medical Policy regarding the use of Arkema products in Medical Devices applications that are in contact with the body or circulating bodily fluids. Arkema has designated Medical grades to be used for such Medical Device applications. Products that have not been designated as Medical grades are not authorized by Arkema for use in Medical Device applications that are in contact with the body or circulating bodily fluids. In addition, except for limited cases as determined by the Medical Device Policy, Arkema strictly prohibits the use of any Arkema products in Medical Device applications that are implanted in the body or in contact with bodily fluids or tissues for greater than 30 days.

For any use of Arkema's product in Medical Device applications, please contact Arkema's sales network.

The statements, technical information and recommendations contained herein are believed to be accurate as of the date hereof. Since the conditions and methods of use of the product and of the information referred to herein are beyond our control, ARKEMA expressly disclaims any and all liability as to any results obtained or arising from any use of the product or reliance on such information; NO WARRANTY OF FITNESS FOR ANY PARTICULAR PURPOSE, WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR ANY OTHER WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, IS MADE CONCERNING THE GOODS DESCRIBED OR THE INFORMATION PROVIDED HEREIN. The information provided herein relates only to the specific product designated and may not be applicable when such product is used in combination with other materials or in any process. The user should thoroughly test any application before commercialization. Nothing contained herein constitutes a license to practice under any patent and it should not be construed as an inducement to infringe any patent and the user is advised to take appropriate steps to be sure that any proposed use of the product will not result in patent infringement.

See MSDS for Health & Safety Considerations

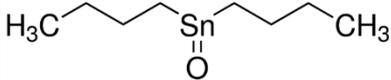
Arkema Functional Polyolefins
420, rue d'Estienne d'Orves
92705 Colombes Cedex - France
arkema.com - evatane.com

ARKEMA
INNOVATIVE CHEMISTRY

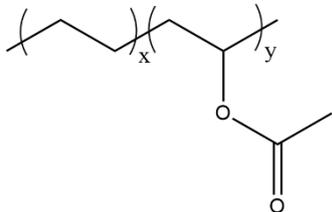
ARKEMA, Société anonyme au capital de 614 937 340 euros - 46 074 685 RCS Nanterre

Annexe III : liste des produits

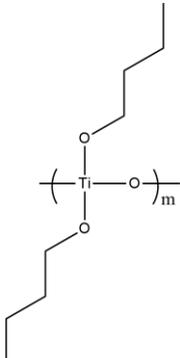
◆ Oxyde de dibutyle étain

	Numéro CAS	818-08-6
	Masse molaire	248,92
	Fournisseur	Sigma Aldrich

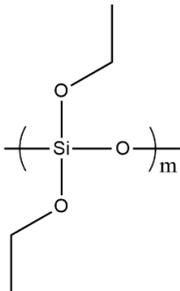
◆ Poly(éthylène-acétate de vinyle)

	Numéro CAS	24937-78-9
	Masse molaire	/
	Fournisseur	Arkema

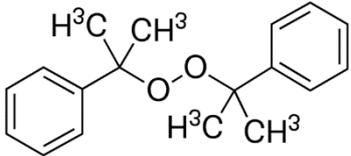
◆ Polydibutyltitanate

	Numéro CAS	9022-96-2
	Masse molaire	210,1 g.mol ⁻¹
	%wt Ti	22 – 23%
	Fournisseur	Gelest

◆ Polydiéthoxysiloxane

	Numéro CAS	68412-37-3
	Masse molaire	134,20
	%wt Si	20,5 – 21,5%
	Fournisseur	Gelest

◆ Peroxyde de dicumyle

	Numéro CAS	80-43-3
	Masse molaire	270,37
	Fournisseur	Sigma Aldrich

◆ Solvants

Nom	Formule	Fournisseur	Numéro CAS
Toluène	$C_6H_5CH_3$	VWR Chemicals	108-88-3
Chloroforme deutéré ($CDCl_3$)	$CDCl_3$	Eurisotop	865-49-6
Toluène deutéré	C_7D_7	Eurisotop	2037-26-5

Annexe IV : Appareillages

1. Mise en forme

Les synthèses à l'état fondu ont été réalisées en mélangeur interne sur une Rhéoscam Scamex. L'ensemble de l'acier utilisé dans le mélangeur est traité par nitruration.

2. Caractérisations structurales

◆ Infrarouge

Les caractérisations par infrarouge ont été menées en transmission sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 400. Les spectres sont enregistrés entre 4 000 et 550 cm^{-1} avec 4 scans par spectre et une résolution de 4 cm^{-1} .

◆ RMN

Les spectres RMN sont obtenus via des acquisitions à température ambiante sur un spectromètre Brüker Avance^{III} 300. La fréquence concernant le proton ^1H est de 300,13 MHz et de 75,47 MHz pour le carbone ^{13}C .

Les expériences RMN liquide ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre AVANCE III 300 à une fréquence de 59,62 MHz pour le silicium ^{29}Si avec une sonde Bruker BBFO de 5 mm équipé d'un gradient Z avec NS (nombre de scan) = 8 et RD (temps de répétition des impulsions) = 4s.

Pour le spectre ^{17}O du polydibutyltitanate, un spectromètre 500 MHz dans un tube de 10 mm (117 000 scans) et l'écho de Hahn est fait avec un délai de 20 μs (491 000 scans).

Les expériences RMN ^{29}Si à l'état solide ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre AVANCE III 500 à une fréquence de 99,36 MHz avec une sonde Bruker MAS 4 mm.

◆ DRX

La diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée sur un diffractomètre Bruker D8 avec un rayonnement monochromatique $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Les données ont été enregistrées entre $2\theta = 7^\circ$ et $2\theta = 50^\circ$.

3. Caractérisations thermiques, thermo-mécaniques et mécaniques

◆ DSC

Les échantillons sont caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage sur un appareil TA Instrument Q20. Les paramètres sont calibrés au préalable avec l'indium : température de fusion de 156,60 °C et enthalpie de fusion de 28,45 J.g⁻¹ ou 3,27 kJ.mol⁻¹. Les matériaux témoins et hybrides sont d'abord équilibrés à -80 °C pendant 1 min, puis une rampe de 10 °C.min⁻¹ jusqu'à 150 °C est appliquée. Ils sont ensuite équilibrés à cette température pendant 1 min et une rampe de 10 °C.min⁻¹ est appliquée jusqu'à -80 °C. Ce cycle est répété deux fois. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont déterminées grâce au logiciel « TA Universal Analysis ».

◆ ATG

Les échantillons sont également caractérisés par analyse thermogravimétrique sur un appareil Netzsch STA 409 PC. L'analyse de spectrométrie de masse, couplée avec l'ATG, est réalisée avec un module Netzsch QMS 403 C. Pour un balayage en température, les échantillons sont testés sous air (80 air : 20 azote) entre 30 °C et 800 °C avec une rampe de température de 10 °C.min⁻¹.

◆ DMTA

Les expériences de DMTA ont été faites en tension sur un appareil TA Q800. Une rampe de température à 3 °C.min⁻¹ est appliquée entre les températures de -80 °C et 150 °C. La fréquence utilisée est de 1 Hz. La déformation appliquée aux échantillons dépend de la nature de l'échantillon et est comprise entre 0,1 % et 0,5 % (elle est précisée dans le cœur du manuscrit).

Les expériences de fluage ont été effectuées sur un rhéomètre Anton Paar MCR302 avec un module de DMA en torsion SFR12 et un four CTD620. La séquence appliquée est la suivante : l'échantillon est d'abord stabilisé 10 min à température sans contrainte, puis une contrainte, préalablement fixée par un test de balayage en amplitude, est appliquée pendant 2 heures. Une force normale constante de -0,1 N est appliquée pendant toute la durée du test.

◆ Traction

Les tests de traction uniaxiale ont été effectués sur une machine de traction Instron 5965, avec une cellule de force de 1kN, en utilisant des éprouvettes de type haltère faites au préalable

à l'emporte-pièce. Les éprouvettes haltères, dont les plus grandes dimensions valent 75 mm et 13 mm, présentent une partie étroite de dimensions de 27 mm * 4 mm. L'épaisseur des éprouvettes sera généralement comprise entre 1 et 1,5 mm selon les matériaux. Les essais sont effectués à température ambiante, 60 °C et 100 °C à une vitesse de traction de 1 mm.min⁻¹.

4. Techniques d'observation

Pour l'observation au MEB les échantillons sont préalablement carbonés. Les paramètres d'observations des matériaux hybrides sont l'utilisation du diaphragme 4, un courant de sonde fixé à 20 et une tension d'accélération de 3 kV.

Quant aux analyses EDX, les paramètres sont les suivants : le diaphragme 2, un courant de sonde variant entre 60 et 80 suivant les images, une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 8. On se fixe sur l'absorption des rayons X et l'énergie d'émission Kev β -Ti.

Annexe V : Fiche JCPDS 00-053-1859

