



HAL
open science

Elaboration de réseaux polyuréthanes hybrides réparants et thermoformables

Alice Tonnelier

► **To cite this version:**

Alice Tonnelier. Elaboration de réseaux polyuréthanes hybrides réparants et thermoformables. Polymères. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS544 . tel-03125321

HAL Id: tel-03125321

<https://theses.hal.science/tel-03125321>

Submitted on 29 Jan 2021

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 (LCMCP)

Elaboration de réseaux polyuréthanes hybrides réparants et thermoformables

Par Alice TONNELIER

Thèse de doctorat de Sorbonne Université

Dirigée par le Pr. Laurence ROZES

Présentée et soutenue publiquement le 7 décembre 2018

Devant un jury composé de :

Mme Emilie Moulin	Chargée de recherche-Institut Charles Sadron	Rapporteuse
M. Cyrille Sollogoub	Maître de conférences-Arts et Métiers ParisTech	Rapporteur
Mme Hélène Montes	Professeur-ESPCI	Examinatrice
M. Laurent Bouteiller	Directeur de recherche-Sorbonne Université	Examineur
Mme Laurence Rozes	Professeur-Sorbonne Université	Directrice de thèse
M. Rémi Perrin	Directeur R&D-Soprema	Invité
M. Stéphane Delalande	Ingénieur de recherche-PSA Groupe	Invité

Remerciements

Tout d'abord, je remercie l'ensemble des membres du jury, constitué d'Emilie Moulin, Cyrille Sollogoub, Laurent Bouteiller et Hélène Montes pour leur présence, leurs remarques, leurs conseils avisés et la discussion intéressante qui en a découlé et qui rend ce travail d'autant plus passionnant à mes yeux. Merci aux rapporteurs d'avoir pris leur courage à deux mains pour lire et évaluer ce manuscrit de thèse.

La thèse est un long chemin que l'on parcourt pendant trois années, riche en collaborations scientifiques, en apprentissage et en rencontres, c'est pourquoi je tiens à remercier les nombreuses personnes qui ont parcouru avec moi une partie de ce chemin et qui l'ont rendu agréable et exceptionnel.

Je tiens à remercier Florence Babonneau, directrice du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire pendant cette thèse, ainsi que Clément Sanchez pour m'avoir accueillie au sein de son équipe « Matériaux Hybrides et Nanomatériaux ».

Cette thèse n'aurait pu voir le jour sans l'accompagnement de ma directrice de thèse Laurence Rozes et de mes encadrants industriels, Rémi Perrin (Soprema) et Stéphane Delalande (PSA Groupe). Je leur adresse mes remerciements les plus sincères et chaleureux. Un grand merci pour ces quatre belles années. Les réunions d'avancement, ainsi que les discussions scientifiques qui en découlent, ont permis de faire mûrir ce projet au fil des mois. Je remercie Laurence pour son soutien au jour le jour, nos échanges scientifiques et toutes les connaissances acquises grâce    elle, mais également pour la confiance qu'elle a su m'accorder depuis le stage de master jusqu'à la soutenance de cette thèse. Son attention et sa disponibilité, aussi bien dans la sphère professionnelle que personnelle, ont fait de cette thèse un moment agréable de partage et de convivialité. Merci également pour les rangements du labo, les signatures sur les feuilles de congés... Je remercie également Rémi et Stéphane pour leur implication dans mon travail et les échanges scientifiques nombreux et pleins d'instruction. Je souhaite également remercier Rémi, ainsi que Stéphane Beaul  , de m'accorder encore leur confiance pour la suite et de m'offrir l'opportunité de continuer en partie ce sujet au Canada.

Il m'est impossible d'oublier toute l'aide précieuse que j'ai reçue au quotidien de la part de nombreuses personnes qui m'ont entourée et conseillée, mais également qui ont répondu aux nombreuses questions dont je les accablais.

Tout d'abord, au sein du laboratoire, un grand merci à Lionel Nicole pour son aide et son regard critique sur le sujet, à François Potier en tant que premier thésard sur le sujet de réparation des polymères au laboratoire et pour son accueil lors du stage de master, à Cédric Lorthioir pour sa gentillesse et tous ses conseils en analyse mécanique des polymères, mais également François Ribot, Isabelle Génois, Patrick Le Griel, Bernard Haye et Nora Abdoul-Aribi pour les techniques de caractérisation. Je tiens à remercier également Laurence Bonnet-Lericque, Alban Politi, Simon Dadoun et Diana Lesueur. Sans oublier, les deux piliers de ce laboratoire, Corinne Pozzo di Borgo et Hélène Gervais, sans qui rien ne pourrait être possible. Merci pour votre travail, nos échanges et les ordres de missions acceptés malgré leur caractère tardif.

Un très grand merci à Aude Duhamel et Marion Jannot pour le travail d'équipe effectué et l'entraide pendant nos thèses respectives, ainsi qu'à Maxime Berge et Florian Ambrosi qui ont apporté leur pierre à l'édifice et leur intérêt à ce sujet.

Je tenais à remercier toutes les personnes employées à Soprema que j'ai pu rencontrer et qui m'ont accueillie les bras ouverts lors de mes séjours à Strasbourg, lors du meeting international et lors de la visite d'usine. Tout particulièrement, mes remerciements s'adressent aux personnes qui ont suivi de près ou de loin mon travail : Alexandru Sarbu, Stéphanie Laurichesse, Pascal Pichon, Audrey Arnault et sans oublier Sophie Ferreux pour la caractérisation SEC. De plus, j'aimerais remercier chaleureusement Jean-Pierre Pascault pour sa présence, tous les conseils avisés prodigués et le temps qu'il m'a accordé en tant que consultant de Soprema au cours de mon projet.

Merci à Mihai Socoliuc pour son implication et sa dévotion pour la communauté des doctorants de PSA.

Enfin, le soutien sans faille de mes collègues et amis, ainsi que les discussions et les moments partagés au laboratoire ou en dehors, ne peuvent être que salués. Un immense merci à la « Team Rozes » au grand complet : Aude, Camille, Flavien, Florian, François, Guillaume C., Guillaume P., Juliette, Lucie, Marion, Maxime, Quentin, ainsi que les plus anciens. Je tenais à remercier tout particulièrement Marion et Aude, avec qui je garde de très forts souvenirs qui auront marqué mes années au laboratoire : les pauses thés, les après-midis

M Radio en évitant certaines musiques, les conférences et surtout celle de Boston, où les baleines ont ravi mon séjour, le fameux filtre quand je parle, les repas partagés, les galères au labo et la cagnotte aux bêtises entre autres.

Mais également : Alexandre, Antoine, Audrey, Benjamin, Bernard, Camille Tsou-Tsi, Carole, Cédric², César, Christel, Christian, Chirine, Clément², Corinne, David, Dounia, Elisa, Elise, Estelle, Florent, Florian, Francisco², Gilles, Guillaume, Guillotina, Igor, Ivan, Jérémie-Luc, Karol, Kévin, Kim, Laëtitia, Laura², Léa, Lionel, Lise², Manel, Marco, Maud, Morgane, Nadège, Natacha, Océane, Olivier³, Sarah, Simon, Sophie², Xavier, Widad, Zeinab et tous les autres.

Mes derniers remerciements, mais pas les moindres, vont à mes amis PC1 que je ne peux énumérer, ma famille, mes amis de Bretagne et d'ailleurs, mes basketteuses préférées et surtout Alexandre pour son soutien, sa présence et ses encouragements sans limite même pendant la rédaction.

Introduction générale

Bien qu'ils fassent aujourd'hui partie intégrante de notre vie de tous les jours, les polymères synthétiques étaient très peu développés au début des années 1900. La science des polymères a connu un essor important au début du 20^{ème} siècle avec l'invention des grands polymères connus aujourd'hui comme le poly(chlorure de vinyle), le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le polyamide ou le polytétrafluoroéthylène. Le polyuréthane a quant à lui été inventé dans les années 1930. Toutefois, ce n'est qu'à la fin de la seconde guerre mondiale que l'identification des propriétés élastomères des polyuréthanes mena à leur production à une échelle industrielle.^[1,2]

Contrairement aux polymères de grande diffusion, un polyuréthane ne provient pas de la polymérisation d'un monomère uréthane. Le terme « polyuréthane », désignant une classe entière de polymères, englobe tous les polymères contenant des unités uréthanes, ou carbamates, répétées dans son squelette, sans tenir compte de la composition chimique du reste de la chaîne. La macromolécule de polyuréthane provient d'une polyaddition entre un isocyanate polyfonctionnel et des composés possédant des hydrogènes labiles.

La versatilité qu'offrent la famille des polyuréthanes et leur mode de polymérisation permet d'atteindre un large éventail de propriétés.^[1-4] Par exemple, en ce qui concerne la structure, par le choix des réactifs et de leur fonctionnalité, il est possible d'obtenir des chaînes de polymère linéaires ou bien des réseaux tridimensionnels lorsqu'au moins un des réactifs possède une fonctionnalité strictement supérieure à deux. Les propriétés mécaniques peuvent également être modifiées par le choix des réactifs entre autres. De plus, différents types de matériaux peuvent être obtenus. Ainsi, en présence d'eau dans le milieu de synthèse, des mousses de polyuréthanes, représentant deux tiers de la production mondiale de polyuréthane, sont synthétisées. Plus largement, trois grandes familles techniques sont présentes sur le marché. Il s'agit des mousses souples, des mousses rigides et des non mousses, comprenant les revêtements, les adhésifs, les élastomères, les liants et les colles. Par ailleurs, par le choix d'une synthèse en une ou en deux étapes, la structuration des polyuréthanes peut être contrôlée.

Ainsi, la famille des polyuréthanes possède un aspect très polyvalent et répertorie de nombreux matériaux, couvrant un champ d'application vaste. En effet, bien qu'il ne fût pas découvert il y a fort longtemps, le polyuréthane est devenu aujourd'hui un des polymères

techniques les plus dynamiques et les plus versatiles de l'arsenal moderne des plastiques^[3] (*Figure I*). Les polyuréthanes sont présents dans chaque aspect de notre quotidien et dans tous les domaines d'application des plastiques. Les principaux secteurs d'application du polyuréthane sont la construction, l'ameublement et la literie, les transports, les chaussures et l'électroménager, comme le montre la *Figure II*.

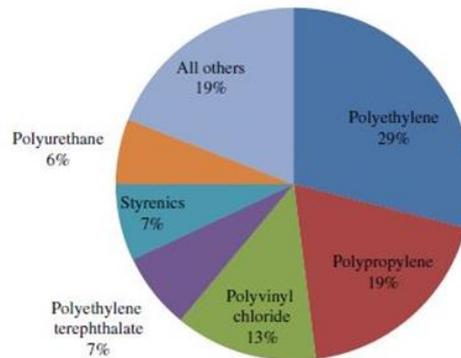


Figure I : Consommation mondiale de plastiques en 2012.^[3]

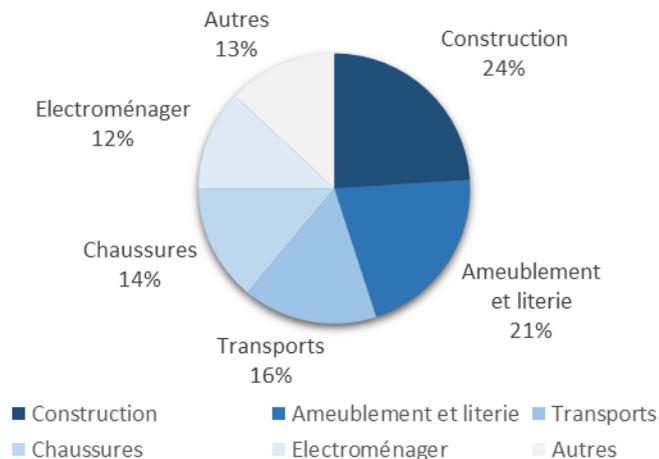


Figure II : Secteurs d'application de la production de polyuréthane en 2011 en Europe, sur un total de 4 034 kt.^[2]

Le polyuréthane n'a pas perdu de son intérêt au cours du temps. D'un point de vue industriel, la production mondiale de polyuréthane en 2011 s'élevait à 17 565 kt.^[2] De plus, l'activité scientifique académique comme industrielle dans le domaine des polyuréthanes ne montre pas d'affaiblissement aujourd'hui grâce à leur fort potentiel d'évolution et d'innovation.

Toutefois, comme n'importe quel matériau polymère, les matériaux en polyuréthane vieillissent et sont susceptibles de subir des dégâts, tels que de l'endommagement ou de la fissuration, entraînant une modification d'aspect, une perte de fonctionnalité et une réduction des propriétés mécaniques. Au cours des années, de nombreuses stratégies ont été développées pour augmenter la durée de vie des matériaux. L'une d'entre elles consiste en la création de matériaux auto-réparants : cette classe de matériaux a la capacité de se réparer elle-même, après la perte de ses propriétés suite à un endommagement. Le concept d'autoréparation envisage la recouvrance des propriétés initiales du matériau, telles que la rigidité ou la résistance à la corrosion par exemple. Un matériau auto-réparant est moins susceptible d'atteindre un endommagement irréversible, ce qui permet d'augmenter significativement sa durée de vie. En effet, la stratégie des matériaux auto-réparants est d'éviter la fracture macroscopique irréversible, qui est la conséquence de dommages microscopiques. Ainsi, afin d'inhiber rapidement la propagation de la fracture, l'autoréparation doit se produire dès l'apparition de ces dommages.

Ces matériaux remédient alors eux-mêmes à leur dégradation, d'où un intérêt croissant pour cette classe de matériaux au cours de ces dernières années. De nombreuses applications innovantes peuvent être imaginées : une aile d'avion qui comble ses fissures en attendant la prochaine inspection, un caoutchouc coupé en deux qui se répare par simple pression, un revêtement ayant des propriétés anti-corrosives ou anti-salissures retrouvant son intégrité après un endommagement. Ces matériaux à l'épreuve des agressions de l'environnement attirent l'attention des industriels.

Par abus de langage, on parle de **matériaux auto-réparants**. Toutefois, de nombreuses approches utilisées pour les matériaux réparables nécessitent un stimulus au niveau de la zone endommagée, tel qu'un apport de chaleur, une irradiation UV, un changement de pH, une radiation électromagnétique... Dans certains cas, on devrait de façon plus justifiée parler de **réparation stimulée**, ou thermostimulée dans le cas d'un apport de chaleur.

Par ailleurs, on parlera également de **recyclabilité**, lorsque le matériau est découpé en morceaux avant d'être traité sous presse, subissant ainsi un endommagement plus drastique que la fissuration. Une autre notion est la **thermoformabilité** des matériaux, capacité à être remis en forme sous un stimulus thermique sans avoir besoin d'un moule.

Dans ce manuscrit, le premier chapitre est une revue bibliographique des différentes approches pour obtenir des matériaux polyuréthanes (auto-)réparants, que ce soient des

réparations intrinsèques ou extrinsèques. Cet état de l'art se termine par une ouverture sur les vitrimères,^[5,6] réseaux polymères contenant des liaisons covalentes dynamiques capables de subir des échanges associatifs permettant de maintenir un nombre de points de réticulation constant. Les vitrimères sont, à ce jour et à notre connaissance, un des systèmes réparants les plus intéressants et performants.

L'objectif de cette thèse, fruit de la collaboration entre le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris et les industries Soprema et PSA Groupe, est de tendre vers la performance des vitrimères avec un nouveau concept, celui des **matériaux nanocomposites réparants**. Les matériaux nanocomposites, ou autrement dit matériaux hybrides, se définissent comme des matériaux multiphasés constitués d'un mélange « intime » de deux composantes, l'une organique et l'autre inorganique, dont au moins une des composantes est de l'ordre de quelques dixièmes à quelques dizaines de nanomètres. En plus d'associer les propriétés des deux composantes, la forte synergie entre elles engendrée par l'échelle nanoscopique et la nanostructuration peut conduire à des propriétés accrues et inhabituelles par rapport aux composants isolés ou aux matériaux composites.

Ainsi, les objectifs de ces travaux peuvent être clairement énoncés. Il s'agit d'élaborer et de caractériser un nouveau réseau hybride réticulé et dynamique, présentant des capacités de réparation et de thermoformage, sans perdre l'intégrité de son réseau et la stabilité dimensionnelle des échantillons, à l'instar des vitrimères.^[5] De plus, de par la large gamme de propriétés mécaniques des polyuréthanes, un objectif visé serait d'élargir le concept à plusieurs types de matériaux, qui se distinguent en termes de rigidité par exemple.

Le deuxième chapitre est alors consacré à l'élaboration et la caractérisation des matériaux hybrides à base de prépolymère uréthane. Dans un premier temps, sont développées la synthèse des chaînes linéaires de polyuréthane, ainsi que l'étude de leurs propriétés. Puis, dans un second temps, les matériaux hybrides sont élaborés à partir des chaînes linéaires précédemment décrites *via* la réticulation et l'hybridation par la composante inorganique, un oxo-oligomère de titane. L'approche proposée consiste à réticuler le prépolymère uréthane en mettant à profit des réactions de chimie de coordination. C'est pourquoi le prépolymère synthétisé porte des liaisons acides carboxyliques, bases de Lewis, qui pourront venir complexer par des liaisons métal-ligands le titane tétravalent Ti^{4+} de la composante inorganique, qui est un acide de Lewis. D'un point de vue expérimental, la mise en évidence de la réticulation comme la caractérisation des propriétés thermiques, thermo-mécaniques et du

comportement en traction, mais également des propriétés structurales, sont décrites. L'impact du taux d'hybridation et de la formulation initiale du prépolymère uréthane est présenté également dans ce *Chapitre 2*.

Après l'élaboration et la caractérisation des matériaux hybrides à base de polyuréthane, la mise en évidence des propriétés dynamiques du matériau apportées par les liaisons métal-ligands à l'interface hybride des réseaux est détaillée dans le *Chapitre 3*. Une des propriétés dynamiques recherchées est bien entendu la réparation afin de contrer les problématiques d'endommagement des matériaux polymères. Le concept des matériaux nanocomposites réparants permet d'atteindre des propriétés de thermoformabilité et de recyclabilité que ne présentent pas des réseaux polymères classiques. Les propriétés dynamiques multifactorielles sont mises en évidence d'un point de vue macroscopique par des tests de traction, de relaxation de contrainte et de fluage. Une modélisation des comportements sous ces diverses sollicitations mécaniques est proposée.

Bien que ce concept soit très en amont d'une production industrielle, il est important de connaître et de prendre en compte l'influence des paramètres environnementaux sur les propriétés des matériaux. Le *Chapitre 4* se consacre à l'étude de la résistance des matériaux hybrides à l'humidité dans des conditions plus ou moins « extrêmes », à savoir un fort taux d'humidité relative à 50 °C pendant différentes périodes. Dans ces conditions, des effets sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques, ainsi que les conséquences sur les propriétés dynamiques, ne pourront pas être ignorés pour des visées industrielles.

Enfin, et pour élargir le champ des applications, ce concept de matériaux hybrides dynamiques est transposé à d'autres composantes organiques à base de polyuréthane. Le but recherché dans ce *Chapitre 5* est l'obtention d'un module élastique élevé. Deux approches sont abordées pour l'élaboration de copolymères à blocs non miscibles, permettant de mettre à profit les caractéristiques de chacun des blocs, un bloc rigide et un bloc souple ici. Ces stratégies visent à élever le module grâce au bloc rigide tout en conservant les propriétés désirées grâce au bloc souple. Une première approche traite de l'élaboration de thermoplastiques élastomères polyuréthanes, résultant d'un allongement des chaînes par rapport aux prépolymères précédemment synthétisés. La seconde approche consiste en la synthèse d'un copolymère polyuréthane/polystyrène. Avec une bonne ségrégation entre les blocs, la composante polystyrène devrait apporter la rigidité et la composante polyuréthane les propriétés

dynamiques, comme il a été étudié dans le *Chapitre 3*. Ces approches permettent de moduler les propriétés mécaniques des matériaux hybrides en termes de rigidité principalement tout en conservant les propriétés dynamiques, à savoir les capacités de se réparer et de se thermoformer. L'impact de la nature de la composante organique sur les propriétés mécaniques et dynamiques est étudié dans ce dernier chapitre, qui se veut prospectif.

Références

- [1] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, **2013**.
- [2] ADEME, *Panorama Du Marché Du Polyuréthane et État de L'art de Ses Techniques de Recyclage*, **2014**.
- [3] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes : Science, Technology, Markets, and Trends*, Wiley, **2014**.
- [4] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology, **2005**.
- [5] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, 334, 965–968.
- [6] W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Chem. Sci.* **2015**, 7, 30–38.

Table des matières

Introduction générale	1
Table des matières	9
Abréviations	11
Chapitre 1 : Polyuréthanes (auto-)réparants	13
Chapitre 2 : Synthèse de matériaux hybrides à partir d'un oxyde de métal de transition	77
Chapitre 3 : De la dynamique au sein d'un matériau réticulé	147
Chapitre 4 : Conservation des propriétés en conditions « extrêmes »	205
Chapitre 5 : Vers des matériaux de module plus élevé	241
Conclusion générale	283
Annexes	289

Abréviations

- Ac : Acétate
- AIBN : Azobisisobutyronitrile
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- BDO : 1,4-butanediol
- BMI : 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène) bismaléimide
- Bu : Groupement butyle
- DBTDL : Dilaurate de dibutylétain
- DMA (ou DMTA) : Analyse mécanique dynamique (ou analyse mécanique dynamique en température)
- DMF : *N,N*-diméthylformamide
- DMPA : Acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propanoïque
- DOSY : Diffusion Ordered Spectroscopy
- DSC : Calorimétrie différentielle à balayage
- EDX : Energie dispersive de rayons X
- Et : Groupement éthyle
- FA : Amine furfurylique
- HDI : Diisocyanate d'hexaméthylène
- HEMA : 2-hydroxyéthylméthacrylate
- HR : Taux d'humidité relative
- HS : Segment rigide
- IPDI : Diisocyanate d'isophrone
- IR : Infrarouge
- MDI : Diisocyanate de diphénylméthylène
- MEB : Microscopie électronique à balayage
- MET : Microscopie électronique en transmission
- Oct : Octoate
- OXE-CHI : Chitosane substitué par des groupements oxétanes
- PBA : Poly(adipate de butylène)
- PbTi : Polydibutyltitanate
- PDMS : Polydiméthylsiloxane
- PEG : Poly(oxyde d'éthylène)

Abréviations

- PPG : Poly(oxyde de propylène)
- Pr : Groupement propyle
- PTHF : Poly(oxyde de butylène)
- PS : Polystyrène
- PU : Polyuréthane
- RMN : Résonance magnétique nucléaire
- SEC : Chromatographie d'exclusion stérique
- SN : Substitution nucléophile
- SS : Segment souple
- TDI : Diisocyanate de toluène
- TDS : Disulfure de thiurame
- T_f : Température de fusion
- T_g : Température de transition vitreuse
- THF : Tétrahydrofurane
- TPU : Thermoplastique polyuréthane
- T_v : Température de figeage de la topologie
- UV : Ultraviolet

Chapitre 1

Polyuréthanes (auto-)réparants

Sommaire

I- Une réparation irréversible ou extrinsèque	19
I.1- Concept	19
I.2- Polyuréthanes à réparation extrinsèque	20
I.3- Un cas original : un polyuréthane à base de chitosane substitué oxétane.....	22
I.4- Conclusions.....	24
II- Une réparation réversible ou intrinsèque	24
II.1- Réparation intrinsèque basée sur des liaisons non covalentes.....	25
II.1.1- Concept.....	26
II.1.2- Liaisons hydrogènes et contribution des enchevêtrements	27
II.1.3- π - π Stacking.....	30
II.1.4- Liaisons métal-ligands.....	33
II.1.5- Liaisons ioniques	36
II.1.6- Conclusions	38
II.2- Réparation intrinsèque basée sur des liaisons covalentes.....	39
II.2.1- Concept.....	39
II.2.2- Dynamique basée sur des échanges dissociatifs.....	41
II.2.3- Dynamique basée sur des échanges associatifs.....	59
III- Conclusion	69

Chapitre 1 : Polyuréthanes (auto-)réparants

Une des stratégies évoquées pour augmenter la durée de vie des matériaux polymères en supprimant les endommagements subis consiste en l'élaboration de matériaux auto-réparants ou réparants à l'aide d'un stimulus. Au cours des trente dernières années, de nombreuses stratégies ont été étudiées pour atteindre ce but. En effet, d'après la base de données Web of Science, 2 670 articles ont été publiés depuis 1990 lors d'une recherche avec les mots-clés « self-healing » et « polymers ». Plus précisément, avec les mots clés « self-healing » et « polyurethane », 360 articles sont parus et seulement depuis 2006 (*Figure 1-1*). Ce thème de recherche relativement nouveau attire beaucoup d'attention, comme le montre le nombre de publications annuelles croissant. En ce qui concerne les brevets, le site Depatisnet répertorie 25 brevets correspondant aux termes « polyurethane » et « healing ».

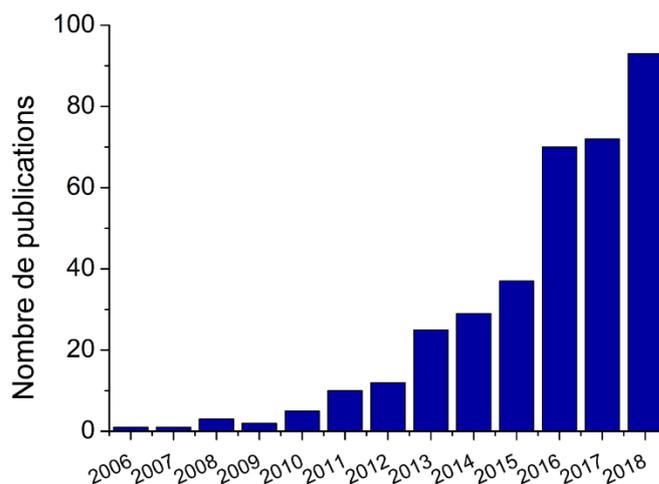


Figure 1-1 : Parution des articles avec comme seuls mots-clés « self-healing » et « polyurethane » sur Web of Science.

Ce chapitre a pour but de présenter le phénomène d'autoréparation et les différentes stratégies développées dans le domaine des polyuréthanes auto-réparants. Pour rappel, par abus de langage, on parle de matériaux auto-réparants, même lorsque la réparation nécessite un stimulus pour s'effectuer (apport de chaleur, irradiation UV, changement de pH,...). On devrait de façon plus justifiée parler de **réparation stimulée** dans certains cas.

Un matériau auto-réparant est capable de recouvrer ses propriétés après un endommagement. Pour expliquer de façon simple son comportement, la *Figure 1-2* peut être considérée.^[1] Entre les points A et B, le matériau reste intact. Au point B, il subit un endommagement entraînant une perte instantanée de ses propriétés (point C). Puis, le matériau se répare et recouvre ses propriétés initiales (point D). La vitesse de réparation correspond à la pente entre les points C et D.

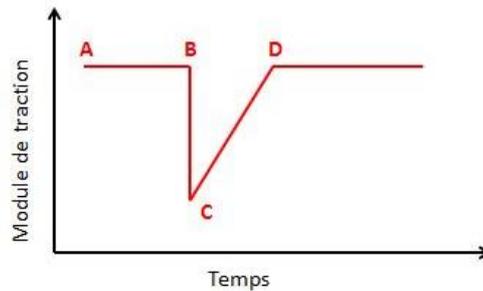


Figure 1-2 : Représentation schématisée de l'évolution des propriétés (ici, le module de traction) d'un matériau auto-réparant lors d'un endommagement.^[1]

Le matériau auto-réparant idéal retrouverait totalement ses propriétés initiales même après plusieurs cycles d'endommagement/réparation. Cependant, les matériaux peuvent ne retrouver que partiellement leurs propriétés après chaque endommagement. L'efficacité de réparation du matériau est quantifiée *via* le **coefficient η** , égal à 100 % dans le cas d'un matériau idéal (équation 1.1).^[1] Ce coefficient nous renseigne sur la perte de performance du matériau réparé.

$$\eta = \frac{\text{Valeur mécanique (matériau réparé)}}{\text{Valeur mécanique (matériau initial)}} * 100 \quad (1.1)$$

Cette quantification doit être faite pour toutes les propriétés d'intérêt : le module de traction, l'élongation à la rupture, la ténacité du matériau... Malgré une dégradation partielle, le matériau peut remplir aux exigences d'autoréparation suivant les échelles de temps considérées.

De nombreux articles de revue^[1-7] résument les diverses stratégies développées au cours des années pour créer des matériaux auto-réparants. Ces matériaux peuvent être divisés en deux grandes catégories : les matériaux à **réparation extrinsèque** et ceux à **réparation intrinsèque**. Plusieurs exemples appliqués au polyuréthane sont présentés par la suite.^[8] Cette bibliographie,

focalisée sur les polyuréthanes, décrit l'essentiel des stratégies décrites dans la littérature sur les phénomènes d'autoréparation appliquées à d'autres familles de polymères.

I- Une réparation irréversible ou extrinsèque

I.1-Concept

Dans le cas d'une réparation extrinsèque, la propriété est obtenue par l'ajout d'un agent réparant au sein de la matrice polymère. Il s'agit généralement de petites molécules, des monomères, sous forme liquide. Le principe repose sur un agent réparant enfermé dans des microcapsules assurant un stockage stable et une libération certaine. La fissure, en se propageant, va entraîner la rupture de ces dernières. L'agent, alors libéré, peut réagir dans la zone affectée par la fissure au contact d'un catalyseur également intégré dans la matrice ou au contact de l'atmosphère : l'autoréparation par polymérisation va avoir lieu pour reboucher la fissure. Par la formation de nouvelles liaisons covalentes, le matériau recouvre ses propriétés mécaniques. Le concept^[9] est illustré sur la *Figure 1-3*.

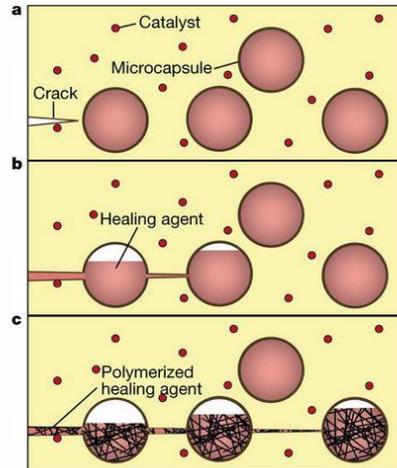


Figure 1-3 : Le catalyseur et les microcapsules d'agent réparant sont incorporés au sein d'une matrice polymère (a). La fissure va entraîner la rupture des microcapsules, et donc, par capillarité, le déversement de l'agent réparant au sein de la fissure (b). Ceci va induire l'autoréparation par polymérisation lorsque l'agent réparant rencontre le catalyseur (c).^[9]

Les microcapsules incorporées dans le matériau doivent respecter quelques caractéristiques^[10,11] pour l'obtention d'un bon composite auto-réparant. Tout d'abord, elles doivent posséder une résistance suffisante pour supporter les contraintes, lors de l'application

du revêtement sur un substrat par exemple. Toutefois, elles doivent également se rompre relativement facilement lors d'un endommagement afin de permettre la diffusion de l'agent réparant liquide dans la fissure. Ensuite, pour assurer leur rôle de réservoir, leur coquille doit être imperméable afin d'éviter les fuites de l'agent liquide qu'elles contiennent. Enfin, une bonne interaction entre les microcapsules et la matrice polymère joue un rôle important dans l'obtention de bonnes propriétés mécaniques et de la fonction auto-réparante du revêtement composite.

La réparation immédiate engendrée par ces matériaux ne nécessite **pas de stimulus autre que l'endommagement mécanique**. Il faut que ce dernier soit suffisant pour rompre les microcapsules au sein de la matrice. Pour que la réparation soit effective, la polymérisation doit être immédiate au contact du catalyseur et se faire à température ambiante.

Pour les matériaux à réparation extrinsèque, la réparation est **irréversible et unique**. Une fois qu'une zone endommagée est réparée, l'agent réparant est entièrement consommé et n'est donc plus disponible lors d'un second endommagement.

I.2-Polyuréthanes à réparation extrinsèque

Développé par White *et al.*^[9] en 2001, le premier matériau auto-réparant, à base époxy, dans lequel sont dispersés des microcapsules de dicyclopentadiène et un catalyseur de Grubbs au ruthénium, présente une réparation de type extrinsèque. Ce même concept a été appliqué par Jadhav *et al.*^[12] et Tatiya *et al.*^[10] en intégrant des microcapsules contenant de l'huile de lin au sein d'une matrice polyuréthane. Leurs travaux consistent à développer des revêtements pour protéger le substrat d'une atmosphère corrosive. En effet, un revêtement peut subir des changements de morphologie de surface, menant à la formation de microfissures qui se propagent et exposent le substrat à l'atmosphère et l'oxygène. Des peintures auto-réparantes comblant elles-mêmes les fissures sont dans ce cas proposées comme solution possible à ce problème. Sous action mécanique d'un endommagement, les microcapsules se rompent libérant ainsi l'huile de lin dans les microfissures. Lorsqu'elle est exposée à l'oxygène de l'air, l'huile de lin polymérise selon la réaction présentée sur la *Figure 1-4*. Ici, un catalyseur intégré dans la matrice polymère n'est donc pas nécessaire. Cette polymérisation entraîne la réparation des fissures, protégeant ainsi le substrat métallique de la corrosion.

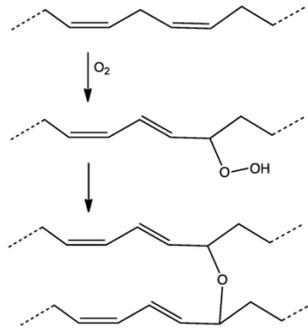


Figure 1-4 : Mécanisme de la réaction de l'huile de lin en présence de l'oxygène de l'air.^[12]

Ainsi, Jadhav *et al.*^[12] ont mis en place un revêtement polyuréthane bi-composant dans lequel sont microencapsulés de l'huile de lin, un agent siccatif avec ou sans inhibiteur de corrosion. Les microcapsules, faites avec une coquille de phénol formaldéhyde, sont synthétisées par polymérisation *in situ*, puis dispersées à 2 wt% dans le polyuréthane. Une marque est faite à l'aide d'une lame de rasoir sur les revêtements, laissés à réparer ensuite à température ambiante pendant 24 heures. Les études ensuite menées dans une solution saline à 5 % permettent de valider le bon fonctionnement du revêtement et en particulier l'efficacité de la réparation afin de protéger le substrat de la corrosion. Après 120 heures d'immersion, la plaque revêtue de polyuréthane seul est rapidement corrodée, comme le montre la *Figure 1-5 a* (à gauche). *A contrario*, sur les *Figure 1-5 b* et *Figure 1-5 c* (à gauche), les revêtements en polyuréthane contenant les microcapsules dual core (remplies d'huile de lin et de l'agent siccatif) et les microcapsules multicore (contenant l'huile de lin, l'agent siccatif et l'inhibiteur de corrosion) ne présentent pratiquement pas de corrosion et de rouille. Les fissures réparées restreignent la diffusion des ions et protègent le substrat de la corrosion. Après 480 heures d'immersion, la plaque avec un revêtement uniquement polyuréthane révèle la présence de corrosion et de rouille au sein des fissures et également sur le matériau (*Figure 1-5 a*, à droite). La présence de microcapsules dans les deux autres revêtements (*Figure 1-5 b* et *Figure 1-5 c*, à droite) conduit à une meilleure résistance à la corrosion, qui est due à la réparation des fissures par l'huile de lin libérée des microcapsules rompues et polymérisée. La résistance à la corrosion est accrue dans le cas des microcapsules multicore, puisque l'inhibiteur de corrosion joue un rôle supplémentaire dans la protection des plaques.

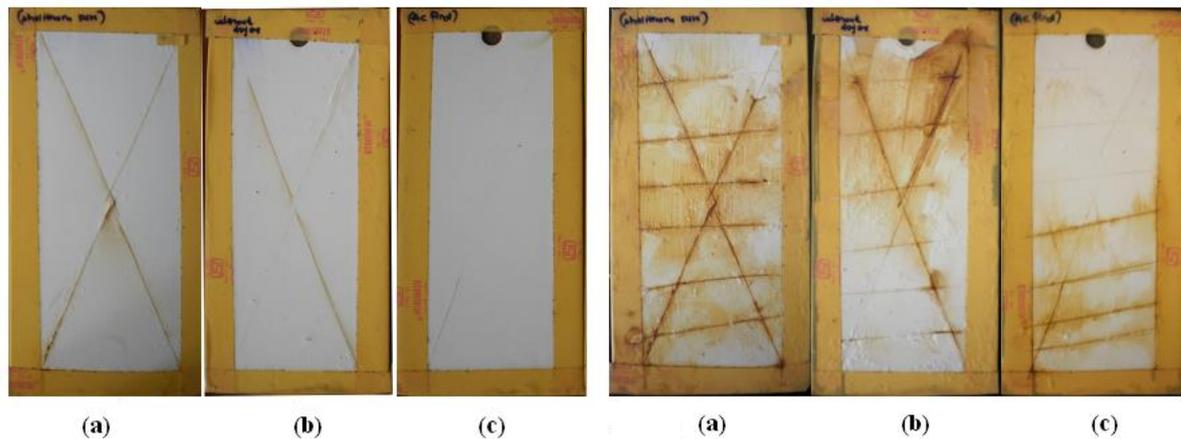


Figure 1-5 : *Substrats métalliques recouverts d'un revêtement polyuréthane seul (a), avec microcapsules dual core (huile de lin et agent siccatif) (b) et avec microcapsules multicore (huile de lin, agent siccatif et inhibiteur de corrosion) (c), après 120 heures (à gauche) ou 480 heures (à droite) d'immersion dans une solution saline.*^[12]

Dans des études similaires de Tatiya *et al.*, les tests de corrosion ont permis de montrer que la réparation et la protection des revêtements polyuréthanes étaient meilleures lorsque ces derniers contenaient plus de microcapsules d'huile de lin.^[10]

La littérature ne présente pas de nombreux cas de matériaux à réparation extrinsèque pour une matrice polyuréthane. Le polyuréthane est ici spectateur du phénomène de réparation, qui est basé uniquement sur la propriété de l'huile de lin à se polymériser en présence d'oxygène. Non décrit dans la littérature à notre connaissance pour des matrices polyuréthanes, le concept des matériaux à réparation extrinsèque s'est élargi à des réseaux vasculaires d'agents liquides intégrés dans la matrice pour optimiser les performances de réparation.^[13-15] Ce système présente l'avantage de pouvoir acheminer les éléments nécessaires à l'endroit de l'endommagement, permettant une réparation non unique, mais tout de même limitée par la quantité d'agents réparants. En revanche, le polyuréthane est souvent utilisé dans ce concept comme matériau pour la coquille des microcapsules incorporées dans d'autres matrices.^[16-18]

I.3-Un cas original : un polyuréthane à base de chitosane substitué oxétane

Ghosh *et al.*^[19,20] ont développé un matériau polyuréthane à réparation unique dont le principe de réparation ne repose pas sur l'encapsulation d'agents réparants. Ce polyuréthane,

obtenu à partir de poly(oxyde d'éthylène) et d'un trimère synthétisé à partir de trois unités d'HDI, incorpore au sein de ces chaînes un précurseur chitosane substitué par des groupements oxétanes (noté OXE-CHI) (Figure 1-6). Chaque composant a été choisi pour une fonction spécifique : le polyuréthane/polyurée formé par l'isocyanate et le polyol apporte l'intégrité du réseau, tandis que les chitosanes sont sensibles aux ultraviolets et les oxétanes possèdent un cycle contraint à 4 atomes pouvant facilement se cliver.

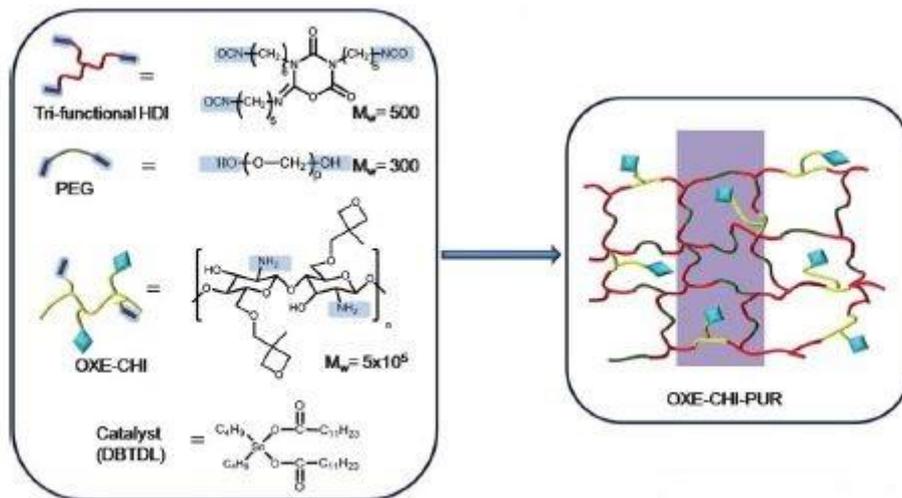


Figure 1-6 : Réseau polyuréthane à base de chitosane substitué par des oxétanes.^[20]

Le processus de réparation a lieu en deux étapes. Dans un premier temps, lors d'un endommagement mécanique de ce matériau, les cycles à 4 atomes des oxétanes, cycles très contraints, peuvent s'ouvrir pour créer deux bouts de chaînes réactifs. L'énergie d'activation relativement faible d'ouverture de cycle est de 19,3 kcal/mol. L'ouverture est catalysée par le dilaurate de dibutylétain (DBTDL).

Dans un second temps, sous une exposition UV d'une longueur d'onde de 302 nm, les liaisons urées et éthers -C-O-C-, entre le chitosane et l'oxétane ou entre les deux cycles du chitosane, sont clivées formant ainsi des radicaux libres. Les radicaux réagissent alors avec les extrémités de chaînes réactives du cycle oxétane, ouvert et activé par l'endommagement, afin de reformer des liaisons uréthane et éthers et de créer de nouveaux points de réticulation, et ainsi réparer le réseau.

Le précurseur OXE-CHI est un acteur essentiel responsable de la réparation du réseau. En effet, le polyuréthane contenant des chitosanes non substitués par des oxétanes ne présente

aucune réparation. Le processus de réparation utilise la lumière ultraviolette pour recombinaison des radicaux libres et ainsi former des points de réticulation.

Bien que la réparation du matériau soit efficace, ce système présente des inconvénients. Comme pour les systèmes à microcapsules, si une zone déjà réparée subit un nouvel endommagement, la capacité de réparation est limitée par les caractéristiques de thermodurs du matériau. Une fois les groupements chitosanes substitués oxétanes utilisés, la réparation n'est plus possible.

I.4-Conclusions

Ce type de réparation, que l'on dit **extrinsèque**, présente des résultats relativement performants dans le cas d'une matrice polyuréthane à l'instar des matrices époxy. Toutefois, les matériaux à réparation extrinsèque présentent une **réparation limitée**, puisque elle est unique. Une fois les agents réparants déversés et polymérisés dans la matrice, ils ne sont plus disponibles pour réparer un endommagement futur dans la même zone. De plus, puisque la nature chimique de la matrice polymère n'est pas modifiée lors de la réparation et que le réseau ne peut pas se réarranger, le matériau ne peut donc **pas présenter des propriétés de thermoformabilité**. Enfin, les différences de propriétés chimiques et physiques entre la matrice polymère et la zone réparée peuvent entraîner une compatibilité moyenne et compromettre ainsi les propriétés de réparation.^[21,22]

Pour répondre à ces inconvénients, d'autres types de matériaux, reposant sur une **réparation dite intrinsèque**, ont été développés.

II-Une réparation réversible ou intrinsèque

Dans le cas des matériaux à réparation intrinsèque,^[1,3-7] la réparation, dont le mécanisme est réversible, est réalisée par le matériau lui-même grâce à sa nature chimique. Son mécanisme repose sur des **liaisons chimiques réversibles ou échangeables**, ayant la capacité de se reformer ou de se redistribuer après avoir subi un dommage. Le matériau peut alors posséder des propriétés de réparation et éventuellement de thermoformabilité, puisque la nature chimique même du matériau est en jeu. De plus, la réparation du matériau n'est alors pas limitée à la quantité d'agents réparants.

Les deux paramètres clés de ce phénomène sont :

- **la force et le nombre des interactions réversibles** ;
- **la dynamique des chaînes**, qui est induite par la longueur et la nature chimique des chaînes macromoléculaires.

Le premier paramètre clé joue principalement sur les conditions de réparation, en ce qui concerne la température ou le temps par exemple. Le second est un prérequis du phénomène de réparation et a une influence sur les températures de fusion et de transition vitreuse, ainsi que sur les propriétés mécaniques du matériau final, comme le module élastique par exemple.

L'avantage premier de ces matériaux est une **réparation *a priori* illimitée**. Un autre avantage certain de ces matériaux est la haute densité d'interactions réversibles pouvant résulter d'une part en des matériaux robustes mécaniquement et d'autre part en une dynamique de réarrangement moléculaire pour la réparation d'un site lors d'un endommagement.

Selon le système étudié, la réparation peut être spontanée ou déclenchée par un stimulus externe, tel que la température ou les ultraviolets entre autres. On parle alors de **réparation thermostimulée** dans le cas de la température ou **photostimulée** pour un stimulus par ultraviolets et par la lumière du soleil. Le mécanisme de réparation implique l'énergie provenant du chauffage ou des radiations pour former des liaisons à l'interface entre les deux bords d'une fissure.

Le concept de réparation intrinsèque peut être basé sur des **liaisons non covalentes ou covalentes**. Les forces de liaisons mises en jeu sont donc différentes mais peuvent néanmoins conduire à des efficacités de réparation similaires.

II.1-Réparation intrinsèque basée sur des liaisons non covalentes

De nombreux types de liaisons non covalentes avec des forces d'interactions différentes peuvent être envisagés pour les matériaux à réparation intrinsèque : des liaisons de type supramoléculaire, telles que les liaisons hydrogènes, le π - π stacking, les liaisons métallosupramoléculaires, mais également des liaisons fortes comme les liaisons ioniques.

II.1.1-Concept

La multiplication des interactions faibles inter- ou intra-moléculaires conduit à la formation de réseaux tridimensionnels très cohésifs qui permet la tenue du matériau par la création de points de réticulation physique entre les chaînes. Le concept de réparation^[23] pour ce type de matériau est présenté sur la *Figure 1-7*. Lors d'un endommagement, la fracture se propage de façon privilégiée *via* la dissociation des interactions supramoléculaires entre chaînes plutôt que par la scission des liaisons covalentes, car l'énergie de liaison est beaucoup plus faible dans le cas des interactions supramoléculaires. Des liaisons covalentes sont tout de même rompues, mais la cohésion est maintenue grâce aux liaisons non covalentes. L'interface nouvellement formée par la fissure contient alors une haute concentration de liaisons supramoléculaires non liées, plus précisément des motifs complémentaires non liés, qui restent disponibles pendant un certain laps de temps. Une fois les deux surfaces remises en contact, le site endommagé peut se réparer par la combinaison de deux processus : d'une part, la **dynamique des chaînes** pour mettre les motifs complémentaires au contact et d'autre part, la **réassociation de ces motifs** pour reformer les liaisons cohésives et ainsi retrouver les propriétés du matériau. Si les deux surfaces de la fracture sont laissées trop longtemps éloignées, on peut s'attendre à ce que les motifs se réarrangent dans leur partie respective de l'échantillon et que ce dernier ne puisse plus être réparé.

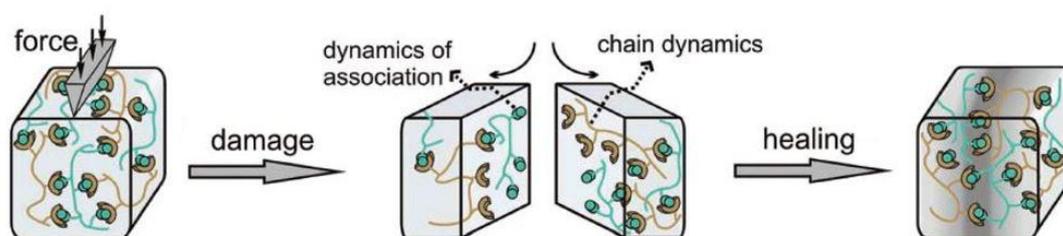


Figure 1-7 : Concept général de la réparation intrinsèque basée sur les liaisons supramoléculaires.^[23]

Deux paramètres sont importants dans ce concept de réparation.^[23] D'une part, les motifs complémentaires doivent avoir la possibilité de s'associer et se dissocier facilement pour former les points de réticulation physique du matériau. On joue alors sur la force des liaisons, résultant sur un réseau plus ou moins rigide. D'autre part, les chaînes de polymère doivent avoir la possibilité d'être mobiles au sein du matériau. La contribution de ces deux phénomènes, à

savoir la **dynamique des chaînes** et la **dynamique d'assemblage** des interactions non covalentes, doit rentrer en compétition pendant le processus de réparation. La dynamique des chaînes doit *a priori* être plus rapide que la dynamique de formation des liaisons non covalentes.

Les propriétés inhérentes aux thermoplastiques, et donc aux polyuréthanes, peuvent être mises à profit dans ce phénomène de réparation. En effet, ce dernier peut reposer sur les enchevêtrements de chaînes dans les thermoplastiques, si les chaînes sont suffisamment longues, mais également sur les liaisons hydrogènes, liaisons supramoléculaires intrinsèquement présentes entre les chaînes de polyuréthane/urée (Figure 1-8).

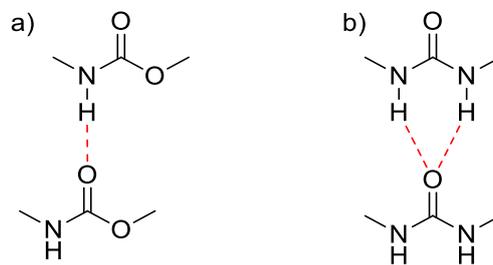


Figure 1-8 : Liaisons hydrogènes entre les motifs a) uréthanes et b) urées.^[24]

Ainsi, dans un premier temps, ces propriétés inhérentes aux thermoplastiques seront détaillées dans le cadre de la réparation. Puis, dans un second temps, diverses stratégies, jouant sur la chimie des polyuréthanes, seront développées afin d'introduire des liaisons non covalentes réversibles au sein de la matrice.

II.1.2-Liaisons hydrogènes et contribution des enchevêtrements

En marge des liaisons non covalentes à proprement parler, il est nécessaire de préciser qu'un matériau thermoplastique peut par nature être réparé et remis en forme indéfiniment dans un moule par élévation de la température au-dessus de sa température de transition vitreuse pour les polymères amorphes ou de sa température de fusion pour les polymères semi-cristallins. Néanmoins, le matériau va connaître une chute de viscosité, et donc une modification des caractéristiques géométriques de l'échantillon. Autrement dit, il ne présente pas la capacité de se thermoformer sans moule.

Huang *et al.*^[25] ont intégré des feuilles de graphène au sein d'un thermoplastique polyuréthane. Ces feuilles de graphène servent d'une part de renfort et d'autre part de

convertisseur d'énergie. En effet, sous exposition de la lumière infrarouge, d'électricité ou d'ondes électromagnétiques, le graphène présent dans la matrice absorbe cette énergie et le convertit en énergie thermique qui est transférée à la matrice polymère. La température du matériau TPU-graphène va alors augmenter permettant une réorganisation des enchevêtrements de chaînes à une température supérieure à T_g conduisant à une efficacité de réparation supérieure à 98 %.

L'équipe de Thakur^[26] développe la même stratégie au sein d'un polyuréthane hyperbranché, en dispersant au sein de la matrice des nanohybrides TiO_2 /oxyde de graphène réduit. Le nanohybride absorbe la lumière du soleil (exposition pendant une dizaine de minutes) et transfère l'énergie aux segments souples du polyuréthane capables alors de diffuser vers la fissure pour la réparer. Les dimensions du matériau sont retenues par la présence des segments rigides de la composante PU. Ce matériau présente en plus des propriétés de mémoire de forme et d'autonettoyage grâce à la présence de TiO_2 .

En ce qui concerne la réparation basée sur les liaisons hydrogènes, plusieurs études ont été menées. L'équipe de Kim^[27] a synthétisé des polyuréthanes linéaires de masse molaire comprise entre 3 000 et 9 000 g/mol avec un taux important de liaisons urées et uréthanes et une T_g comprise entre 16 et 26 °C. En tant que témoin, un polyuréthane similaire est utilisé, mais ce dernier est terminé par du 3-aminopropyltriéthoxysilane et ensuite réticulé par condensation. Il possède une T_g de 40 °C. Après avoir fait une fissure sur les matériaux polyuréthanes, ils sont chauffés à 50 °C, température supérieure à la température de transition vitreuse des matériaux. Seuls les polyuréthanes linéaires présentent une réparation, terminée au bout de 60 minutes. Toutefois, le polymère réticulé est lentement et partiellement réparé à 110 °C. Ce dernier résultat montre que la diffusion des chaînes de polymère pour les matériaux réticulés est extrêmement lente et limitée, en accord avec la nécessité d'avoir une certaine dynamique de chaînes.

Le polyuréthane de masse molaire 3 000 g/mol présente une efficacité de réparation de 96,6 %. Plus la masse molaire est importante, plus l'efficacité de réparation est faible. Ceci s'explique par une densité plus faible de groupements urées et une diminution de la mobilité des chaînes. De plus, si l'échantillon est étiré au préalable, la réparation est plus efficace lorsque la fissure est faite parallèlement à la direction d'étirement plutôt qu'au hasard, comme le montre la *Figure 1-9*. En effet, les chaînes s'orientent dans le sens de l'étirement. Si elle est faite dans le même sens, la fissure a une probabilité plus faible de rompre des liaisons principales covalentes. Cet effet est plus marqué avec les polymères linéaires de masse molaire importante,

puisque'ils présentent moins de bouts de chaînes et sont statistiquement plus sensibles aux coupures de liaisons covalentes.

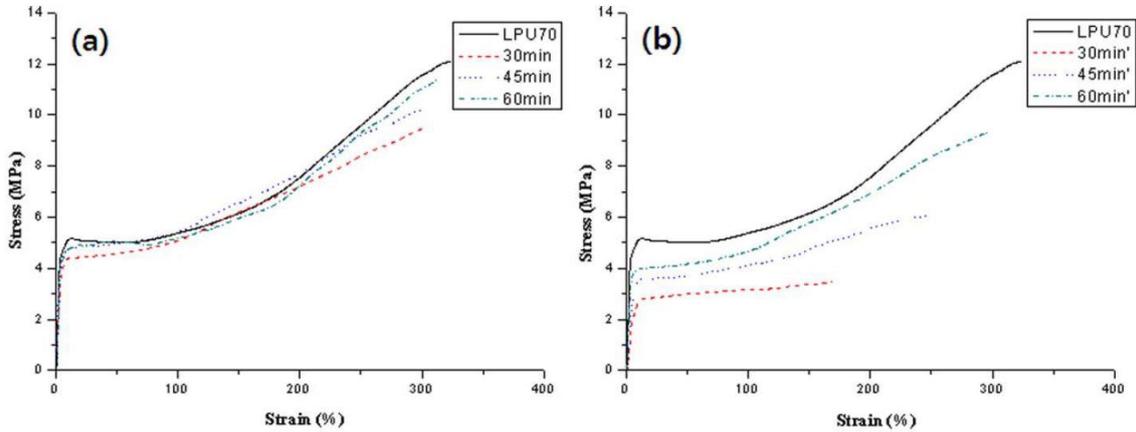


Figure 1-9 : Courbes d'élongation/rupture au cours de la réparation du polyuréthane linéaire de masse 7 000 g/mol : fissure faite dans le sens de l'étirement (cas a) et au hasard (cas b).^[27]

Quant à elle, l'équipe de Zhang^[28] observe une réparation à température ambiante par simple contact, en synthétisant des polyuréthanes réticulés à base de macrodiol, de macrotriol, de TDI et de BDO présentant des taux de segments rigides différents. La réparation est attribuée aux liaisons hydrogènes qui peuvent être générées entre deux surfaces mises en contact et au mouvement à température ambiante des segments souples entraînant un réarrangement pour former de nouvelles liaisons. En effet, ce mouvement de chaînes est possible à température ambiante, puisque la température de transition vitreuse de ces matériaux est sub-ambiante. Durant ce processus, les liaisons hydrogènes sont générées à l'interface.

Plus le taux de segments durs augmente, plus l'efficacité de réparation diminue. Indépendamment du caractère plus rigide de l'échantillon, une densité de réticulation importante, soit une densité de liaisons hydrogènes plus importante, peut également limiter le mouvement des chaînes et diminuer ainsi l'efficacité de la réparation. En effet, l'échantillon à 50 wt% de segments rigides ne présente pas la capacité de se réparer à température ambiante.

Ainsi, si elle a lieu, la réparation est lente. Pour le polyuréthane contenant 20 wt% de segments rigides, on atteint une récupération de sa contrainte initiale de 82 % au bout d'une semaine.

II.1.3- π - π Stacking

D'une part, il est reconnu que les polymères auto-assemblés sont généralement sensibles à des stimuli, tels que la chaleur ou la lumière, puisque ces derniers peuvent souvent contrôler la force des interactions supramoléculaires entre les différents composants du système.^[23,29] D'autre part, par exemple une chaîne polyimide contenant des motifs bis(diimides), déficients en électrons π , est capable de se replier en encapsulant des espèces riches en électrons π , comme le pyrène ou ses dérivés.^[30] L'équipe de Burattini^[31] a mis à profit ces deux phénomènes pour élaborer un polyuréthane à réparation thermostimulée qui présente deux types de liaisons supramoléculaires : les liaisons hydrogènes entre les chaînes de polyuréthane et le π - π stacking entre deux motifs complémentaires. Un polyuréthane à base de MDI et de polybutadiène, terminé par des groupes pyrényles, est en effet assemblé avec un polyimide capable de présenter des repliements de chaîne (*Figure 1-10*).

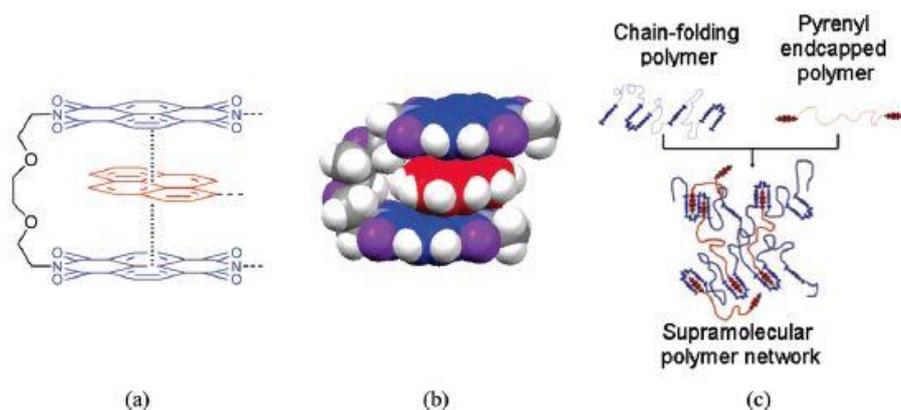


Figure 1-10 : (a) Interactions π - π entre un motif bis(diimide) et un groupement pyrényle ; (b) Modèle électronique de l'interaction ; (c) Vision schématique du matériau développé par Burattini.^[31]

Le matériau élastomère, coupé en deux et remis en contact, est réparé après un traitement thermique d'environ 4 heures à 100 °C. Il présente une excellente récupération de ses propriétés mécaniques en traction, soit 95 % pour ce qui est de la contrainte à la rupture, et cela même après cinq cycles d'endommagement/réparation.

Le π - π stacking joue un rôle essentiel dans les propriétés mécaniques et dans le processus de réparation, puisque :

- le polymère terminé par des groupes pyrényles seul, sans polyimide, ne se répare pas ;

-le matériau témoin étudié, à savoir un polyuréthane terminé par des groupes benzyles (et non pyrényles) et mélangé avec un polyimide, présente un module presque 6 fois inférieur, une elongation à la rupture quatre fois moins importante et une efficacité de réparation de 8 % en ce qui concerne le module d'Young.

L'intérêt du polyuréthane ici est la présence de liaisons hydrogènes, ainsi que la fonctionnalisation avec des groupes pyrényles pour favoriser l'assemblage *via* du π - π stacking avec le polyimide.

En générant un polyuréthane capable de s'auto-assembler par liaisons hydrogènes et par π - π stacking, Feula *et al.*^[32] ont, quant à eux, obtenu un élastomère supramoléculaire qui se répare à une température modérée (45 °C) en 15 minutes. Contrairement au polymère décrit précédemment, le prépolymère synthétisé par l'équipe de Feula, terminé par du *N*-(4-méthoxybenzyl)-1-(4-nitrophényl)méthanamine (Figure 1-11), ne nécessite qu'un seul composé pour créer un réseau, puisque ces groupes terminaux peuvent engager des liaisons hydrogènes et des interactions π - π entre eux, entraînant l'assemblage du réseau. Il engage des liaisons hydrogènes clés entre les groupements urées de molécules adjacentes et des interactions faibles de π - π stacking entre les cycles phényles. La séparation de phase en masse causée par les groupes terminaux aide à la formation du réseau.

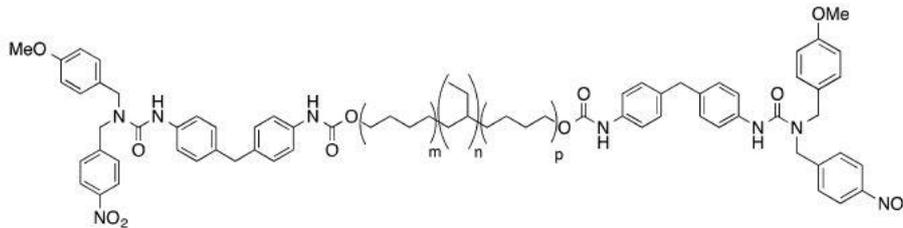


Figure 1-11 : Structure du polyuréthane, capable de s'auto-assembler *via* les interactions π - π stacking entre les groupes phényles et les liaisons hydrogènes entre les urées.^[32]

Associée à la dissociation du réseau supramoléculaire, la zone de transition entre les états élastique et visqueux commence à partir de 20 °C. La décroissance du module de conservation G' s'accélère au-dessus de 40 °C, résultant en la dissociation du réseau et en un ramollissement du matériau. À une température de 60 °C, le réseau supramoléculaire est complètement rompu, visible par le changement de morphologie du réseau et la baisse significative du module de conservation G' . Cette température de 60 °C est donc la limite supérieure pour observer la réparation du matériau tout en conservant la forme macroscopique

et la cohésion du matériau. La température de réparation de 45 °C sélectionnée est une bonne combinaison entre le temps de réparation et la capacité à conserver la structure assemblée globale du matériau. A plus basses températures, la réparation se fait plus lentement. A des températures supérieures, la réparation est évidente, mais le fluage plus important du matériau peut être considéré comme un inconvénient en ce qui concerne la perte de capacité à retenir la structure globale du matériau.

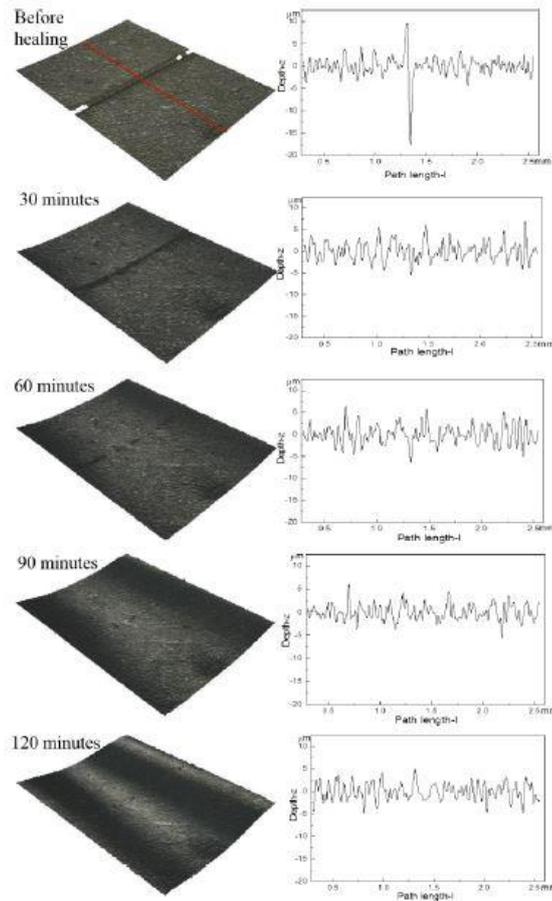


Figure 1-12 : Etude du profil de la surface du matériau pendant le processus de réparation à 45 °C.^[32]

Le processus de réparation est mis en évidence et quantifié en utilisant un profilomètre qui fournit des informations en 3D sur la surface et sur la profondeur de la fissure faite sur le film^[32] (Figure 1-12). En chauffant à 45 °C, la fissure se referme rapidement et après environ 30 minutes, le profil de la surface semble homogène partout dans l'échantillon. Toutefois, la fissure est encore visible sur le profil reconstitué de la surface. Au bout de 120 minutes, la surface au niveau de la fissure est similaire au reste du matériau, de façon qualitative et quantitative.

En ce qui concerne le module d'Young, l'énergie absorbée avant rupture et la contrainte à 20 % d'élongation, le matériau sous forme de films récupère 99 % de ses propriétés dans ces conditions. Lorsqu'une éprouvette réparée est testée en traction jusqu'à rupture, elle ne se rompt pas au niveau de la fissure, mais n'importe où dans l'échantillon. Ce résultat démontre que non seulement les propriétés mécaniques globales sont recouvrées, mais que la réparation ne change pas les propriétés locales du matériau.

Toutefois, le désengagement des liaisons supramoléculaires de ce type entraîne un changement de masse moléculaire apparente du matériau et donc une chute rapide de viscosité avec la température, ce qui reste un inconvénient dans la reprocessabilité du matériau, en particulier dans le cadre d'une volonté de thermoformabilité.

II.1.4-Liaisons métal-ligands

Wang *et al.*^[33] ont développé un réseau polydiméthylsiloxane-polyuréthane (PDMS-PUR) en présence d'un complexe de cuivre CuCl_2 conduisant à un matériau de module d'Young de 1 MPa. Ce système réticulé de façon supramoléculaire et covalente, comme le suggère la *Figure 1-13 (A et A')*, présente la capacité de reformer d'une part les liaisons de coordination Cu-O *via* la formation de complexes de cuivre $(\text{SiO}_2)\text{-(CuCl}_2)$ et d'autre part les liaisons covalentes Si-O. La lumière UV permet aux complexes $(\text{SiO}_2)\text{-(CuCl}_2)$ de se reformer après la rupture des liaisons Cu-O sous l'endommagement mécanique. Les liaisons de coordination ont un rôle clé, puisqu'en remplaçant CuCl_2 par le dilaurate de dibutylétain (DBTDL), aucune réparation n'est observée. Par ailleurs, un endommagement mécanique entraîne également la rupture des segments PDMS et la formation de bouts de chaînes qui s'hydrolysent en présence d'eau atmosphérique. Les silanols Si-OH ainsi formés peuvent de nouveau former des liaisons Si-O-Si par condensation. La rupture et la reformation de ces liaisons facilitent le mouvement des segments de chaînes et donc favorisent la réparation. En remplaçant le PDMS par le poly(oxyde d'éthylène) (PEG), la réparation est toujours observée mais sur des temps plus longs. Le polyuréthane est spectateur dans la réparation : il apporte la réticulation covalente.

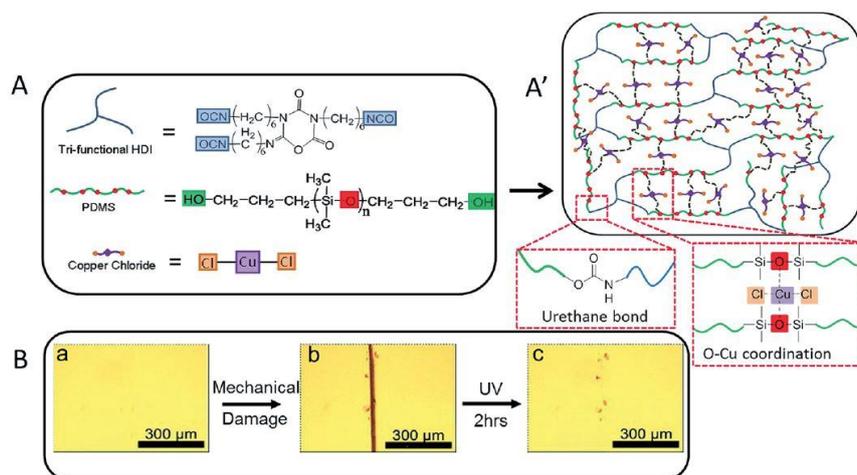


Figure 1-13 : (A et A') Réseau polydiméthylsiloxane-polyuréthane synthétisé par Wang *et al.*, ainsi que (B) les images du matériau initial (a), endommagé (b) puis réparé pendant 2 heures sous UV (c).^[33]

Un autre exemple de réparation basée sur des liaisons métal-ligands a été mis en avant dans une matrice élastomère obtenue *via* des interactions argentophilliques. En effet, Ruiz de Luzuriaga *et al.*^[34] ont développé un polyuréthane à base de PPG fonctionnalisé thiol et réticulé de façon supramoléculaire par un sel d'argent (I), selon la *Figure 1-14*. Les centres Ag(I)-thiolate s'auto-assemblent *via* les forces attractives entre deux atomes d'argent I.

Ce matériau, possédant une T_g de -64 °C, présente une deuxième transition autour de 68 °C correspondant à la rupture des interactions métalphiliques. En dessous de cette seconde température, la force d'association de l'argent (I) et du thiolate est relativement forte. Ces interactions présentent un caractère dynamique, conférant au matériau la capacité de se réparer à température ambiante sous l'application d'une pression uniquement (*Figure 1-15*). Ce dernier présente une efficacité de réparation de 100 % en ce qui concerne la contrainte à la rupture (réparation pendant 20 minutes sous 30 bars de pression à 100 °C).

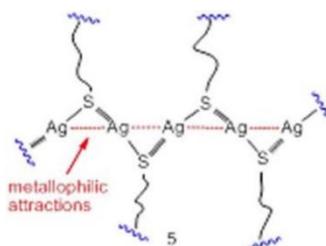


Figure 1-14 : Attractions métalphiliques entre atomes d'argent (I).^[34]

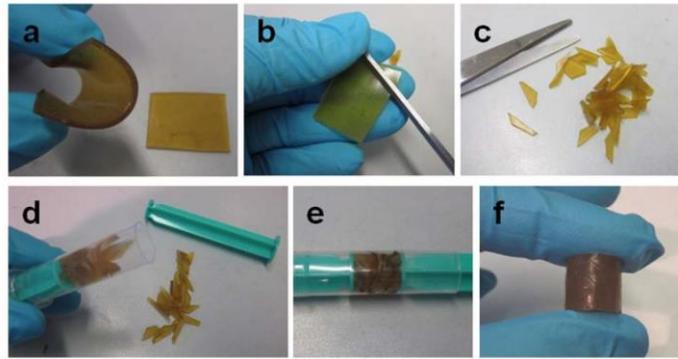


Figure 1-15 : Réparation sous une pression de 3 kg.cm^{-2} pendant 24 heures à température ambiante de la matrice élastomère.^[34]

Les systèmes autoréparants basés sur des liaisons métal-ligands présentent de bons résultats en matière de réparation, mais ils présentent toutefois certains inconvénients, en particulier les propriétés mécaniques faibles (module d'Young de 1 MPa pour le système développé par Wang^[33]). L'équipe de Xia^[35] a alors développé un système basé sur un motif métal-ligands dynamique présentant de bonnes propriétés mécaniques pour un matériau réticulé par des liaisons métal-ligands ($\epsilon = 1\ 000 - 1\ 400 \%$ et $\sigma = 9 - 20 \text{ MPa}$) *via* la présence de multiples liaisons (*Figure 1-16*) qui se réparent dans des conditions modérées ($60 \text{ }^\circ\text{C}$; 24 h). Le ligand utilisé, la diamidepyridine, partage trois liaisons avec les cations étudiés, qui sont Fe^{3+} , Tb^{3+} et Zn^{2+} . Lors d'un endommagement, les liaisons métal-ligands à base de fer et de terbium sont clivées, l'ion métallique restant néanmoins attaché à un des ligands *via* une liaison plus forte. Ceci facilite la reformation des liaisons sous l'apport de chaleur. Dans ces deux cas, les systèmes présentent une efficacité de réparation de 100 % en termes d'élongation et de contrainte à la rupture. Quant à lui, le système avec le zinc ne présente qu'une efficacité de réparation de 24 %. En effet, la liaison zinc-ligands étant plus forte, elle n'est pas dynamique et la réparation est due uniquement aux enchevêtrements de chaînes. Les auteurs ont ainsi mis en évidence ici **l'impact de la force de liaison métal-ligands sur les propriétés de réparation.**

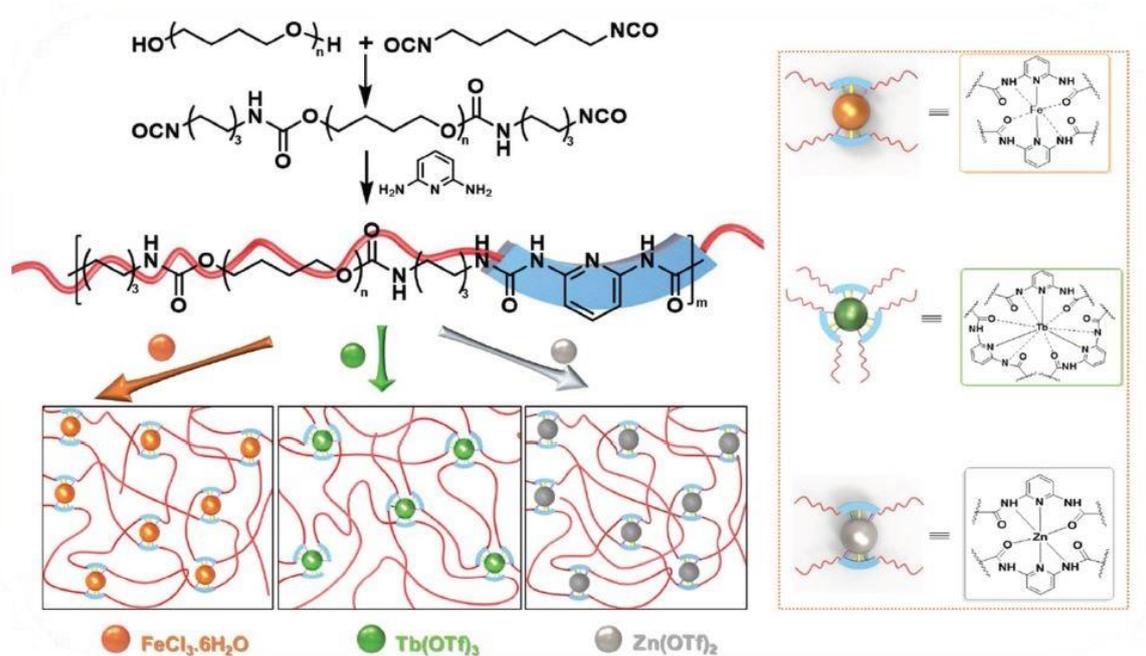


Figure 1-16 : Polymères réparants présentant des liaisons avec différents cations métalliques via la diaminepyridine présente au sein des chaînes macromoléculaires. Certaines liaisons métal-ligands sont faibles (en pointillés), d'autres sont fortes (ligne continue).^[35]

II.1.5-Liaisons ioniques

Des polyuréthanes dont la réparation est basée sur des liaisons ioniques ont été synthétisés par Chen *et al.*^[36,37] A l'instar des ionomères,^[38,39] les charges présentes sur les chaînes macromoléculaires du polyuréthane zwitterionique obtenu sont mises à profit pour réticuler de façon réversible le polymère (*Figure 1-17*). En effet, les ions ammoniums quaternaires N^+ et sulfonates SO_3^- , de par leur forte interaction, ont tendance à se séparer de la masse non ionisée et à s'agréger, entraînant la réticulation physique des chaînes de polyuréthane. En introduisant des groupements sulfobétaïnes pendants, le polyuréthane est rendu plus hydrophile et peut absorber l'humidité ambiante. Les zwitterions permettent l'attraction électrostatique des molécules d'eau, et donc l'absorption d'humidité. Les segments de chaînes sont de fait plus mobiles.

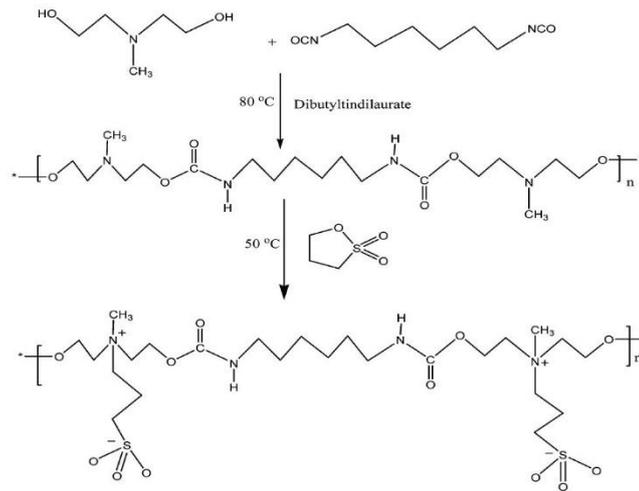


Figure 1-17 : Obtention du polyuréthane zwitterionique développé par Chen et al..^[36]

L'eau devient un acteur indispensable au phénomène de réparation, grâce à l'hydratation et la déshydratation du matériau. La réparation se fait ici autour de 25 °C dans une humidité relative de 60-90 %. Les deux parties deviennent molles et collantes, puis sont repositionnées avec une légère pression. Enfin, le matériau est séché à 50 - 60 °C pendant deux heures. Après deux cycles de réparation, l'élongation et la contrainte à la rupture sont proches de celles du matériau initial, ayant également été traité dans un environnement humide et séché, comme le montre la *Figure 1-18*.

Le taux d'humidité a une influence non négligeable sur la réparation. En effet, sous 30 % d'humidité relative, le matériau ne se répare pas, alors qu'à 60 et 90 %, le matériau se répare de mieux en mieux. Le mécanisme de réparation est attribué à l'attraction des molécules d'eau par les zwitterions, suivie d'un mouvement de segments de chaînes et de l'agrégation des clusters ioniques. Plus précisément, comme développé sur la *Figure 1-19*, la fissure casse les interactions électrostatiques entre les groupes N^+ et SO_3^- au niveau de l'interface endommagée. Dans des conditions de forte humidité, les espèces peuvent se mouvoir jusqu'à la surface grâce à l'hydratation des segments zwitterioniques. Enfin, pendant l'étape de séchage, en évaporant les molécules d'eau, les interactions ioniques sont reformées.^[37]

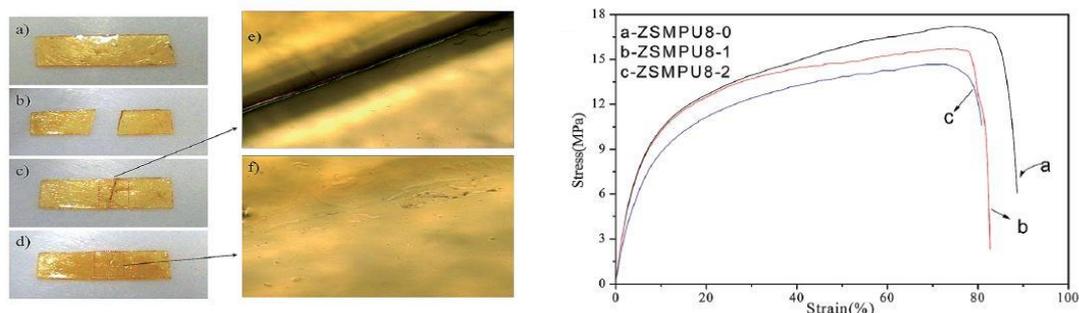


Figure 1-18 : Processus de réparation (à gauche) et les propriétés en traction des matériaux initial et réparés une (ZSMPUS-1) ou deux fois (ZSMPUS-2) (à droite).^[36]

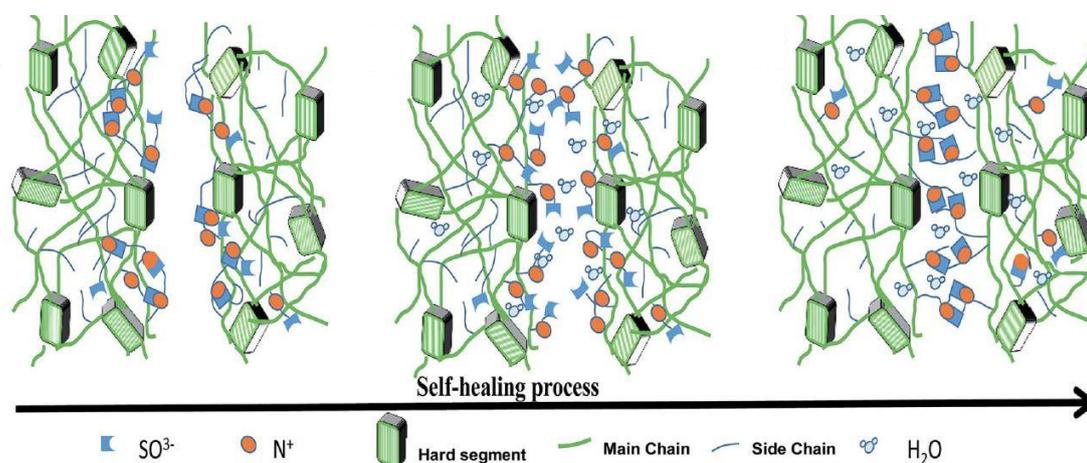


Figure 1-19 : Processus de réparation pour les polyuréthanes zwitterioniques sous humidité.^[37]

II.1.6-Conclusions

La réversibilité des liaisons non covalentes a été développée pour les thermoplastiques et les thermodurcissables.

D'une part, la nature même du caractère thermoplastique des polyuréthanes les rend recyclables *via* un stimulus adapté, conduisant à une bonne efficacité de réparation. En outre, puisque la vitesse de diffusion et de ré-enchevêtrement des chaînes macromoléculaires est inversement proportionnelle à la masse moléculaire des chaînes, la réparation dans les thermoplastiques est lente.

Des liaisons non covalentes, autres que les liaisons hydrogènes inhérentes à la nature du polyuréthane, peuvent également être mises à profit dans les phénomènes de réparation.

Généralement, les échanges réversibles des liaisons non covalentes, telles que le π - π stacking, les liaisons métal-ligands ou les liaisons ioniques, ont une dynamique souvent concomitante avec celles des liaisons hydrogènes présentes. Ce type de réparation basée sur les liaisons non covalentes présente en général une très bonne efficacité de réparation, à savoir entre 80 % et 100 % pour tous les systèmes développés dans cette partie. Toutefois, ce type de réparation nécessite un moule à cause de la chute brutale de viscosité observée aux conditions propices à la réparation, due à la dissociation des liaisons non covalentes.

D'autre part, dans le cas de therm durcissables pour lesquels la réparation est basée sur des liaisons non covalentes, la réticulation covalente pourrait être un frein à la dynamique des chaînes, et donc au processus de réparation. Par exemple, la dynamique des liaisons hydrogènes ne suffit pas pour réparer un matériau réticulé de façon covalente (*partie II.1.2*).

Introduire la réversibilité des liaisons dans le cas de liaisons covalentes au sein même de la chaîne macromoléculaire ou venant réticuler les chaînes doit permettre la réparation du matériau, ainsi que l'obtention de meilleures propriétés mécaniques, en matière de module d'Young par exemple.

II.2-Réparation intrinsèque basée sur des liaisons covalentes

II.2.1-Concept

Contrairement aux réseaux physiques, les réseaux chimiques sont *a priori* irréversibles, c'est pourquoi les therm durcissables et les élastomères offrent de nombreux avantages en matière de stabilité dimensionnelle, de propriétés mécaniques et de résistance aux solvants. Cependant, leur réseau moléculaire permanent est également leur principal inconvénient. Après leur traitement initial, les matériaux therm durcissables ne peuvent pas subir de remise en forme et ne sont pas recyclables. Ainsi, l'élaboration et la synthèse des therm durcissables se font de façon simultanée avec leur mise en forme.

Dans le contexte économique actuel, la réparation, la remise en forme et le recyclage des matériaux polymères sont des points de plus en plus importants. Nous avons observé dans la partie précédente que certains réseaux présentant des liaisons de type supramoléculaire inter-chaînes pouvaient présenter des capacités de réparation, mais les réticulations covalentes

présentes peuvent être un frein à l'efficacité de réparation. L'idée développée dans la littérature est de transformer le réseau fixe en un réseau dynamique. L'introduction de **liaisons covalentes réversibles** au sein de matériaux réticulés apporte des résultats intéressants en ce qui concerne l'efficacité de réparation.

La chimie organique offre un grand nombre de réactions réversibles qui, associées à la chimie des polymères, peuvent être mises à profit pour atteindre des propriétés de réparation. L'échange réversible des liaisons covalentes peut se faire entre autres par génération de radicaux, par réaction de métathèse, par réaction Diels-Alder, par transestérification... Ce type de matériaux engage des liaisons covalentes réversibles dans le mécanisme de réparation. Leur énergie de dissociation est beaucoup plus élevée que dans le cas des liaisons supramoléculaires. Les forces de liaisons mises en jeu sont différentes par rapport aux matériaux présentés précédemment. De ce fait, le mécanisme de réparation nécessite plus généralement un **stimulus** pour être déclenché.^[1]

A l'instar des matériaux thermodurs, les matériaux réparants basés sur les liaisons réversibles covalentes présentent une résistance mécanique et chimique plus importante et une plus grande stabilité à la température. Toutefois, pour observer la réparation de ces réseaux, leur faible réactivité nécessite généralement un stimulus externe, des temps relativement longs, une atmosphère inerte...^[40]

Tous les exemples cités dans cette *partie II.2* sont réticulés, mais les liaisons dynamiques peuvent être situées dans la chaîne macromoléculaire ou au niveau des points de réticulation.

Dans cette *partie II.2.2* seront traités les matériaux dont la réparation est basée sur une chimie covalente réversible de façon dissociative. Lors d'un **échange dissociatif**, la liaison réversible se rompt pour pouvoir ensuite être reformée comme présenté sur la *Figure 1-20*. Cela se rapproche d'un mécanisme de substitution nucléophile SN_1 en chimie organique. A *contrario*, l'**échange associatif** se fait lui sans rupture de la liaison réversible, se rapprochant ainsi du mécanisme de substitution nucléophile SN_2 en chimie organique (*Figure 1-21*). Dans la *partie II.2.3* seront traités les matériaux dont la réparation repose sur un échange associatif.

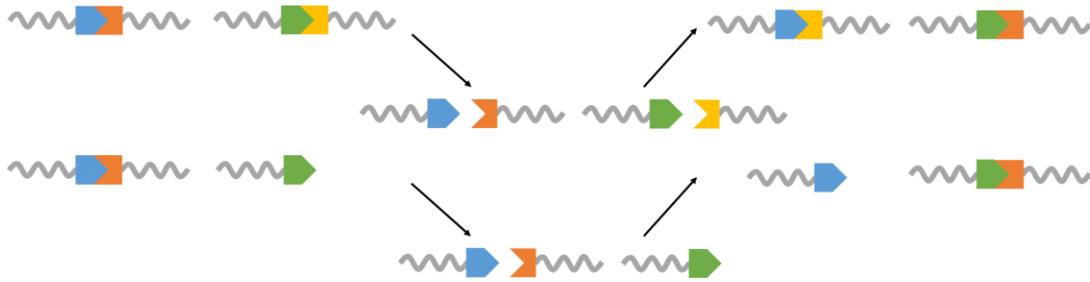


Figure 1-20 : Mécanisme d'un échange dissociatif.

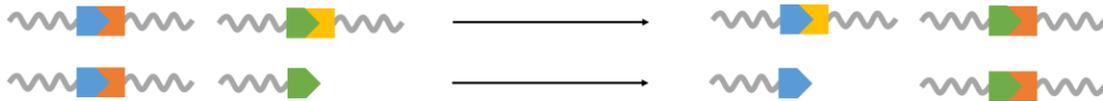


Figure 1-21 : Mécanisme d'un échange associatif.

II.2.2-Dynamique basée sur des échanges dissociatifs

a) Dissociation des fonctions urées encombrées

Les fonctions urées étant inhérentes à la chimie des polyuréées, il est alors intéressant de les mettre à profit pour des liaisons réversibles. Ainsi, pour introduire des liaisons dynamiques dans des polyuréées conventionnels, ou plus largement des polymères contenant des fonctions urées, plusieurs équipes se sont intéressées à la chimie des liaisons urées encombrées.^[41-43] En effet, une liaison urée avec un groupement encombrant sur l'atome d'azote peut de façon réversible se dissocier en isocyanate et en amine, selon la *Figure 1-22*.^[41] La liaison urée a une stabilité remarquable due à la conjugaison du doublet non liant de l'azote et les électrons π du carbonyle. La coplanéité de l'orbitale de la liaison urée et le système conjugué qu'elle forme sont perturbés par la présence d'un groupement encombrant sur l'azote, affaiblissant ainsi l'interaction entre l'isocyanate et l'amine. De plus, la fonction isocyanate résultante doit être stable dans les conditions ambiantes tout en restant hautement réactive vis-à-vis de l'amine formée. Ces deux critères sont essentiels pour former une structure réversible.^[41]

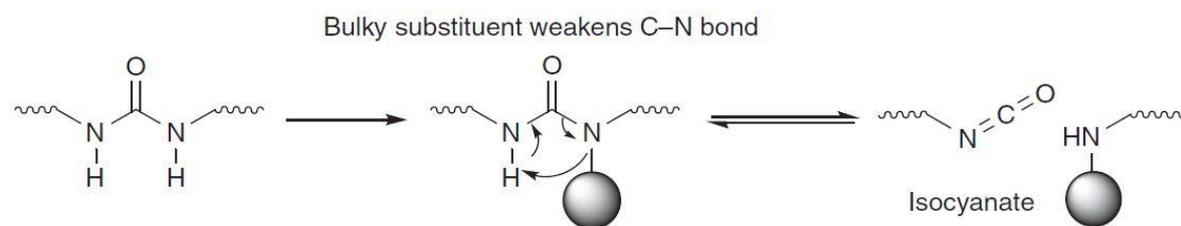
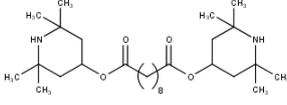
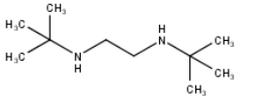
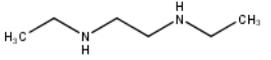
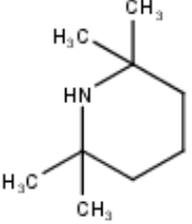
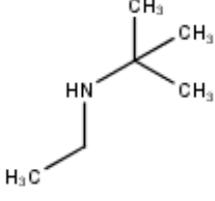
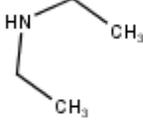


Figure 1-22 : Réversibilité de la liaison urée lors de la présence d'un groupe encombrant sur l'azote.^[41]

L'équipe de Cheng^[41] a d'abord développé un système polyuréthane/polyurée faiblement réticulé de module d'Young d'environ 1 MPa se basant sur cette chimie réversible des urées encombrées pour obtenir les propriétés de réparation attendues. Ces dernières sont obtenues dans des conditions douces et sans catalyseur. Pour observer ces propriétés de réparation, tout en gardant des propriétés mécaniques optimales pour ce matériau, sont optimisées la densité de réticulation, la flexibilité du polymère ainsi que la nature et la concentration des centres dynamiques, à savoir les urées encombrées. En effet, lors de cette étude, l'équipe étudie plusieurs amines encombrées, détaillées dans le *Tableau 1-1*, ainsi que les constantes d'équilibre et de dissociation entre le 2-isocyanatoéthyl méthacrylate et l'amine simple correspondant. Avec la bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl) sebacate, le phénomène d'autoréparation est rapide, puisque les liaisons sont très réversibles. Toutefois, la constante d'équilibre faible et la dynamique moléculaire rapide entraînent la présence d'isocyanates libres possiblement sujets à une hydrolyse et une décarboxylation dans le milieu, empêchant la recouvrance complète des propriétés du matériau. En réduisant la dynamique des liaisons urées avec la *N,N'*-diéthyléthylènediamine, la réparation plus lente atteint une efficacité de 30 % en termes d'élongation à la rupture après 24 heures à 37 °C. Le matériau réparé se rompt de nouveau au niveau de la fracture lors d'un test de traction. Quant à elle, la *N,N'*-di-(*tert*-butyl)-1-éthylène diamine propose un bon équilibre entre dynamique et stabilité de la liaison urée. Ce matériau présente une efficacité de réparation de 87 % après 12 heures à 37 °C et une éprouvette de traction ne se rompt pas systématiquement à l'endroit de la fracture réparée.

Tableau 1-1 : Constantes d'équilibre et de dissociation des liaisons urées encombrées.^[41]

<p>Monomères utilisés</p>	<p><i>Bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-piperidyl) sebacate</i></p> 	<p><i>N,N'-di-(tert-butyl)-1-éthylènediamine</i></p> 	<p><i>N,N'-diéthylènediamine</i></p> 
<p>Amines utilisées pour l'étude moléculaire avec le 2-isocyanatoéthyl méthacrylate</p>			
<p>Constante d'équilibre K_{eq} (M^{-1})</p>	<p>88</p>	<p>$7,9 \cdot 10^5$</p>	<p>$> 10^7$</p>
<p>Constante de dissociation k_{-1} à 37 °C (h^{-1})</p>	<p>/</p>	<p>0,21</p>	<p>0,0011</p>

La même équipe^[42] a ensuite synthétisé un polyurée/uréthane thermodur avec un module d'environ 2 GPa présentant au sein de leur polymère l'urée encombrée la plus adaptée d'après leur étude précédente : le 1-(*tert*-butyl)-1-éthylurée. Contrairement au matériau précédent, celui-ci se comporte comme un thermodur dans des conditions ambiantes et nécessite un stimulus thermique, supérieur à la T_g de 53 °C, pour être réparé, recyclé et remis en forme. La dynamique se fait à l'ambiante, mais l'inefficacité de la réparation est principalement due à la mobilité des chaînes restreinte en dessous de la T_g plutôt qu'à la nature moins dynamique de la structure. Après quatre cycles poudre/matériau massif, les matériaux recyclés ne montrent pas une dégradation majeure des propriétés mécaniques (*Figure 1-23*). De plus, deux pièces massives peuvent être réunies avec une efficacité de réparation de 95 % en ce qui concerne la contrainte à la rupture. Dans un objectif de recyclage, l'équipe montre que le matériau synthétisé pourrait facilement être séparé d'un mélange de thermoplastiques et de thermodurs traditionnels.

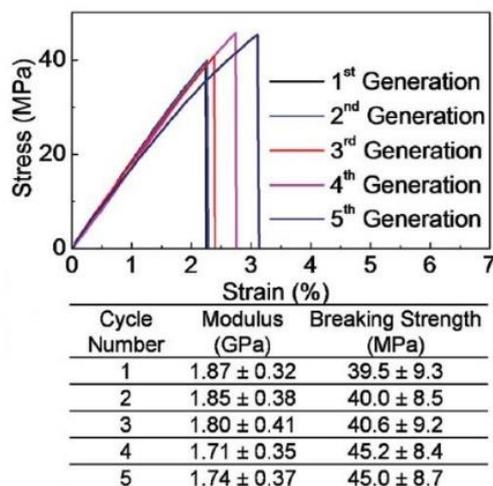


Figure 1-23 : Courbes élongation/rupture et valeurs mécaniques du matériau après un nombre donné de cycles poudre/matériau solide.^[42]

Dans le cas précédent, la réparation passe par la dépolymérisation totale du réseau et, par conséquent, une perte d'intégrité du réseau. Pour éviter la dépolymérisation totale du réseau, Zechel *et al.*^[43] ont utilisé cette chimie uniquement dans les réticulations de ces poly(méthacrylates de méthyle) pour les rendre dynamiques. Toutefois, la dynamique repose sur un échange dissociatif. Par conséquent, le réseau perd partiellement de son intégrité pour se réparer.

b) Réparation par génération de radicaux

La création de matériaux réticulés réparables est envisageable en incorporant des groupements permettant l'échange de liaisons *via* la **formation de radicaux**. Les radicaux peuvent se former à partir de plusieurs espèces, en particulier les espèces soufrées.

Sur ce principe, un polyuréthane réticulé de basse T_g se réparant de façon photostimulée a été développé par l'équipe de Matyjaszewski.^[40] Pour cela, des unités disulfures de thiurame (TDS) sont incorporées entre deux points de réticulation afin de permettre une réparation efficace (*Figure 1-24*).

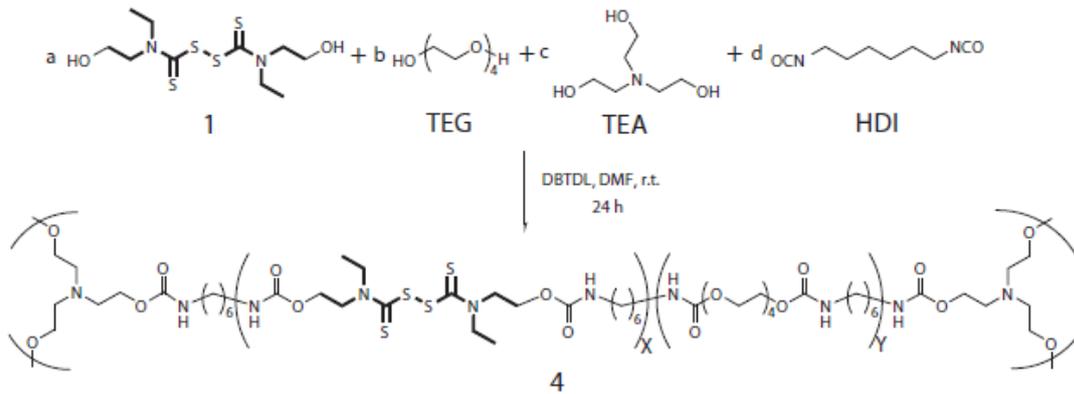


Figure 1-24 : Système polyuréthane développé par l'équipe de Matyjaszewski.^[40]

Les liaisons disulfures, liaisons covalentes de faible énergie (200 kJ/mol *versus* 400 kJ/mol pour des liaisons C-C) et présentant une tolérance à l'oxygène, sont nécessaires pour préparer des matériaux auto-réparants dans des conditions douces. Les liaisons S-S des unités disulfures de thiurame incorporées se dissocient de façon homolytique à l'air libre, à température ambiante et à la lumière visible. C'est alors que se mettent en place les réactions radicalaires de réarrangement qui permettent la réorganisation des unités TDS dans le polymère réticulé de façon covalente entraînant la réparation du polymère endommagé. La redistribution des unités TDS peut se produire *via* deux mécanismes (*Figure 1-25*) :

-par **réaction de transfert de radical** : un radical S[•] généré réagit avec une unité TDS pour en former une nouvelle. Un nouveau radical pouvant réagir avec une autre unité TDS est alors créé. Les réactions de transfert se font en cascade.

-par **réaction radicalaire crossover** : une recombinaison aléatoire entre quatre radicaux. Les radicaux S[•] générés depuis des unités dithiocarbamates sont stables pendant plusieurs semaines.

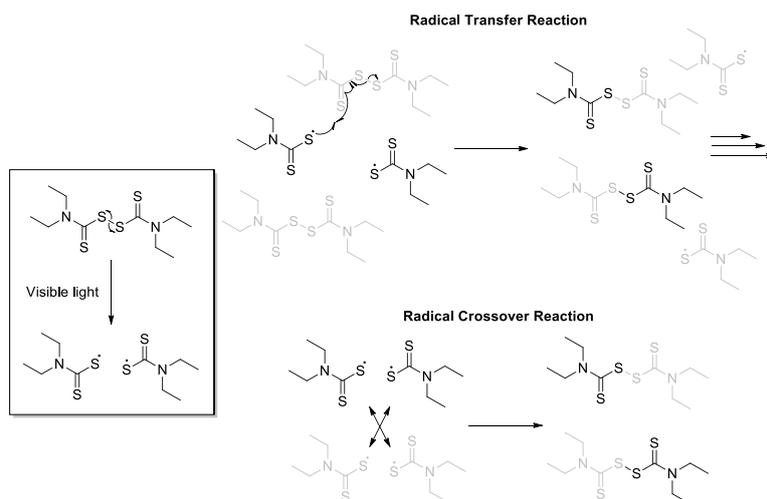


Figure 1-25 : Mécanismes radicalaires possibles des unités disulfures de thiurame.^[40]

Le matériau est capable de se réorganiser et de se réparer dans les conditions décrites ci-dessus d'après les tests de traction menés par l'équipe de Matyjaszewski (*Figure 1-26*). La meilleure efficacité de réparation obtenue est de 87 % suivant le taux des composés au sein du polymère. L'autoréparation ne s'observe pas sans la présence des groupements TDS et sans exposition à la lumière visible.

Si les surfaces coupées ne sont pas remises en contact assez rapidement, la réparation devient compromise. En effet, les radicaux S[•] migrent vers l'intérieur du polymère réticulé *via* une réorganisation continue des surfaces ou par perte d'une molécule de S=C=S, réduisant ainsi la concentration des radicaux à la surface du matériau.

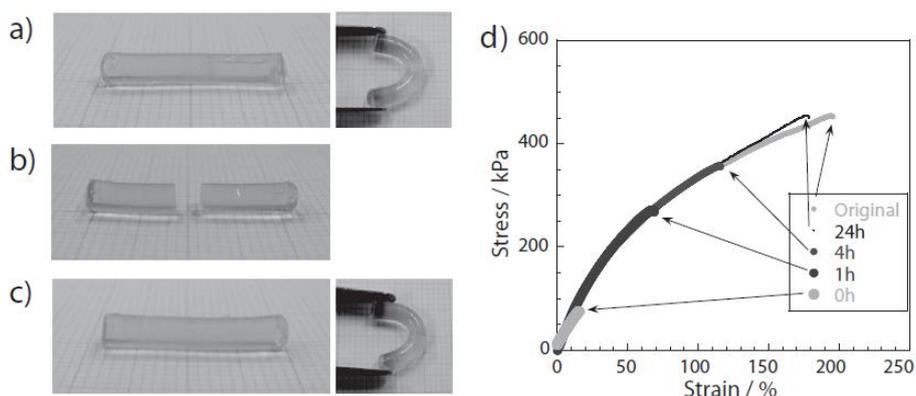


Figure 1-26 : a-c) Test de réparation ; d) Tests de traction des matériaux original et réparés.^[40]

Quant à elle, l'équipe de Yuan a mis à profit la scission et la recombinaison thermiquement réversibles des liaisons C-ON des motifs alcoxyamines au sein de chaînes

polyuréthanes.^[44] En effet, elle a développé une chaîne polyuréthane à partir de tri-HDI et de poly(oxyde d'éthylène), réticulée par des diols alcoxyamines (*Figure 1-27*). Par l'**équilibre dynamique des liaisons C-ON** entre scission et recombinaison radicalaires, les motifs alcoxyamines sont responsables de la réparation de la fissure. Contrairement aux disulfures de thiurame présentés précédemment, l'homolyse de la liaison C-ON ne se fait pas en dessous de 40 °C.

Les segments souples sont un avantage pour l'interaction des chaînes pendantes de chaque côté de la fissure. Les chaînes de poly(oxyde d'éthylène) de longueur différente mènent à une densité de réticulation plus ou moins importante du réseau ce qui va impacter la mobilité des chaînes. Plus celle-ci est faible, plus la probabilité de rencontre des radicaux pour reformer les liaisons C-ON est réduite.

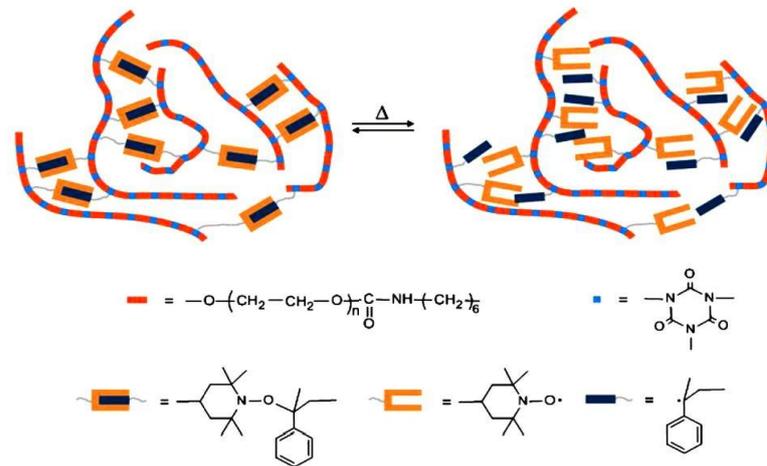


Figure 1-27 : Système développé à partir d'alcoxyamines par Yuan et al..^[44]

La réparation est faite à 80 °C. En effet, à cette température, l'équilibre entre l'homolyse et la reformation des liaisons C-ON est rapidement atteint. Une autre raison est également responsable de ce choix : à 80 °C, la concentration en radicaux reste pratiquement la même au cours du temps ce qui assure une quantité suffisante de radicaux impliqués dans le processus de réparation. La réparation se passe **sous atmosphère d'argon** à cause de la réactivité de ces radicaux et de la sensibilité à l'oxygène de la réaction réversible des alcoxyamines.

L'échantillon endommagé étant mis à 80 °C pendant 2 heures et 30 minutes sous atmosphère inerte, la fissure se répare et le spécimen réparé peut supporter un poids de 200 g (*Figure 1-28*). L'efficacité de la première réparation est de 70 % et diminue après chaque réparation. La principale raison est attribuée au caractère souple du polyuréthane. Il est difficile

de forcer les surfaces fracturées à avoir un contact intime pendant la réparation, entraînant ainsi une quantité insuffisante de liaisons C-ON impliquées dans la recombinaison radicalaire à l'interface. De plus, quelques alcoxyamines vont subir une dissociation permanente, réduisant ainsi l'efficacité.

L'efficacité de réparation augmente avec le temps jusqu'à atteindre un maximum au bout de 2 heures de réparation.

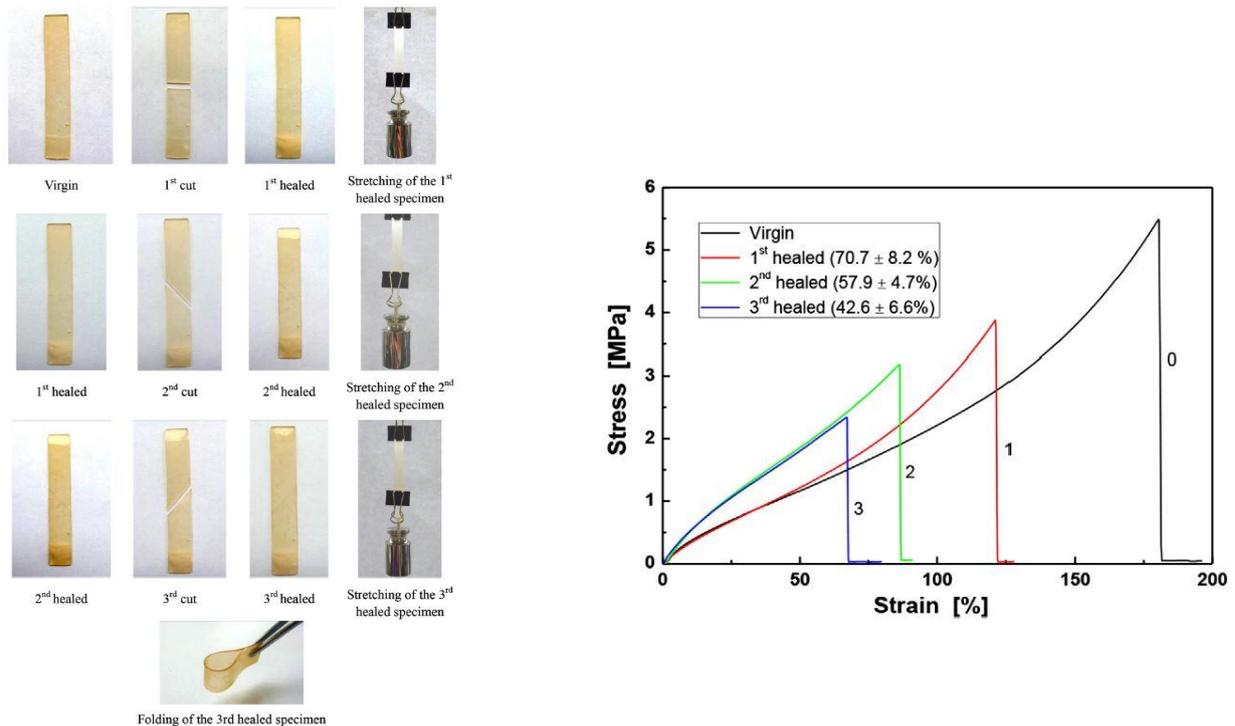


Figure 1-28 : Efficacité de la réparation via la scission et la recombinaison des liaisons C-ON des alcoxyamines.^[44]

Les tests sur les matériaux sans alcoxyamines révèlent que pour un matériau réticulé de façon covalente et irréversible, l'effet auto-réparant n'existe pas. Les alcoxyamines et leur équilibre dynamique réversible sont donc la clé de ce processus. Seulement 0,5 % de recouvrance des propriétés en traction est attribuée à l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires.

c) Réaction de métathèse

La **réaction de métathèse** se traduit par l'échange d'atomes impliquant une redistribution du squelette macromoléculaire par scission d'une liaison adéquate, telle que les

doubles liaisons carbone-carbone. La liaison entre deux atomes de soufre S-S peut également participer à une réaction de métathèse. La réaction consiste donc en un clivage de la liaison S-S, suivi d'une redistribution statistique des fragments, comme l'illustre la *Figure 1-29*.

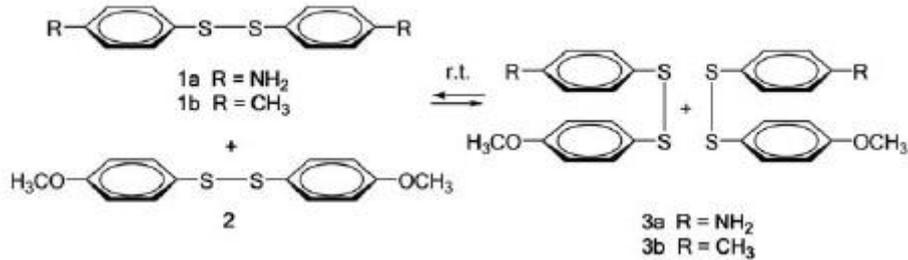


Figure 1-29 : Concept de la réaction de métathèse des liaisons disulfures.^[45]

Rekondo *et al.*^[45] ont développé un réseau de poly(urée-uréthane), à partir de poly(oxyde de propylène) et de diisocyanate d'isophrone (IPDI), réticulé de façon covalente par du bis(4-aminophényl)disulfure. L'autoréparation se produit par simple contact des surfaces de l'échantillon endommagé à température ambiante. En effet, contrairement à leurs homologues aliphatiques qui nécessitent chauffage ou lumière, la réaction de métathèse des disulfures aromatiques est connue pour se produire à l'ambiante. L'équipe a alors obtenu un matériau auto-réparant à température ambiante sans aucun catalyseur ni intervention externe.

Comme le montre la *Figure 1-30 a*), les tests de traction révèlent que la réparation de ce matériau est efficace et qu'elle atteint 97 % de récupération des propriétés d'élongation et de contrainte à la rupture après 24 heures.

Toutefois, ce phénomène d'autoréparation est attribué à deux structures : les disulfures aromatiques et les liaisons hydrogènes. Les liaisons hydrogènes formées par les groupes urées ne peuvent pas être négligées lors de ce processus, comme le montrent les tests de traction du matériau de référence sans disulfures aromatiques (*Figure 1-30 b*)). L'efficacité maximale de réparation due aux liaisons hydrogènes entre les groupes urées est de 51 %.

En conclusion, les liaisons hydrogènes donnent rapidement une réparation d'environ 50 %. Puis, la réparation quantitative est attribuée à l'effet de la métathèse des disulfures aromatiques.

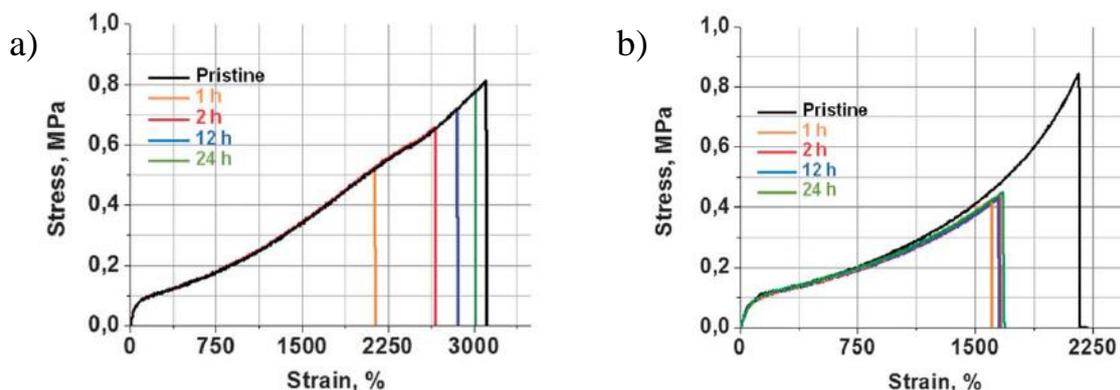


Figure 1-30 : Tests de traction du matériau initial et des matériaux réparés (cas a), ainsi que ceux des matériaux de référence sans disulfures initial et réparés (cas b), après différentes durées.^[45]

Dans le tableau périodique, l'atome de sélénium fait partie de la même colonne que l'atome de soufre. Ils ont tous les deux la capacité de se dimériser en formant une liaison covalente. Les diséléniures possèdent une énergie de liaison (172 kJ/mol) plus faible que les disulfures (240 kJ/mol)^[46], suggérant des liaisons plus dynamiques. Par conséquent, Ji *et al.*^[47] et An *et al.*^[46] ont intégré respectivement des diséléniures aliphatiques et aromatiques dans des polyuréthanes réticulés. Sur le même principe que le système précédent à base de disulfures aromatiques, le système avec diséléniures aliphatiques, développé par Ji *et al.*^[47], a besoin de conditions douces pour se réparer : la métathèse est déclenchée par la lumière visible. Le matériau recouvre 72 % de sa contrainte à rupture en 48 heures. Ce matériau ne se répare pas dans le noir, c'est pourquoi un système avec diséléniures aromatiques a été synthétisé par An *et al.*, ne nécessitant pas de stimulus pour se réparer. Dans leurs travaux, ils comparent différents systèmes basés sur des liaisons méthylènes, disulfures ou diséléniures (*Figure 1-31*). Le système avec les liaisons méthylènes présentent une faible réparation, constante au cours du temps, due aux liaisons hydrogènes entre les fonctions urées ou à la capacité des fonctions urées substituées à s'échanger à basse température. Au bout de 24 heures sans stimulus externe, le matériau avec les liaisons diséléniures présente une efficacité de réparation de 76 %, alors que le matériau avec les liaisons disulfures atteint uniquement 43 %. L'échange pour les liaisons diséléniures se produit plus rapidement et facilement que celui des liaisons disulfures, permettant une meilleure réparation.

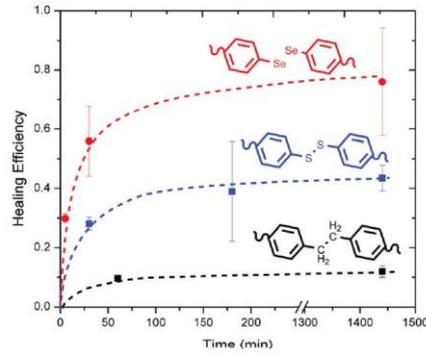


Figure 1-31 : Comparaison des efficacités de réparation pour les systèmes basés sur des liaisons méthylènes (noir), disulfures (bleu) et diséléniures (rouge).^[46]

Ces phénomènes de réparation sont basés sur un mécanisme de réaction *via* un radical [2+1]. Cet exemple d'échange dissociatif est présenté sur la *Figure 1-32*.

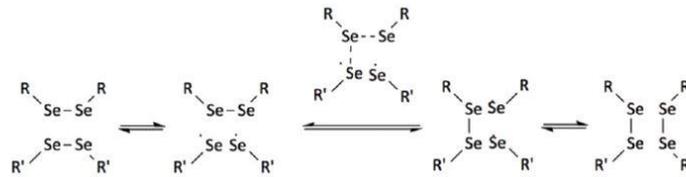


Figure 1-32 : Mécanisme de métathèse des diséléniures et des disulfures, via un état de transition à trois membres.^[46]

d) Cycloaddition photo-stimulée

La coumarine, substance naturelle provenant des plantes et beaucoup utilisée en parfumerie, est sensible à un stimulus lumineux, et plus précisément à une irradiation UV. Sous une irradiation de longueur d'onde $\lambda = 350$ nm, les motifs coumarines sont en effet capables de se photodimériser *via* une photocycloaddition [2+2]. Lors d'une irradiation à $\lambda = 254$ nm, ils se photoclivent, comme le résume la *Figure 1-33*. Ces photoréactions sont totalement réversibles.^[48]

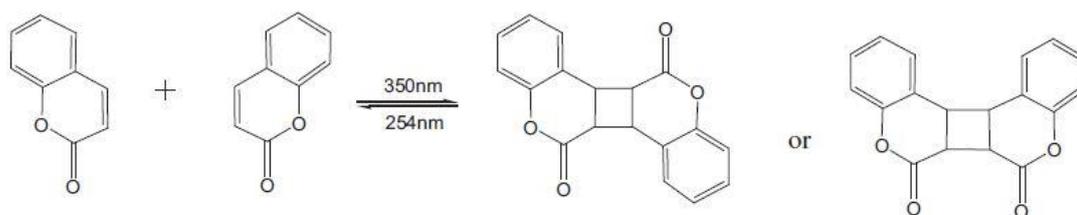


Figure 1-33 : Photoréactions de la coumarine sous irradiation d’ultraviolets.^[49]

Ling *et al.*^[48,49] ont utilisé cette photoréversibilité pour atteindre la propriété d’auto-réparation au sein d’un polyuréthane en introduisant un dérivé de la coumarine. Ce composé sert de réticulant au sein de la matrice. La réticulation se fait *via* la formation d’un cycle à 4 entre deux motifs coumarines (*Figure 1-33* et *Figure 1-34*). Il est intéressant de noter que lors de la propagation d’une fissure, les cycles les plus susceptibles de s’ouvrir sont les cycles les plus tendus, en l’occurrence ici le cyclobutane formé entre deux motifs coumarines. En ce qui concerne la contrainte à la rupture, l’équipe obtient un matériau qui récupère 100 % de ses capacités après la première réparation, suite à une irradiation à 254 nm pendant 1 minute, suivie d’une irradiation à 350 nm pendant 90 min.

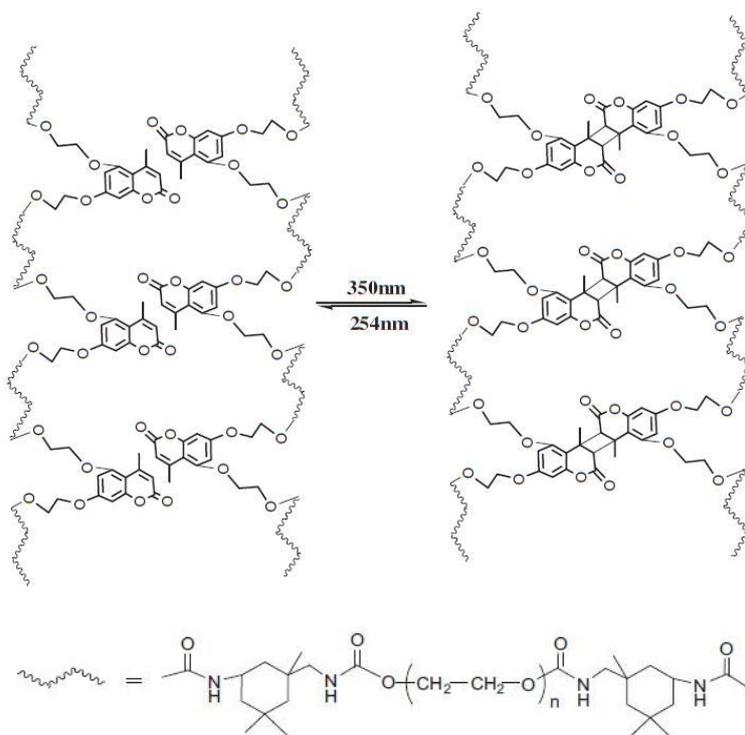


Figure 1-34 : Système développé par Ling *et al.* à base d’IPDI, de poly(oxyde d’éthylène) et de 5,7-bis(2-hydroxyéthoxy)-4-méthylcoumarine.^[49]

Un critère important pour l'obtention d'un matériau réparable de ce type est d'avoir une matrice dans un état caoutchoutique. En effet, une matrice polyuréthane réticulée par la coumarine possédant une température de transition vitreuse des segments mous de 53 °C ne présente aucun effet de réparation à température ambiante, alors que celles de T_g sub-ambiante ont une efficacité de réparation supérieure à 68 %. Les groupements responsables de la réparation doivent être capables de se mouvoir et de se réassocier librement, ce qui est possible uniquement dans l'état caoutchoutique. De plus, les liens éthers de la coumarine utilisée augmentent la mobilité localisée des chaînes, favorisant ainsi la photodimérisation des coumarines clivées dans le polyuréthane, et par conséquent la réparation. Ensuite, entre deux matériaux de basse T_g , le matériau ayant la plus basse T_g et la masse moléculaire entre points de réticulation la plus haute se répare le mieux, puisque cela augmente la mobilité des chaînes et donc celle des motifs coumarines clivés à la surface de la fracture. Ce résultat montre l'importance de la mobilité des segments de chaînes *via* leur diffusion à travers la surface endommagée : elle augmente la probabilité de rencontre de deux groupements réticulables.

Les réactions photochimiques et l'écoulement viscoélastique localisé sont responsables de la récupération des propriétés du matériau après un dommage. De plus, si la majorité de la structure réticulée du matériau en masse n'est pas affectée par l'irradiation UV, le matériau ne coule pas et continue à pouvoir supporter une charge même pendant le processus de réparation.

L'équipe de Fang a développé un système polyuréthane, dont la réparation est basée sur la même stratégie mais avec des motifs anthracènes et par conséquent un mécanisme de cycloaddition [4+4].^[50] Ce travail est intéressant pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le système est original du fait de ses deux stimuli. Contrairement au système précédent basé sur la coumarine, les dimères à partir de l'anthracène sont formés à l'aide d'une irradiation ultraviolette avec $\lambda > 300$ nm et clivés à l'aide d'une augmentation de la température à 130 °C. Ensuite, les motifs anthracènes sont fluorescents sous une irradiation à une longueur d'onde de 365 nm, permettant de visualiser la réparation de la fissure et la reformation des dimères grâce à la disparition de la fluorescence (*Figure 1-35*). Enfin, le système avec 8 wt% de motifs anthracènes a une efficacité de réparation de 94,84 % au maximum.

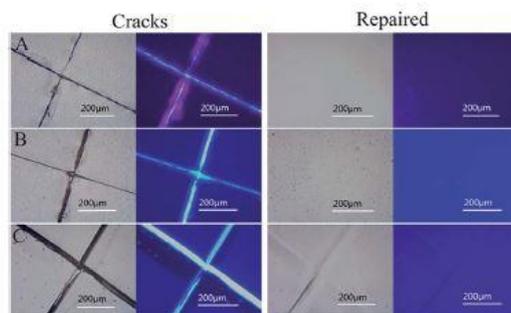


Figure 1-35 : Observation de la réparation pour des films de polyuréthane avec 1 wt% (A), 4 wt% (B) et 8 wt% (C) d'anthracènes sous lumière blanche et lumière UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$).^[50]

e) Cycloaddition thermostimulée

La réaction Diels-Alder est une **réaction chimique réversible thermiquement** entre un alcène, appelé diénophile, et un diène pour former un cyclohexène (*Figure 1-36*). On parle de cycloaddition [4+2], puisque le diénophile et le diène apportent respectivement 4 et 2 électrons pour former un cycle à 6 atomes. Du fait de son excellente réversibilité thermique, de son haut rendement, de son faible taux de réactions parasites et de ses conditions douces, cette réaction présente un atout incontestable pour la préparation de matériaux polymères réparants thermostimulés.^[51] Du et son équipe ont largement étudié l'introduction de motifs Diels-Alder au sein de polyuréthanes.^[51-55]

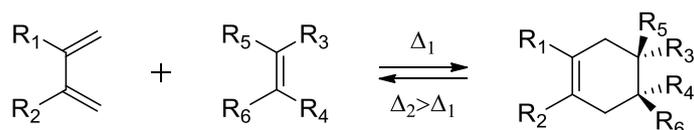


Figure 1-36 : Concept de la réaction de Diels-Alder et de la rétro Diels-Alder.

Les liaisons covalentes sigma C-C formées lors de la réaction de Diels-Alder ont une énergie de liaison de 96,2 kJ/mol,^[56] soit trois à quatre fois moins importante que pour les liaisons covalentes classiques (348 kJ/mol pour les liaisons C-C, 414 kJ/mol pour les liaisons C-H, 351 kJ/mol pour les liaisons C-O, 293 kJ/mol pour les liaisons C-N et 389 kJ/mol pour les liaisons N-H^[57]). Au cours d'un endommagement, les fissures se propageront de façon plus probable *via* la rupture des liaisons C-C des motifs Diels-Alder plutôt que *via* la rupture des autres liaisons covalentes. Par conséquent, le processus de réparation repose essentiellement sur les réactions de Diels-Alder.

L'objectif des travaux référencés ^[51-55,58] est l'obtention de matériaux se comportant comme des thermodurs à température ambiante, mais comme des thermoplastiques à températures élevées. Excepté un système linéaire, deux stratégies sont envisagées :

1-la synthèse d'une chaîne linéaire possédant des groupes pendants fonctionnels, diène et diénophile, permettant par réaction de Diels-Alder de réticuler les chaînes de polyuréthane ;

2-la réaction de monomères multifonctionnels, dont certains possèdent des groupes furanes et maléimides, afin d'obtenir un polymère réticulé contenant des motifs Diels-Alder dans les chaînes.

Les synthèses sont différentes, mais l'objectif final est le même, à savoir l'obtention d'un réseau réticulé présentant des fonctions Diels-Alder. Certains systèmes présenteront des réticulations covalentes.

Les systèmes développés par les deux équipes sont décrits dans le *Tableau 1-2*. Les abréviations du tableau sont les suivantes : PBA pour le poly(adipate de butylène), BMI pour le 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène) bismaléimide et FA pour l'amine furfurylique. Le poly-MDI est un mélange de MDI, de dimères de MDI, de trimères de MDI, et cetera, avec une fonctionnalité moyenne en NCO de 2,7.

Tableau 1-2 : Synthèse des systèmes polyuréthanes thermo-réparants basés sur des réactions de Diels-Alder.

Système		Contrainte à la rupture (Matériau initial, non endommagé)	Température et temps de réparation sur film (sauf système 6, sur un matériau massif)	Efficacité de réparation (Systèmes 1 à 5, fissures au même endroit)
Système 1 : MDI / PBA1000 / FA / BMI (linéaire) ^[52]		25,6 MPa	120 °C / 5 min	80 % (1 ^{re} réparation) 66 % (2 ^e réparation)
Système 2 : MDI / PBA1000 / FA / BMI ^[53]		40,3 MPa	120 °C / < 90 s	83 % (1 ^{re} réparation) 61 % (5 ^e réparation)
Système 3 : Poly-MDI / PBA2000 / FA / BMI ^[54]		46,5 MPa	130 °C / ~ 5 min	92,4 % (1 ^{re} réparation) 64,5 % (3 ^e réparation)
Système 4 : Poly-MDI / PBA1000 / FA / D400-maléimide ^[51]	$n_{(NCO)}/n_{(OH)} = 2,4$	19,4 MPa	(la fissure rétrécit légèrement en chauffant le matériau jusqu'à 80 °C)	94,3 %
	$n_{(NCO)}/n_{(OH)} = 2,7$	28,2 MPa		80,8 %
Système 5 : Poly-MDI / PBA1000 / FA / T403-maléimide ^[51]	$n_{(NCO)}/n_{(OH)} = 2,8$	27,9 MPa		65,5 %
	$n_{(NCO)}/n_{(OH)} = 2,5$	31,7 MPa		88,3 %
	$n_{(NCO)}/n_{(OH)} = 2,3$	22,3 MPa		78,0 %
Système 6 : HDI / FA / N-(2-hydroxyethyl)- maleimide / Triéthanolamine ^[58]	1 mole de DA / 1 TEA / 2,5 HDI	76,8 MPa		Pas d'informations (processus de réparation sur 10,5 h avec température maximale de 135 °C)
	1,5 mole de DA / 1 TEA / 3 HDI	87,3 MPa	84,08 % (1 ^{re} réparation) 75,89 % (2 ^e réparation)	
Système 7 : MDI / PBA1000 / FA / BMI / Triméthylolpropane ^[55]		51,0 MPa	120 °C / 30 s	90,2 % (1 ^{re} réparation) 75,6 % (2 ^e réparation)

L'évolution des recherches de Du *et al.*^[51-55] a pour but de combiner de bonnes propriétés mécaniques du matériau avec des conditions acceptables de réparation (température et temps relativement peu élevés) et une bonne efficacité de réparation.

Les liaisons Diels-Alder ont été introduites dans un premier temps au sein d'un polyuréthane linéaire (système 1).^[52] En réticulant les chaînes de polyuréthane à l'aide de groupes pendants diène et diénophile (système 2),^[53] la contrainte à la rupture est augmentée malgré une concentration plus faible en motifs Diels-Alder. Toutefois, de par son haut pourcentage de segments rigides et son importante densité de réticulation, le matériau est dur et cassant. Aussi, les propriétés mécaniques et l'efficacité de réparation peuvent être encore améliorées. Pour cela, le pourcentage de segments souples au sein du matériau est augmenté soit en utilisant un polyol de masse molaire plus élevée (système 3),^[54] soit en remplaçant le bismaléimide par un bismaléimide sans benzène pour baisser la rigidité (systèmes 4 et 5).^[51] De plus, la présence de groupes pendants du système 5 par rapport au système 4 limite la mobilité des chaînes polymères qui est essentielle pour une bonne réparation.

Le matériau plus mou avec le PBA2000 (système 3) présente de meilleures propriétés mécaniques que le système 2 et une meilleure efficacité de réparation. De même, les matériaux avec un bismaléimide sans benzène (systèmes 4 et 5) sont plus performants en ce qui concerne la réparation tout en ayant d'excellentes propriétés mécaniques. Toutefois, une température de 130 °C, ainsi que des temps de réparation de 5-10 minutes, ont été jugés comme trop importants par rapport au polyuréthane linéaire (système 1). En effet, un temps de réparation trop élevé augmente le risque de réactions secondaires.

L'équipe de Du a alors développé un polyuréthane linéaire avec des motifs Diels Alder, légèrement réticulé par du triméthylolpropane (système 7).^[55] Cette stratégie a permis d'une part d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau et d'autre part de réduire le temps et la température de réparation. Le risque de réactions secondaires est alors diminué et le matériau présente une très bonne efficacité de réparation. La fissure, sur la *Figure 1-37*, évolue peu pour des températures inférieures à 80 °C, mais commence à disparaître à 100 °C, une température 20 ou 30 °C inférieure aux autres systèmes. Quand la température atteint 120 °C, elle disparaît en 30 secondes. La réparation est attribuée aux réactions de rétro Diels-Alder qui ont lieu au-delà de 80 °C, phénomène accéléré par une hausse de la température. De plus, ce système possède une contrainte à la rupture plus grande que les autres systèmes (excepté le système 6).

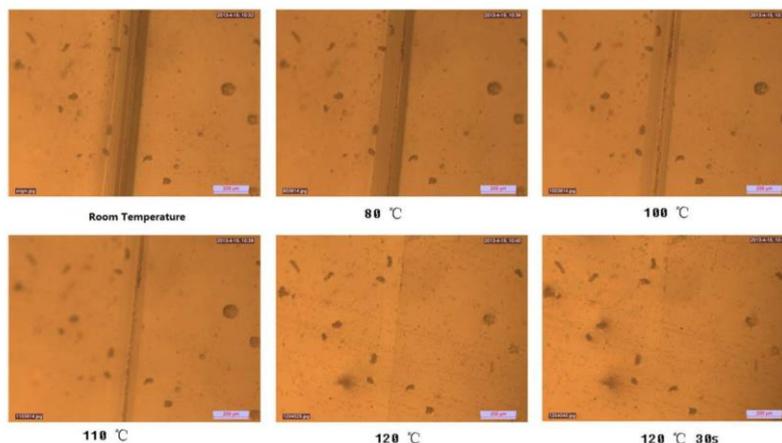


Figure 1-37 : Réparation d'une fissure via les réactions de Diels-Alder.^[55]

Bien que le temps et la température de réparation du système 6,^[58] développé par Heo et Sodano, ne soient pas aussi intéressants (temps de réparation supérieur à 10 heures), ce matériau présente un certain avantage. En plus d'être thermo-réparant, il est également à mémoire de forme. Par conséquent, une force extérieure n'est pas nécessaire pour refermer la fissure, qui se résorbe de façon autonome par effet de mémoire de forme. La réparation se fait alors plus facilement.

De façon générale, l'efficacité de réparation n'atteint pas une valeur de 100 % dans les systèmes développés. Les réactions de Diels-Alder ne sont pas complètement efficaces : le processus de rétro Diels-Alder n'est pas total en solution et par conséquent, est attendu moins effectif dans un matériau massif à cause des effets stériques.^[58] Il est possible qu'il reste des motifs Diels-Alder dissociés en furane et maléimide dans le réseau. Après deux cycles chauffage/refroidissement, plus de 80 % des liaisons Diels-Alder peuvent être régénérées dans le polyuréthane linéaire (système 1).^[52]

La présence de motifs Diels-Alder permet donc d'obtenir des polyuréthanes présentant de bonnes propriétés de réparation sous un stimulus thermique, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques. Toutefois, il faut noter que tous les tests de réparation sont faits sous un flux d'azote, certainement pour éviter les réactions secondaires.

Comparée à la réparation *via* les liaisons alcoxyamines -C-ON présentées précédemment (également sous gaz inerte), où la réparation se fait en une seule étape d'équilibre dynamique des liaisons -C-ON à une certaine température, il faut ici chauffer

au-dessus d'une température caractéristique pour déconnecter les liens Diels-Alder et refroidir pour les reconnecter.

f) Conclusions

Les thermodurcissables présentent par définition une réticulation chimique irréversible, les rendant irréparables et difficiles à recycler. L'introduction de nœuds de réticulation capables de s'échanger de façon dynamique peut conférer des capacités de réparation et de remodelage. Toutefois, certains de ces mécanismes mettent en jeu des composés intermédiaires radicalaires, qui peuvent s'oxyder et entraîner ainsi une dégradation de la matrice et une perte des propriétés recherchées, nécessitant alors des milieux inertes. De plus, au-dessus de la température d'intérêt (par exemple la température d'homolyse de la liaison -C-ON ou la température de rétro Diels-Alder) ou à une certaine longueur d'onde dans le cas d'un stimulus photo-induit, le matériau présente une chute brutale de viscosité, due à la diminution du nombre de liaisons entre macromolécules. Cette chute de viscosité et cette perte d'intégrité du réseau entraînent la nécessité d'un moule pour la réparation et la remise en forme, tout comme les thermoplastiques.

L'idée serait donc de garder une **densité de liaisons constante entre chaînes macromoléculaires** quelle que soit la température. Ceci est possible si la chimie réversible repose sur des **échanges associatifs** (*Figure 1-21*).

II.2.3-Dynamique basée sur des échanges associatifs

a) Concept des vitrimères

Une autre approche pour la création de matériaux réparants est le concept des **vitrimères**, développé par l'équipe de Leibler^[59] en 2011. Les vitrimères combinent d'excellentes propriétés mécaniques aux températures d'utilisation à de la malléabilité aux températures élevées, tout en conservant leur insolubilité à toute température. Cette classe de matériaux correspond à des réseaux de polymère dont les réticulations subissent des **échanges associatifs** à des températures élevées, généralement en présence de catalyseurs (*Figure 1-21* et *Figure 1-38*). À basse température, les échanges sont si lents que les vitrimères se comportent comme des thermodurcissables classiques. À haute température, le réseau polymère peut se réorganiser avec un temps de réaction d'échange court, en **conservant à tout instant un nombre constant de points de réticulation**, évitant ainsi une chute drastique de la viscosité.

Il se comporte alors comme un liquide viscoélastique. De façon remarquable, ces matériaux ont la capacité d'être remis en forme **sans perdre à aucun moment l'intégrité du réseau**. Le comportement de cette classe de matériaux a été assimilé au comportement du verre, d'où le nom « vitrimère ».

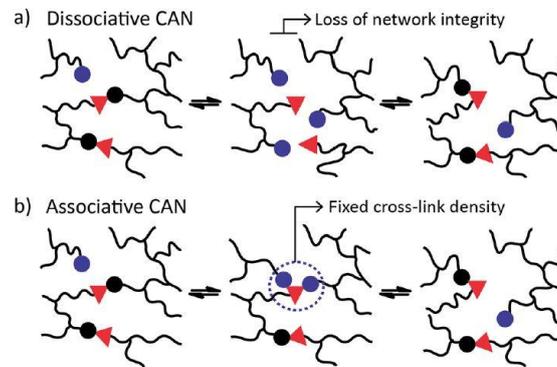


Figure 1-38 : Concept des échanges associatifs en comparaison des échanges dissociatifs.^[60]

La viscosité de ces matériaux est essentiellement contrôlée par les réactions d'échange à haute température. Par conséquent, la viscosité décroît avec l'augmentation de la température suivant la **loi d'Arrhénius** (équation 1.2). Le passage entre les états solide et liquide ne se fait pas de façon abrupte comme pour les matériaux présentés précédemment subissant des échanges dissociatifs. De plus, la viscosité ne suit pas la loi William Landel Ferry (équation 1.3) comme dans le cas des thermoplastiques. Ces comportements sont résumés sur la Figure 1-39.

$$\eta = \eta_0 * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.2)$$

$$\log \eta = \frac{-C_1^0 * (T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad (1.3)$$

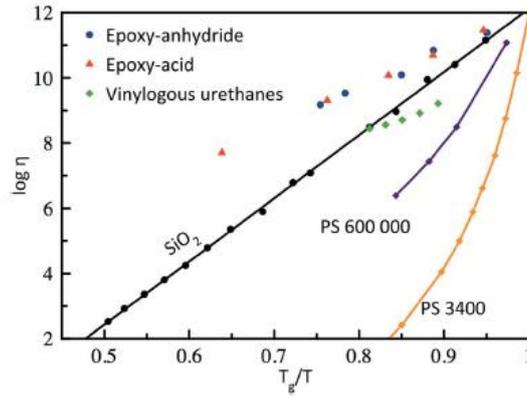


Figure 1-39 : Viscosité en fonction de la température de thermoplastiques (PS 3 400, PS 600 000), du verre (SiO_2) et de différents vitrimères (époxy-anhydride, époxy-acide et uréthane vinylogue).^[60]

De plus, les vitrimères possèdent une seconde température caractéristique, totalement décorrélée de la température de transition vitreuse : la température dite de figeage de la topologie du réseau T_v . Cette température est liée à la cinétique des réactions d'échange. Lors d'un refroidissement, les réarrangements topologiques du réseau deviennent trop lents pour être effectifs à partir de cette température T_v . Les points de réticulation et la topologie du réseau semblent fixés. D'un point de vue macroscopique, la transition de figeage de la topologie du réseau se manifeste comme la transition vitreuse, excepté que sous la température correspondante, le matériau se comporte comme un solide élastique et non pas comme un solide vitreux. Conventionnellement, cette température est définie pour $\eta = 10^{12}$ Pa.^[61,62]

Deux cas peuvent être distingués. D'une part, le vitrimère a une **T_g inférieure à sa T_v** (Figure 1-40 a)). Le matériau est dans un état de solide vitreux pour $T < T_g$ et dans un état caoutchoutique pour $T_g < T < T_v$. Tant que la température est inférieure à la température T_v , le réseau est fixe, puisque les réactions d'échange sont trop lentes. Pour une température supérieure à T_v , la vitesse d'échange devient suffisante et l'écoulement est ainsi contrôlé par la cinétique des réactions d'échange des liens de réticulation. La viscosité suit une décroissance de type Arrhénius (équation 1.2). D'autre part, le vitrimère a une **T_g supérieure à la T_v** . Dans ce cas (Figure 1-40 b)), la température T_v est hypothétique, puisqu'en dessous de T_g , le réseau est fixé par le manque de mobilité des segments de chaînes. Pour $T > T_g$, il existe deux phases. Dans la première phase, la cinétique de réarrangement du réseau est limitée par la diffusion et ces réarrangements sont dominés par les mouvements des segments de chaînes. La viscosité suit la loi de William Landel Ferry (équation 1.3). Dans une seconde phase, la cinétique de

réarrangement de la topologie du réseau est ensuite contrôlée par les réactions d'échange et l'évolution de la viscosité suit une loi d'Arrhénius (équation 1.2).

Ces deux transitions, ainsi que leurs températures, sont dépendantes de la densité de réticulation, de la rigidité intrinsèque des unités monomères, de la cinétique de la réaction d'échange et de la densité des groupes/liasons échangeables.

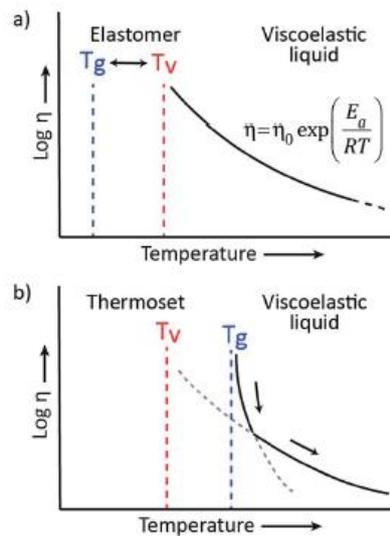


Figure 1-40 : Comportement viscoélastique des vitrimères dans les cas où $T_g < T_v$ (a) et où $T_g > T_v$ (b).^[60]

Pour résumer, les vitrimères sont considérés comme une nouvelle classe de matériaux au même titre que les thermoplastiques et les thermodurs. Il combine les propriétés intéressantes des deux classes précédentes. Un vitrimère est défini par les caractéristiques suivantes.^[60]

1-C'est un réseau de chaînes macromoléculaires liées entre elles de façon covalente, formant ainsi un réseau organique. Ce dernier est capable de **changer sa topologie sans perdre son intégrité** via des réactions d'échange associatif qui nécessitent une hausse de la température. A toute température, la connectivité du réseau est conservée : les liaisons covalentes sont rompues uniquement lorsque de nouvelles sont formées, ce qui en fait un **réseau permanent et dynamique**.

2-À haute température, la viscosité est contrôlée par les réactions d'échange, ce qui entraîne une **décroissance thermique de la viscosité suivant la loi d'Arrhénius**.

3-Ce matériau présente un comportement viscoélastique avec deux transitions thermiques et deux températures caractéristiques : la **température de transition vitreuse Tg** usuelle entre les états caoutchoutique et vitreux, ainsi que la **température de réarrangement de la topologie Tv** entre les états de solide viscoélastique et de liquide viscoélastique.

Un vitrimère possède un comportement de thermodur aux températures d'usage, c'est-à-dire qu'il ne flue pas. Toutefois, en chauffant, le réseau peut se réorganiser de façon significative, résultant d'un écoulement macroscopique tout en conservant l'intégrité du matériau. Il possède un comportement qui se rapproche de celui des thermoplastiques.

b) Quelques exemples de vitrimères

Le premier vitrimère, synthétisé par l'équipe de Leibler,^[59] est une résine époxy de module 4 MPa à température ambiante (gamme de modules des élastomères, des caoutchoucs), contenant des fonctions esters, des fonctions hydroxyles libres et un catalyseur $Zn(OAc)_2$ pour favoriser les réactions de transestérification. La cinétique de ces réactions d'échange est étudiée *via* des mesures de temps de relaxation, valant environ 58 heures à 100 °C, un an à 40 °C et 6 ans à température ambiante. A partir de ce réseau, insoluble et caoutchoutique à température ambiante, des formes complexes peuvent être facilement faites en chauffant et déformant un échantillon sans avoir recours à des moules (*Figure 1-41*).

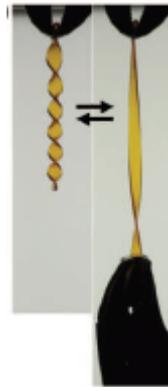


Figure 1-41 : *Elastomère mis en forme en chauffant sans moule sous forme de fusilli. Forme réversible en chauffant et en appliquant une contrainte.*^[59]

Pour s'affranchir de la présence d'un catalyseur, les équipes de Du Prez et Leibler ont synthétisé le premier vitrimère sans catalyseur dont la dynamique se base sur des réactions d'échange entre des amines et des uréthanes vinylogues.^[63,64] Ce matériau de module d'environ 2 GPa recouvre totalement ces propriétés mécaniques après 30 minutes à 150 °C sous presse à compression.^[63] Il présente d'excellentes propriétés de recyclage pendant 4 cycles endommagement/réparation sans perdre ses propriétés mécaniques (propriétés de traction, modules de conservation et de perte) et sans changement d'aspect. Cette transamination peut

facilement être influencée en matière de cinétique par l'utilisation d'additifs acides ou basiques.^[64]

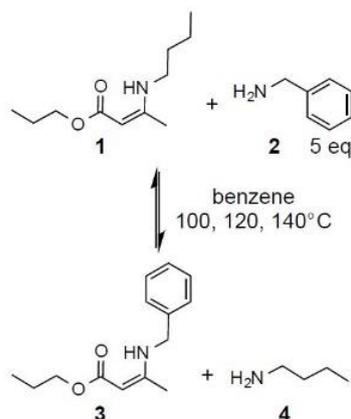


Figure 1-42 : Echange entre un amine et un uréthane vinylogue à l'échelle moléculaire.^[63]

Récemment, les vitrimères ont beaucoup été développés et de nouvelles réactions d'échange associatif ont été envisagées. En plus des deux exemples cités précédemment, sont décrits dans la littérature des vitrimères basés sur la transestérification,^[65] la transcarbamylation,^[66] la transcarbonation,^[67] la métathèse des dioxaborolanes,^[68,69] la transalkylation des liaisons C-N.^[70] Leurs propriétés sont détaillées dans le *Tableau 1-3*. Les exemples portant sur des bases polyuréthanes sont décrits par la suite.

Des matériaux avec un comportement proche de celui des vitrimères sont également décrits dans la littérature.^[60,71] Ils sont basés sur des échanges associatifs, tels que la métathèse des oléfines,^[72,73] la réaction d'échange entre un silanol et un siloxane,^[74] la réaction d'échange entre une imine et une amine^[75,76] entre autres.

c) Des vitrimères polyuréthanes par transestérification

Dans la lignée des travaux de Leibler, Brutman *et al.*^[65] ont synthétisé un vitrimère, ayant un module de 2 GPa environ, à base de diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) et de polylactide en étoile quatre branches terminées par des groupes hydroxyles en présence d'un catalyseur de Sn(Oct)₂. En faisant varier la proportion de ces deux composés, des fonctions hydroxyles libres peuvent être présentes.

La dynamique de réparation est basée sur des réactions de transestérification catalysées par Sn(Oct)₂ entre les groupes hydroxyles libres et les fonctions esters présentes dans le polylactide. Sans ce catalyseur, le matériau relaxe uniquement 3 % de la contrainte pendant

5 000 s (*Figure 1-43 b*)). Le catalyseur est donc nécessaire pour les réactions d'échange au sein du matériau et donc pour la réparation. A taux constant de catalyseur, en augmentant le nombre de fonctions hydroxyles libres, les terminaisons hydroxyles réactives de chaînes sont plus libres de se mouvoir en raison d'une réticulation moins importante et le matériau relaxe alors plus vite (*Figure 1-43 a*)). Sans fonctions hydroxyles libres, on s'attend à ne pas avoir de relaxation de contrainte au sein du matériau. Les auteurs expliquent cette relaxation par la conversion incomplète des fonctions isocyanates du MDI. Ces matériaux présentent de bonnes efficacités de réparation. Par exemple, le matériau avec un taux isocyanate : hydroxyle de 0,75 et un taux $\text{Sn}(\text{Oct})_2$: hydroxyle de 0,050 a une efficacité de réparation de 61 % pour l'élongation à rupture, 102 % pour la contrainte à la rupture et de 133 % en ce qui concerne le module.

La température T_v étant proche de la température de transition vitreuse T_g , dès que le matériau est dans l'état caoutchoutique, le réseau est capable de se réarranger *via* les réactions de transestérification.

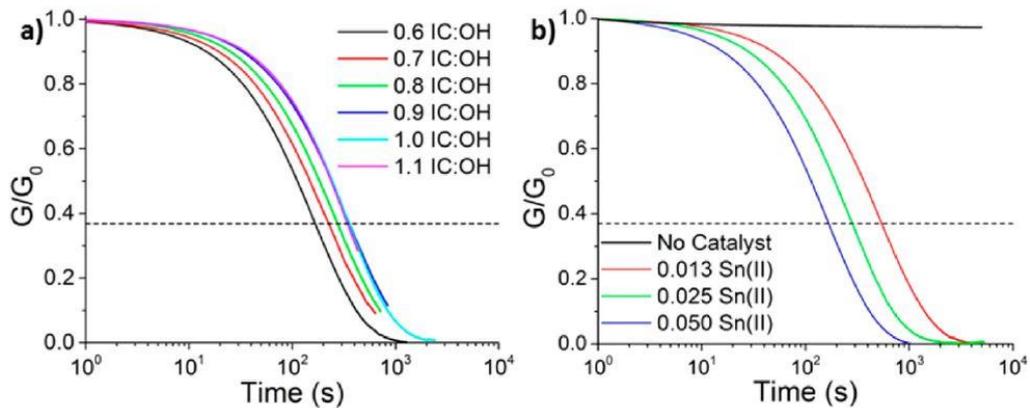


Figure 1-43 : Relaxation de contrainte en fonction du taux isocyanate : hydroxyle (cas a) et du taux catalyseur : hydroxyle (cas b).^[65]

d) Des vitrimères polyuréthanes par transcarbamoxylation

Dans l'optique de ne pas utiliser de catalyseur pour la dynamique de réparation, Fortman *et al.*^[66] ont développé un polyhydroxyuréthane à partir de carbonates cycliques à six atomes et d'amines polyfonctionnelles (*Figure 1-44*). Ce vitrimère présente un groupe hydroxyle par fonction carbamate. La remise en forme de ce vitrimère, sous activation thermique et mécanique, se fait à 160 °C et sous une pression de 4 MPa pendant 8 heures afin de permettre

la meilleure recouvrance des propriétés de traction. Elle ne nécessite pas l'incorporation d'un catalyseur. Ce matériau présente une recouvrance de 76 % de son module d'Young, de 69 % de son élongation à la rupture et de 74 % de sa contrainte à la rupture. La recouvrance incomplète des propriétés de traction est attribuée à une faible décomposition chimique du réseau qui se passe lentement à des températures élevées sur des temps longs.

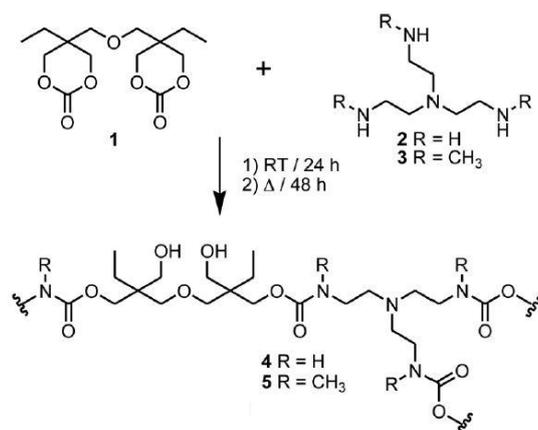


Figure 1-44 : Système polyhydroxyuréthane de type vitrimère à réparation thermo-stimulée.^[66]

Le mécanisme de réparation repose sur une **réaction isodesmique d'échange** des carbamates. Ce mécanisme associatif, nommé réaction de transcarbamoxylation, est basé sur l'échange des groupes hydroxyles libres avec les liaisons carbamates à haute température. Plus précisément, la contrainte mécanique entraîne une perturbation au niveau du doublet non liant de l'azote de façon à le sortir du système conjugué des électrons π du carbonyle, rendant le carbamate plus susceptible de subir des attaques nucléophiles de la part des fonctions hydroxyles libres. L'intermédiaire orthocarbamique a plus de chances de reformer le carbamate en expulsant le groupe alkoxy et de relâcher ainsi un maximum de contrainte. Dans ce processus, les fonctions hydroxyles libres sont essentielles : après acétylation de ces fonctions, le matériau ne recouvre plus que 10 % de ses propriétés.

La décomposition des carbamates en isocyanates et alcools peut exister comme processus dissociatif pour relâcher la contrainte au sein du matériau, mais celle-ci se produit à plus haute température (supérieure à 200 °C).

Dans le cas des carbamates, la transcarbamoxylation classique (*Figure 1-45*) est un processus lent sans catalyseur, c'est pourquoi des fonctions libres sont incorporées dans le cas

du polyhydroxyuréthane. Un inconvénient de cette approche serait la synthèse considérée longue et fastidieuse. Zheng *et al.*,^[77] quant à eux, montrent que les changements topologiques du réseau induits par transcarbamoxylation en présence de catalyseur sont possibles intrinsèquement pour un polyuréthane thermodur à mémoire de forme. Contrairement aux matériaux à mémoire de forme classiques, il présente intrinsèquement une plasticité thermique à 130 °C qui lui permet de relaxer les contraintes qui lui sont appliquées à cette température et de garder la forme imposée de façon permanente. Le matériau présente ainsi des propriétés de thermoformabilité.

Yan *et al.* ont approfondi ces résultats en créant un vitrimère polyuréthane multifonctionnel.^[78] Via la transcarbamoxylation des liaisons carbamates en présence de catalyseur, ces vitrimères sont à mémoire de forme et peuvent également être thermoformés et réparés. Ils sont remis en forme à 180 °C pendant 2 h sous une pression de 10 MPa. L'efficacité de réparation s'élève à 90 % en ce qui concerne la contrainte à la rupture.

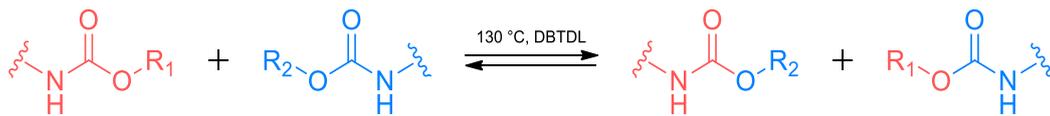


Figure 1-45 : Réaction d'échange des liaisons carbamates : la transcarbamoxylation.^[77]

e) Conclusions

Le concept développé avec les vitrimères permet de garder à tout instant et à toute température l'intégrité du réseau, en conservant un nombre de points de réticulation constant. Contrairement aux matériaux dont la dynamique est basée sur des échanges dissociatifs, le matériau ne connaît pas de chute brutale de viscosité lors de l'augmentation de température, ce qui ne rend pas nécessaire le moule pour la réparation ou la remise en forme.

Au cours des dernières années, la chimie des échanges associatifs a beaucoup été employée pour l'élaboration de nouveaux types de vitrimères.

Par ailleurs, la plupart des vitrimères développés ont des modules d'Young de l'ordre du gigapascal et ont la capacité de se réparer, à l'instar de la résine thermodur époxy-anhydride développée par Leibler.^[59] Ces matériaux allient des modules d'Young élevés avec des capacités de réparation et de thermoformage.

Tableau 1-3 : Caractéristiques de différents vitrimères décrits dans la littérature.

Polymère	Réaction d'échange	T _g (°C)	T _v (°C)	E _a (kJ/mol)	σ _{max} (MPa)	ε _{max} (%)	E (MPa)	η (%)
Résine époxy-acide ^[59,79,80]	Transestérification	~15	~57	~80	9	~180	4	/
Résine thermodur époxy-anhydride ^[59]	Transestérification	80	/	~88	~55	7,5	1,8*10 ³	~100
Réseau époxy-acide en présence de nanotubes de carbone ^[81]	Transestérification	45	~160	/	~25	~22	/	/
Poly lactide réticulé par MDI ^[65]	Transestérification	~60	~60	~150	~55	~5	~1,7*10 ³	67 (ε) 102 (σ) 133 (E)
Polyhydroxyuréthane ^[66]	Transcarbamylation	54	111	111	72	6,9	2,2*10 ³	75
Poly(1,2,3-triazolium) ^[70]	Transalkylation des liaisons C-N	-11	98	140	~1,2	~20	~10	~50 (E) ~100 (σ)
Poly(uréthane vinylogue) ^[63]	Transamination	87	29	60	~90	~6,8	~2,1*10 ³	~100
PMMA ^[68]	Métathèse des dioxaborolanes	80-100	/	77	45	/	~1,8*10 ³	/

III-Conclusion

Dans ce chapitre ont été décrites les principales stratégies extraites de la littérature pour obtenir des matériaux polyuréthanes réparants. Les matériaux réparants sont séparés en deux grandes catégories, les matériaux ayant une réparation irréversible et ceux ayant une réparation réversible.

Les matériaux ayant une réparation irréversible, dite extrinsèque, sont principalement basés sur l'incorporation de microcapsules d'agents réparants au sein d'une matrice polyuréthane. Ce concept permet une réparation sans autre stimulus que l'endommagement mécanique. Malgré une efficacité de réparation avérée de l'approche extrinsèque, les microcapsules une fois utilisées ne sont plus disponibles pour réparer un second endommagement dans la même zone, rendant ainsi la réparation unique. Un inconvénient majeur est la différence chimique et physique entre la matrice polymère et les zones réparées, entraînant sans doute une modification dans les propriétés.

Dans cette approche, le polyuréthane n'est que spectateur et n'intervient nullement dans le processus de réparation. Par ailleurs, il est envisageable d'utiliser des monomères liquides, précurseurs du polyuréthane, directement piégés dans les capsules afin de mettre à profit les réactions de polyaddition au sein de la matrice hôte après endommagement.

Ne présentant pas de limitations en ce qui concerne les endommagements multiples, les matériaux à réparation intrinsèque, reposant sur des liaisons chimiques réversibles, non-covalentes ou covalentes, permettent *a priori* une réparation illimitée. Décrites dans la littérature sur un grand nombre de polymères de nature chimique différente, les principales stratégies connues ont été appliquées aux polyuréthanes.

Dans le cas de matériaux pour lesquels le processus de réparation est basé sur des liaisons non covalentes, certaines limites peuvent être mentionnées malgré de bonnes efficacités de réparation. Par exemple, les liaisons supramoléculaires, de faible énergie de liaisons, ne sont pas toujours synonymes de bonnes propriétés mécaniques et une réticulation covalente pour atteindre des matériaux plus rigides peut être un frein à la dynamique nécessaire à la réparation. D'autre part, les deux surfaces endommagées doivent souvent être remises en contact rapidement, afin d'éviter une réassociation des liaisons dans chaque partie de l'échantillon au détriment d'une réassociation au niveau de la zone endommagée. Cet effet devrait pouvoir être

limité dans le cas d'interactions non covalentes plus fortes *via* l'utilisation d'agents de réparation ioniques.

Reposant sur une chimie covalente réversible, la seconde classe de matériaux à réparation intrinsèque nécessite généralement un stimulus thermique ou photochimique à cause des forces d'interaction plus fortes. Plusieurs mécanismes utilisent des intermédiaires radicalaires lors de la réparation, ce qui peut être un inconvénient de par la sensibilité des radicaux, qui rend cette approche peu robuste.

Il est important de distinguer les réparations basées sur des échanges dissociatifs et celles reposant sur des échanges associatifs. Dans les deux cas, de bonnes efficacités de réparation sont obtenues. Par contre, les matériaux avec échanges dissociatifs présentent une chute brutale de viscosité due à la diminution du nombre de liaisons entre macromolécules lors de la réparation, ne permettant pas de pouvoir atteindre un de nos objectifs, à savoir l'élaboration d'un matériau thermoformable. *A contrario*, les vitrimères basés sur des échanges associatifs conservent à tout instant et à toute température un nombre constant de points de réticulation, évitant ainsi une chute brutale de la viscosité. En plus d'être réparants, ils sont remis en forme sans perdre à aucun moment l'intégrité du réseau et ils sont donc thermoformables.

Quelles que soient les stratégies développées pour atteindre des propriétés de réparation ou de thermoformage, une dynamique des chaînes s'avère être primordiale au processus. En marge de la dynamique des chaînes, le polyuréthane a la particularité de présenter des liaisons hydrogènes intermoléculaires de par sa structure chimique. Il ressort de cette étude bibliographique que les liaisons hydrogènes contribuent significativement aux processus de réparation.

Ce bilan bibliographique met en avant un large éventail de stratégies possibles pour élaborer des polyuréthanes (auto-)réparants. Néanmoins, un grand nombre d'entre elles montre des limites à l'obtention des différentes propriétés souhaitées (en particulier l'aspect thermoformabilité) et à l'élaboration de matériaux à visée industrielle. Le modèle des vitrimères semble répondre en tout point à notre cahier des charges. Par conséquent, la stratégie que nous avons suivie pour élaborer nos matériaux hybrides repose sur les critères exposés pour l'élaboration de vitrimères : la formation d'un réseau polymère *via* une réticulation par des

liaisons fortes et un mécanisme d'échange des liaisons associatif pour maintenir constant le nombre de points de réticulation.

Références

- [1] W. Hayes, B. W. Greenland, *Healable Polymer Systems*, Royal Society Of Chemistry, **2013**.
- [2] B. Aïssa, D. Therriault, E. Haddad, W. Jamroz, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, *2012*, 1–17.
- [3] S. Y. An, D. Arunbabu, S. M. Noh, Y. K. Song, J. K. Oh, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13058–13070.
- [4] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, *40*, 179–211.
- [5] S. Burattini, B. W. Greenland, D. Chappell, H. M. Colquhoun, W. Hayes, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1973–1985.
- [6] S. Billiet, X. K. D. Hillewaere, R. F. a Teixeira, F. E. Du Prez, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 290–309.
- [7] W. H. Binder, *Self-Healing Polymers : From Principles to Applications*, Wiley-VCH, **2013**.
- [8] T. Szmechtyk, N. Sienkiewicz, J. Woźniak, K. Strzelec, *Curr. Chem. Lett.* **2015**, *4*, 61–66.
- [9] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794–797.
- [10] P. D. Tatiya, R. K. Hedaoo, P. P. Mahulikar, V. V. Gite, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 1562–1570.
- [11] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *J. Microencapsul.* **2003**, *20*, 719–730.
- [12] R. S. Jadhav, V. Mane, A. V Bagle, D. G. Hundiwale, P. P. Mahulikar, G. Waghoo, *Int. J. Ind. Chem.* **2013**, *4*, 31–39.
- [13] K. S. Toohey, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 581–585.
- [14] A. P. Esser-Kahn, P. R. Thakre, H. Dong, J. F. Patrick, V. K. Vlasko-Vlasov, N. R. Sottos, J. S. Moore, S. R. White, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3654–3658.
- [15] S. M. Bleay, C. B. Loader, V. J. Hawyes, L. Humberstone, P. T. Curtis, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2001**, *32*, 1767–1776.
- [16] Y. Jinglei, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Macromolecules* **2008**, *41*, 9650–9655.

- [17] M. M. Caruso, B. J. Blaiszik, H. Jin, S. R. Schelkopf, D. S. Stradley, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 1195–1199.
- [18] E. Koh, N.-K. Kim, J. Shin, Y.-W. Kim, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16214–16223.
- [19] B. Ghosh, M. W. Urban, *Science* **2009**, *323*, 1458–1460.
- [20] B. Ghosh, K. V. Chellappan, M. W. Urban, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 14473–14486.
- [21] T. S. Coope, U. F. J. Mayer, D. F. Wass, R. S. Trask, I. P. Bond, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4624–4631.
- [22] B. J. Blaiszik, M. M. Caruso, D. A. McIlroy, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, *Polymer* **2009**, *50*, 990–997.
- [23] F. Herbst, D. Döhler, P. Michael, W. H. Binder, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 203–220.
- [24] I. Yilgör, E. Yilgör, G. L. Wilkes, *Polymer* **2015**, *58*, A1–A36.
- [25] L. Huang, N. Yi, Y. Wu, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Huang, Y. Ma, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2224–2228.
- [26] S. Thakur, N. Karak, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12334–12342.
- [27] Y. J. Kim, P. H. Huh, B. K. Kim, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 468–474.
- [28] Y. Zhang, Y. Qi, Z. Zhang, *J. Polym. Res.* **2015**, *22*, Article 94.
- [29] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- [30] B. W. Greenland, S. Burattini, W. Hayes, H. M. Colquhoun, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8346–8354.
- [31] S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. MacKay, I. W. Hamley, S. J. Rowan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12051–12058.
- [32] A. Feula, A. Pethybridge, I. Giannakopoulos, X. Tang, A. Chippindale, C. R. Siviour, C. P. Buckley, I. W. Hamley, W. Hayes, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6132–6141.
- [33] Z. Wang, Y. Yang, R. Burtovyy, I. Luzinov, M. W. Urban, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15527–15534.
- [34] A. Ruiz De Luzuriaga, A. Rekondo, R. Martin, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53*, 1061–1066.
- [35] Z. Wang, C. Xie, C. Yu, G. Fei, Z. Wang, H. Xia, *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39*, 1–7.
- [36] S. Chen, F. Mo, Y. Yang, F. J. Stadler, S. Chen, H. Yang, Z. Ge, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2924–2933.

- [37] H. Wen, S. Chen, Z. Ge, H. Zhuo, J. Ling, Q. Liu, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 31525–31534.
- [38] P. Król, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 915–1015.
- [39] O. Jaudouin, J.-J. Robin, J.-M. Lopez-Cuesta, D. Perrin, C. Imbert, *Polym. Int.* **2012**, *61*, 495–510.
- [40] Y. Amamoto, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3975–3980.
- [41] H. Ying, Y. Zhang, J. Cheng, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 1–9.
- [42] Y. Zhang, H. Ying, K. R. Hart, Y. Wu, A. J. Hsu, A. M. Coppola, T. A. Kim, K. Yang, N. R. Sottos, S. R. White, et al., *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7646–7651.
- [43] S. Zechel, R. Geitner, M. Abend, M. Siegmann, M. Enke, N. Kuhl, M. Klein, J. Vitz, S. Gräfe, B. Dietzek, et al., *NPG Asia Mater.* **2017**, *9*, e420.
- [44] C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2014**, *55*, 1782–1791.
- [45] A. Rekondo, R. Martin, A. Ruiz de Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *Mater. Horizons* **2014**, *1*, 237–240.
- [46] X. An, R. H. Aguirresarobe, L. Irusta, F. Ruiperez, J. M. Matxain, X. Pan, N. Aramburu, D. Mecerreyes, H. Sardon, J. Zhu, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 3641–3646.
- [47] S. Ji, W. Cao, Y. Yu, H. Xu, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7740–7745.
- [48] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 18373–18380.
- [49] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2012**, *53*, 2691–2698.
- [50] Y. Fang, X. Du, Z. Du, H. Wang, X. Cheng, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 8010–8017.
- [51] Y. Zhong, X. Wang, Z. Zheng, P. Du, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41944–41952.
- [52] P. Du, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 15475–15482.
- [53] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, P. Sun, T. Joncheray, Y. Zhang, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 770–776.
- [54] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40234–40240.
- [55] P. Du, H. Jia, Q. Chen, Z. Zheng, X. Wang, D. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43971–43978.
- [56] X. Chen, M. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- [57] D. L. Reger, S. R. Goode, D. W. Ball, *Chemistry : Principles and Practice*, Brooks Cole Cengage Learning, **2009**.

- [58] Y. Heo, H. A. Sodano, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5261–5268.
- [59] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- [60] W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Chem. Sci.* **2015**, *7*, 30–38.
- [61] J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 953–972.
- [62] C. A. Angell, *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- [63] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2451–2457.
- [64] W. Denissen, M. Droesbeke, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14857–14863.
- [65] J. P. Brutman, P. A. Delgado, M. A. Hillmyer, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 607–610.
- [66] D. J. Fortman, J. P. Brutman, C. J. Cramer, M. A. Hillmyer, W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14019–14022.
- [67] R. L. Snyder, D. J. Fortman, G. X. De Hoe, M. A. Hillmyer, W. R. Dichtel, *Macromolecules* **2018**, *51*, 389–397.
- [68] M. Röttger, T. Domenech, R. Van Der Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaÿ, L. Leibler, *Science* **2017**, *356*, 62–65.
- [69] M. Roettger, *Associative Exchange Reactions of Boron or Nitrogen Containing Bonds and Design of Vitrimers (Thèse)*, **2016**.
- [70] M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, D. Montarnal, E. Drockenmuller, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6078–6083.
- [71] L. Imbernon, S. Norvez, *Eur. Polym. J.* **2016**, *82*, 347–376.
- [72] Y. X. Lu, F. Tournilhac, L. Leibler, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8424–8427.
- [73] Y. X. Lu, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14226–14231.
- [74] P. Zheng, T. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024–2027.
- [75] Z. Q. Lei, P. Xie, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 19662–19668.
- [76] P. Taynton, K. Yu, R. K. Shoemaker, Y. Jin, H. J. Qi, W. Zhang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3938–3942.
- [77] N. Zheng, Z. Fang, W. Zou, Q. Zhao, T. Xie, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 11421–11425.
- [78] P. Yan, W. Zhao, X. Fu, Z. Liu, W. Kong, C. Zhou, J. Lei, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 26858–26866.

- [79] M. Capelot, M. M. Unterlass, F. Tournilhac, L. Leibler, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 789–792.
- [80] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664–7667.
- [81] Y. Yang, Z. Pei, X. Zhang, L. Tao, Y. Wei, Y. Ji, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3486–3492.

Chapitre 2

**Synthèse de matériaux hybrides à
partir d'un oxyde de métal de
transition**

Sommaire

I- Définition du système	82
I.1- Utilisation de la chimie de coordination	82
I.2- Un système hybride	84
II- Synthèse et caractérisation des prépolymères uréthanes	85
II.1- Notions de base sur la famille des polyuréthanes.....	85
II.1.1- Formation des liaisons uréthane et urée	85
II.1.2- Chimie des isocyanates : réactions secondaires.....	86
II.1.3- Structure et ségrégation de phase.....	87
II.2- Synthèse des prépolymères.....	90
II.2.1- Choix des réactifs de départ	90
II.2.2- Synthèse du prépolymère uréthane	92
II.3- Mise en évidence de la polymérisation	95
II.3.1- Spectroscopie à l'appui	95
II.3.2- Détermination de la masse molaire moyenne en nombre	99
II.4- Propriétés du polymère uréthane	102
II.4.1- Propriétés thermiques.....	102
II.4.2- Propriétés mécaniques	104
III- Synthèse et caractérisation des matériaux hybrides	105
III.1- Composante inorganique : le polydibutyltitanate	105
III.1.1- Choix d'un composé du titane	105
III.1.2- Caractérisation de la composante inorganique commerciale.....	109
III.2- Synthèse du matériau hybride	113
III.3- Mise en évidence de la réticulation	114
III.3.1- Etude moléculaire	114
III.3.2- Des chaînes linéaires à un réseau tridimensionnel.....	120
III.4- Structure du matériau	122
III.5- Influence de la réticulation sur les propriétés	125
III.5.1- Propriétés thermiques	126
III.5.2- Propriétés thermo-mécaniques.....	129
III.5.3- Comportement en traction.....	133

III.6- Influence d'un traitement thermique	138
IV- Conclusion	142

Chapitre 2 : Synthèse de matériaux hybrides à partir d'un oxyde de métal de transition

Un **matériau hybride** peut être défini comme un matériau constitué d'une composante organique et d'une composante inorganique. Cette association est dite « intime », car au moins une des composantes est de dimension de l'ordre de quelques dixièmes à quelques dizaines de nanomètres.^[1] Au-delà d'associer les propriétés des deux composantes, la forte synergie engendrée par l'échelle nanoscopique peut conduire à l'obtention de propriétés accrues, voire inhabituelles, en comparaison des propriétés des matériaux organiques ou inorganiques considérés séparément.^[2,3] La composante organique, ici une matrice polymère, apporte toute la variété que peuvent offrir les matériaux polymères, en ce qui concerne la diversité de la nature chimique du polymère, de ses propriétés thermiques et mécaniques et de sa richesse en termes de fonctionnalité chimique. Lorsque la composante organique est une matrice polymère, on parlera également de **polymères nanocomposites**. La composante inorganique, souvent de type oxyde (silice ou oxyde de métaux de transition), peut se trouver sous forme de cations métalliques isolés, de clusters, de nanoparticules, de réseau continu qui conduit à des réseaux interpénétrés avec le réseau polymère organique... Les matériaux hybrides peuvent être mis en forme *via* différentes voies pour l'élaboration d'objets massifs, de films minces, de fibres...^[2]

Les matériaux hybrides présentent un grand nombre de propriétés. En particulier, les polymères nanocomposites permettent le renforcement des propriétés mécaniques et conduisent à des matériaux fonctionnels voire multifonctionnels.^[2,3] Ils sont en effet étudiés pour détecter des impacts, pour créer des matériaux anti-rayures, auto-nettoyants ou omniphobes, mais également comme isolants électriques par exemple.

En marge des différentes stratégies d'élaboration des matériaux hybrides et de la diversité de leurs propriétés, l'échelle nanoscopique des différents domaines, qui constituent le matériau, génère intrinsèquement une grande quantité d'interfaces organique-inorganique. Aussi, dans le cas de l'étude de matériaux à base de métaux de transition, la chimie de coordination peut être mise à profit par l'apport de liaisons métal-ligands réversibles à l'interface hybride organique-inorganique, ouvrant ainsi la porte des matériaux réparants aux matériaux hybrides.^[4-7]

Ce chapitre développe d'une part la synthèse et la caractérisation de la composante organique de type polyuréthane et d'autre part l'obtention des matériaux hybrides, ainsi que l'étude de leurs propriétés structurales et thermo-mécaniques.

Toutes les techniques de caractérisation utilisées dans ce chapitre et les suivants sont décrites dans l'*Annexe 1*. Les paramètres utilisés dans les différents tests y sont précisés.

I-Définition du système

I.1-Utilisation de la chimie de coordination

La **chimie de coordination** est envisagée pour lier la composante inorganique au squelette macromoléculaire de la composante organique, *via* des interactions fortes et réversibles de type liaisons métal-ligands. La chimie de coordination se concentre essentiellement autour des **métaux de transition**, acides de Lewis. A l'échelle moléculaire, c'est-à-dire pour des molécules définies nommées complexes de coordination, 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 par leurs hétéroatomes (O, S, N, P) et/ou leur carbone sous forme de carbanion. Certains ligands, dits **polydentates**, possèdent plus d'un atome susceptible de se coordiner au métal. Le ligand est alors décrit comme une mâchoire retenant le métal entre ses dents, et si la géométrie le permet, de tels ligands s'accrochent par toutes les « dents » possibles. C'est le cas de l'**acide carboxylique**, qui conduit une fois déprotoné au carboxylate, ligand bidentate. De plus, de tels ligands peuvent être **chélatants** ou **pontants**, liants respectivement un ou deux cations métalliques.^[8-10]

La composante organique porteuse de ligands étant un polymère, cette étude se centre sur le domaine des **métallo-polymères**. Ces derniers incorporent des complexes de coordination au sein même d'une matrice polymère. Selon leur architecture, ils sont classés selon trois types différents,^[7,11,12] comme le présente la *Figure 2-1*. Les métallo-polymères de type I correspondent aux matériaux présentant des complexes métal-ligands liés à la chaîne polymère, pouvant se distinguer en trois interactions différentes :

1-les ions métalliques sont liés à la chaîne polymère par des interactions électrostatiques ;

2-les complexes métalliques sont liés à la chaîne par coordination *via* des groupements pendants présents le long de la chaîne polymère ;

3-les complexes métalliques sont liés au polymère en tant que groupes pendants.

Concernant les métallo-polymères de type II, les complexes font partie de la chaîne principale du polymère, soit par un lien covalent ou bien par une coordination métal-ligands. Enfin, ceux de type III correspondent à un assemblage d'ions métalliques ou de complexes qui interagissent physiquement avec le polymère.

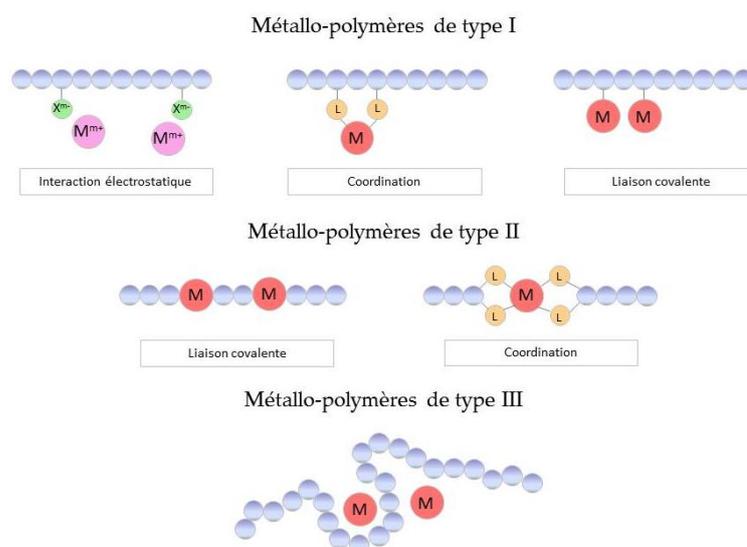


Figure 2-1 : Les différentes classes de métallo-polymères.^[7]

Ces matériaux font l'objet d'un grand intérêt de par la combinaison des propriétés d'un matériau polymère et de celles d'un complexe métal-ligands. La variété de ces matériaux est due à la nature des centres métalliques, mais aussi à la force de liaison liant le métal aux ligands, plus ou moins forte en fonction de la nature du cation et des ligands. Les forces de liaisons peuvent varier entre une interaction relativement faible de type électrostatique à une interaction à fort caractère covalent. La réversibilité des interactions et la réponse de ces matériaux aux stimuli sont directement liées à la force de l'interaction entre le métal et le ligand, caractérisée par la constante de complexation K en solution.^[7]

De par une interaction métal-ligand réversible ou bien une interaction ionique entre un métal chargé et le contre-ion correspondant dans la chaîne polymère, ces matériaux sont intéressants pour l'obtention de matériaux (auto-)réparants.^[4,6,5] Associer un complexe stable avec une réversibilité de l'interaction métal-ligand est le principe des métallo-polymères

répondant à des stimuli ou (auto-)réparants.^[4-7] En particulier, les types I et II sont des candidats intéressants pour le phénomène de réparation.

I.2-Un système hybride

Le système étudié dans cette thèse, schématisé sur la *Figure 2-2*, est un matériau hybride organique-inorganique. La composante organique est constituée de chaînes macromoléculaires linéaires de polyuréthane représentées en vert, présentant des fonctions pendantes (en rose) réactives vis-à-vis de la composante inorganique, indiquée par un « X » sur le schéma. Cette dernière présente une double fonction au sein du système. D'une part, elle permet la **réticulation** des chaînes macromoléculaires de par sa fonctionnalité supérieure ou égale à 2, et donc l'obtention d'un réseau polymère. D'autre part, elle apporte la **dynamique** au sein du matériau, pour rendre le réseau réparable et thermoformable. Le système développé entre dans la catégorie des métallo-polymères de type I présentant des interactions de coordination métal-ligands.

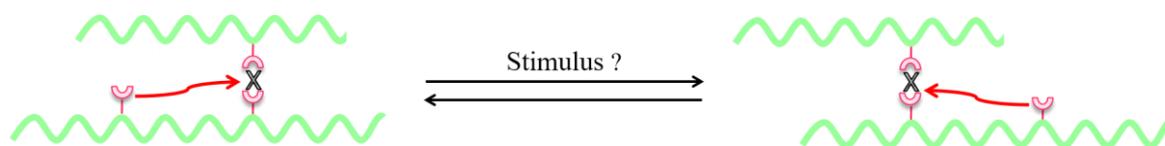


Figure 2-2 : Schématisation du système étudié.

Plusieurs paramètres peuvent être changés au sein de ce système avec un impact sur les propriétés du matériau, mais également sur la dynamique observée et les conditions d'observation des phénomènes de réparation et de thermoformage. En particulier, la nature de la composante organique peut être modifiée, *via* la nature du polymère, le taux de fonctions pendantes au sein du matériau et le taux de réticulation, ou autrement dit le taux d'hybridation. Dans cette thèse, plusieurs types de polymères seront étudiés : des prépolymères uréthanes dans les *Chapitres 2* et *3*, ainsi que des thermoplastiques polyuréthanes et des copolymères à bloc polyuréthane/polystyrène dans le *Chapitre 5*. Enfin, la nature de l'interaction et la force de liaison peuvent également être modulées en modifiant la nature des fonctions pendantes et de la composante inorganique, ce qui ne sera pas traité dans le cadre de cette étude.

II-Synthèse et caractérisation des prépolymères uréthanes

II.1-Notions de base sur la famille des polyuréthanes

Comme il a été évoqué en introduction, les polyuréthanes ne viennent pas de la polymérisation d'un monomère uréthane mais réunissent les polymères contenant des liaisons uréthanes dans son squelette, sans tenir compte de la composition du reste de la chaîne.

II.1.1-Formation des liaisons uréthane et urée

La macromolécule de polyuréthane provient d'une **polyaddition exothermique** entre un isocyanate polyfonctionnel et un composé possédant un hydrogène labile, en particulier des alcools contenant au moins deux fonctions réactives, pour former la fonction chimique uréthane présentée sur la *Figure 2-3 a*). Quant à elle, la fonction urée (*Figure 2-3 b*)), est obtenue lors de la réaction d'un isocyanate avec une amine primaire ($R_3 = H$) ou secondaire. Lors de ces deux réactions, il n'y a pas d'élimination de sous-produits.

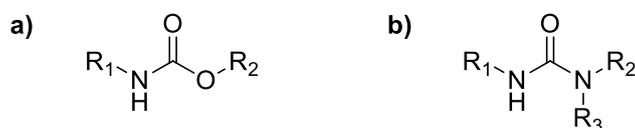


Figure 2-3 : Fonctions chimiques uréthane a) et urée b).

Ces réactions sont basées sur le caractère électrophile du carbone de la fonction $-NCO$ de l'isocyanate. Le centre nucléophile du composé à hydrogène actif (l'oxygène dans le cas d'un alcool, l'azote dans le cas d'une amine) attaque le carbone à caractère électrophile de la fonction $-NCO$. Quant à lui, l'hydrogène actif s'additionne sur l'azote de la fonction $-NCO$ (*Figure 2-4*).^[13] Ces réactions sont exothermiques et réversibles à 150 °C. La réaction de l'isocyanate avec une amine est plus rapide qu'avec un alcool.

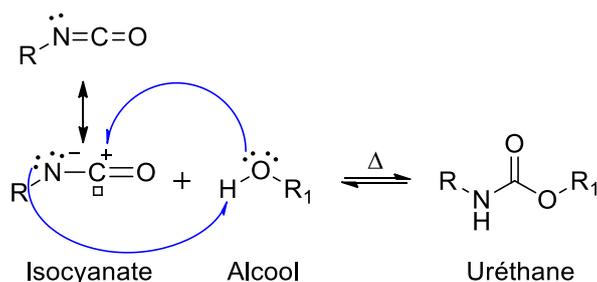


Figure 2-4 : Formation de la liaison uréthane, mésomérisation et effets électroniques.^[13]

II.1.2-Chimie des isocyanates : réactions secondaires

La fonction isocyanate –NCO étant très réactive, des réactions secondaires peuvent se produire sous certaines conditions.^[13-16]

L'isocyanate peut réagir avec l'eau, entraînant la formation d'une amine, accompagnée d'un dégagement de CO₂ (Figure 2-5). Cette réaction exothermique se produit à 100 °C via la formation d'un intermédiaire, l'acide carbamique. Elle est mise à profit dans le cas de formation des mousses, le CO₂ étant l'agent d'expansion. L'amine libérée pourra réagir avec l'isocyanate pour former une fonction urée. Cette réaction peut être limitée en utilisant de la verrerie sèche, des solvants secs et un flux d'azote pendant la synthèse.

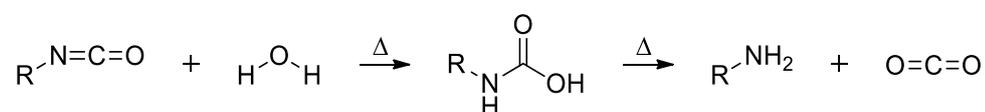


Figure 2-5 : Réaction d'un isocyanate avec l'eau.

A des températures plus élevées, aux alentours de 100 - 140 °C, le groupement isocyanate peut réagir avec les fonctions uréthane et urée, formant ainsi respectivement les liaisons allophanate et biuret (Figure 2-6). Ces réactions entraînent une source additionnelle de branchements, augmentant le taux de réticulation du matériau. Afin d'éviter ces réactions secondaires et de s'assurer de la formation de chaînes linéaires, les réactions sont par la suite menées à une température inférieure à 100 °C.

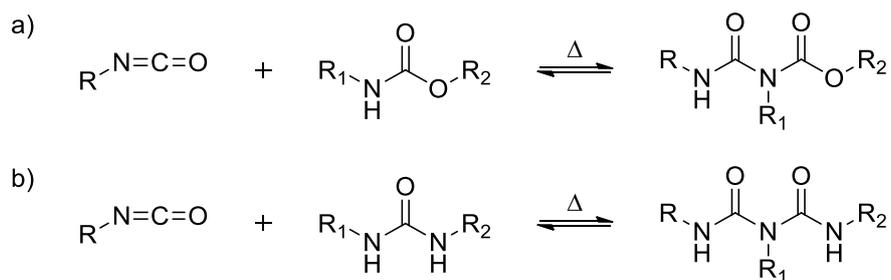


Figure 2-6 : Réaction d'un isocyanate avec une fonction uréthane a) ou une fonction urée b).

Tout comme les composés précédents, l'acide carboxylique est réactif vis-à-vis des isocyanates, même si sa réactivité est moindre comparé aux amines, aux alcools ou à l'eau. Le schéma réactionnel passe par un intermédiaire anhydride instable (Figure 2-7).

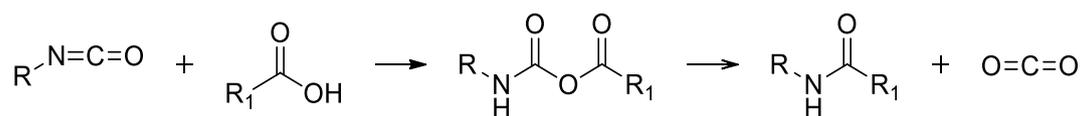


Figure 2-7 : Réaction d'un isocyanate avec un acide carboxylique.

Enfin, des réactions exothermiques de dimérisation ou de trimérisation peuvent également être observées (*Figure 2-8*). La présence d'un catalyseur basique favorise ces réactions. La formation de dimères ne se produit qu'avec des isocyanates aromatiques sans substituant ortho. Quant à elle, la trimérisation, difficilement réversible, se produit avec des isocyanates aliphatiques ou aromatiques en chauffant ou en présence de catalyseurs (amines tertiaires ou sels alcalins). Il faudra donc se placer à des températures adéquates et éviter l'utilisation de catalyseurs.

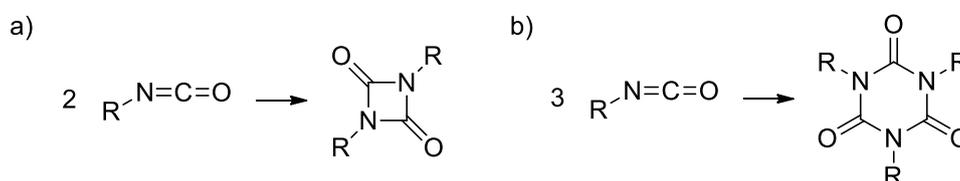


Figure 2-8 : Réactions des isocyanates sur eux-même : réactions a) de dimérisation et b) de trimérisation.

Toutes ces réactions, primaires ou secondaires, peuvent être accélérées par des systèmes catalytiques, généralement des amines ou des sels métalliques. Le plus usité est le dibutyldilaurate d'étain (DBTDL), sel métallique très actif lors de la réaction.

II.1.3-Structure et ségrégation de phase

En termes de structure, de par la versatilité des réactions de polyaddition et de par la fonctionnalité et la nature des réactifs qui peuvent être choisies et ajustées en fonction des applications visées, le polyuréthane peut être linéaire, voire segmenté pour obtenir un thermoplastique élastomère (TPU), ou bien réticulé, donnant ainsi un thermodurcissable.

Bien que les thermoplastiques polyuréthanes soient développés dans le *Chapitre 5* correspondant, il est nécessaire d'introduire ici quelques notions des TPUs, polyuréthanes segmentés. Les thermoplastiques uréthanes peuvent être synthétisés en deux étapes *via* la formation d'un prépolymère à partir d'un polyol et d'un diisocyanate. Le prépolymère obtenu présente généralement de faibles masses molaires et propriétés mécaniques (quelques mégapascals au maximum). Il n'est en général pas utilisé tel quel, mais subit par exemple un

allongement de chaînes avec un diol court pour synthétiser un TPU. La réaction des diisocyanates avec les diols courts (ou diamines courts), menant aux fonctions uréthanes (ou urées), forme des **segments rigides** (HS). Ces segments rigides sont dispersés au sein d'une matrice de **segments souples** (SS) que constitue le polyol.^[13,14,17,18]

De plus, les liaisons uréthanes ont la capacité de former des **liaisons hydrogènes** intermoléculaires « monodentates » entre les différents motifs uréthanes, d'énergie de liaison 46,5 kJ/mol (*Figure 2-9*). Quant à elles, les liaisons urées créent des liaisons hydrogènes intermoléculaires « bidentates » d'énergie de liaison 58,5 kJ/mol.^[17] Grâce à ces liaisons hydrogènes, les segments rigides sont souvent rassemblés en micro-domaines créant ainsi un **système biphasique** (*Figure 2-10*). Ces forces attractives entre les segments rigides sont plus importantes que les interactions entre les segments souples. Cela est dû à une concentration plus importante de groupes polaires, et donc à la possibilité de créer des liaisons hydrogènes.^[14] Ces interactions faibles très cohésives permettent une réticulation physique, temporaire et réversible avec la température ou les solvants par exemple.^[14] La microséparation de phases entre les phases rigide et souple est due à l'immiscibilité entre les deux types de segments et engendre une structuration locale à très petite échelle (10 à 100 nm). La formation de micro-domaines ainsi ségrégués, dont la morphologie dépend de la composition de chacun des blocs, conduit à une structuration du matériau qui est contrôlée par la thermodynamique. Chacun des blocs a ses propriétés propres : amorphe ou cristallisable, vitreux ou élastomère. Les segments durs agissent comme points de réticulation physique entre les phases souples qui permettent de conserver souplesse et élasticité.^[17]

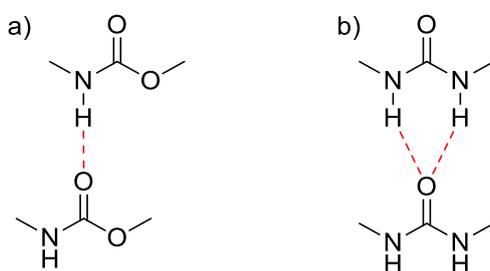


Figure 2-9 : Schématisation des liaisons hydrogènes a) « monodentates » entre deux motifs uréthanes et b) « bidentates » entre deux motifs urées.^[17]

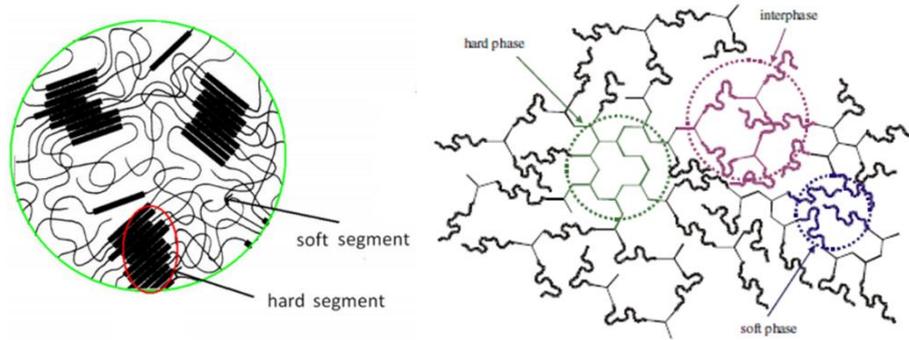


Figure 2-10 : Schématisations de la ségrégation de phases entre segments rigides et segments souples. Le schéma montre une zone « interphase », où les segments ne sont pas bien ségrégés.^[18]

Les propriétés mécaniques du thermoplastique élastomère polyuréthane (module d'Young de 10 à 700 MPa)^[19] sont modifiées par rapport à celles du prépolymère, en raison de cet allongement de chaînes et de cette séparation de phase. Elles dépendent du taux de segments rigides *versus* celui de segments souples.

Une analogie peut être faite entre le rôle des segments durs dans les polyuréthanes et celui des charges ajoutées dans les caoutchoucs^[14] telles que le noir de carbone dans les pneumatiques. Une autre analogie peut être faite avec la structure des copolymères à blocs SBS ou PEBA et les propriétés qui en découlent.

Dans le cas du prépolymère étudié dans le cadre de cette thèse, il est synthétisé à partir de trois composés qui sont un macrodiol, un diisocyanate et un diol court, explicités dans la partie suivante. Cette composition se rapproche des thermoplastiques uréthanes de par le fait que le diol court utilisé, qui ne sert pas d'allongeur de chaînes ici, peut créer des segments rigides avec le diisocyanate, comme le fait l'allongeur de chaînes précédemment décrit dans les thermoplastiques uréthanes.

Ainsi, dans certains polyuréthanes, et en particulier les thermoplastiques élastomères polyuréthanes, deux phases coexistent.^[13,14,17,18] Par conséquent, si les segments rigides sont assez longs pour ségréger, en plus d'une température de fusion des segments rigides à haute température, deux températures de transition vitreuse sont observées. De plus, selon la nature du polyol, à savoir s'il est semi-cristallin, une seconde température de fusion sera observée si les segments sont bien ségrégés. Une mauvaise ségrégation peut empêcher les unités monomères du polyol de cristalliser. Généralement, à température ambiante, les segments

souples sont au-dessus de la température de transition vitreuse, contrairement aux segments rigides. Les segments souples permettent à ces matériaux d'être flexibles, selon les réactifs choisis, à partir d'environ -40/-60 °C.^[19] En ce qui concerne la température de fusion, elle ne sera pas observée si les deux phases ne sont pas assez ségréguées. Par ailleurs, une bonne ségrégation de phases, qui dépend de la quantité de segments rigides, améliore les propriétés mécaniques en termes de rigidité.

II.2-Synthèse des prépolymères

II.2.1-Choix des réactifs de départ

Les prépolymères uréthanes sont synthétisés à partir des produits suivants, détaillés en *Annexe 2* : le poly(oxyde de propylène) de masse molaire moyenne 2 000 g/mol (PPG), le diisocyanate de toluène (TDI), l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propanoïque (DMPA) solubilisé dans le *N,N*-diméthylformamide (DMF) et la butylamine (*Figure 2-11*).

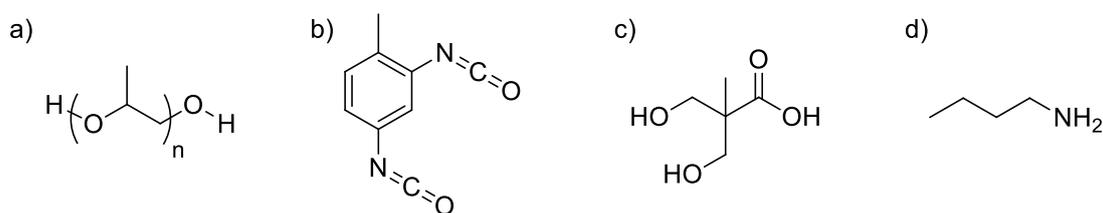


Figure 2-11 : Formules semi-développées des réactifs de la synthèse des prépolymères : a) poly(oxyde de propylène), b) diisocyanate de toluène, c) acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propanoïque et d) butylamine.

Seuls les isocyanates de fonctionnalité strictement égale à 2 ont été envisagés pour s'affranchir de tout branchement et point de réticulation covalent. Le diisocyanate de toluène, structure aromatique, a été choisi pour sa réactivité afin de limiter l'apport de chaleur et l'usage de catalyseur lors de la synthèse. S'affranchir de catalyseur, et en particulier de sels métalliques, permet d'éliminer toute interférence du catalyseur avec la composante inorganique et, en vue des propriétés attendues, toute intervention dans les réactions d'échange à l'interface organique-inorganique.

Le TDI présente en effet une réactivité supérieure comparée à celle d'un diisocyanate aliphatique, par exemple le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI). Cette différence de réactivité

peut être expliquée par les effets électroniques. Pour rappel, la formation de la liaison uréthane ou urée se fait par attaque du centre nucléophile du composé à hydrogène actif sur le carbone à caractère électrophile de la fonction –NCO (*Figure 2-4*).^[13] De ce fait, les groupements accepteurs d'électrons augmentent la réactivité vis-à-vis des composés à hydrogène actif, tels que l'alcool ou l'amine, tandis que les groupements donateurs d'électrons la diminue. Ainsi, la délocalisation des électrons au niveau du cycle aromatique explique la réactivité supérieure des isocyanates aromatiques. Un autre critère à prendre en compte est la différence de réactivité entre les deux fonctions –NCO. Une fois que la première fonction isocyanate a réagi, la fonction uréthane résultante diminue la réactivité du second groupement –NCO, à cause de son effet donneur d'électrons. Cette différence de réactivité ne sera pas la même pour tous les diisocyanates aromatiques. Ceci nous permet de choisir le TDI par rapport au 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) par exemple. Par sa différence de réactivité plus importante entre les deux fonctions isocyanates, l'utilisation du TDI permet de minimiser au maximum la présence de diisocyanates sous forme monomère, c'est-à-dire non intégrés dans une chaîne polymère. Le *Tableau 2-1* résume les différentes notions de réactivité de trois composés couramment utilisés dans la synthèse de polyuréthane.

Le TDI réagira avec le polyol et le DMPA et sera précurseur des fonctions uréthanes.

***Tableau 2-1** : Réactivité des groupements –NCO des différents diisocyanates envisagés vis-à-vis des hydrogènes labiles (K_1 et K_2 étant respectivement les constantes de réactivité du premier et second isocyanate).*^[13]

Diisocyanate	Constante de réactivité K_1	Rapport de réactivité K_1/K_2
2,4-TDI	400	12,121
4,4'-MDI	320	2,909
HDI	1	2,000

Le poly(oxyde de propylène) est un polyol utilisé pour apporter de la souplesse au matériau et de la dynamique des chaînes qui est un point clé pour observer les phénomènes de réparation et de thermoformage, comme il a été mis en avant dans le *Chapitre 1*. Il constituera la phase souple du prépolymère.

L'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propanoïque est choisi pour sa triple fonctionnalité : la bi-fonctionnalité en fonctions alcools pour la synthèse du polyuréthane et sa fonction acide.

Cette dernière est inerte vis-à-vis des isocyanates à la température fixée de la synthèse et utilisée pour l'étape d'hybridation en tant que fonction pendante. Le DMPA étant presque exclusivement soluble dans le DMF, ce dernier sera au préalable séché sur tamis moléculaire 3 Å pour éviter l'apport d'eau dans le milieu de synthèse.

Dans la seconde étape de la synthèse, la butylamine est utilisée en tant qu'amine monofonctionnelle afin de terminer le prépolymère par des bouts de chaînes alkyles non réactifs. Les bouts de chaînes –NCO sont en effet relativement réactifs vis-à-vis des conditions extérieures, comme par exemple avec l'eau.

II.2.2-Synthèse du prépolymère uréthane

Pour préparer le prépolymère uréthane, une synthèse en deux étapes est réalisée. Le diisocyanate (TDI) est mis en présence du macrodiol (PPG) et de l'acide diol (DMPA) avec un taux $n_{\text{NCO}}/n_{\text{OH}}$ de 1,5. L'écart à la stœchiométrie par l'excès des fonctions –NCO conduit à la formation d'oligomères avec des fonctions isocyanates en bouts de chaînes, utiles pour la neutralisation des bouts de chaînes (*Chapitre 2*) ou une post-fonctionnalisation du prépolymère (*Chapitre 5, partie II*), comme pour l'allongement de chaînes dans la synthèse de thermoplastiques polyuréthanes (*Chapitre 5, partie I*). Le taux PPG : DMPA varie selon les synthèses.

Pour un prépolymère avec un taux PPG : DMPA de 1 : 3, 27,28 g (0,157 mol) de TDI sont pesés dans un réacteur de 100 mL. Ensuite, sont ajoutés 52,21 g (0,026 mol) de PPG et 10,50 g (0,078 mol) de DMPA, préalablement dissous dans environ 36 g de DMF (en pratique, on dissout environ 10,59 g de DMPA pour ajouter réellement 10,50 g dans le réacteur). Ce réacteur est ensuite mis sous argon dans un bain d'huile à 80 °C et sous une agitation mécanique d'environ 210 - 220 tours/min. La *Figure 2-12* présente le montage utilisé. La fin de cette étape est déterminée par le taux de fonctions isocyanates présentes dans le milieu comme expliqué par la suite. Après une mesure du taux de fonctions isocyanates en fonction du temps de réaction réalisée lors des premières synthèses, la durée de cette première étape a été fixée à 4 ou 5 heures.

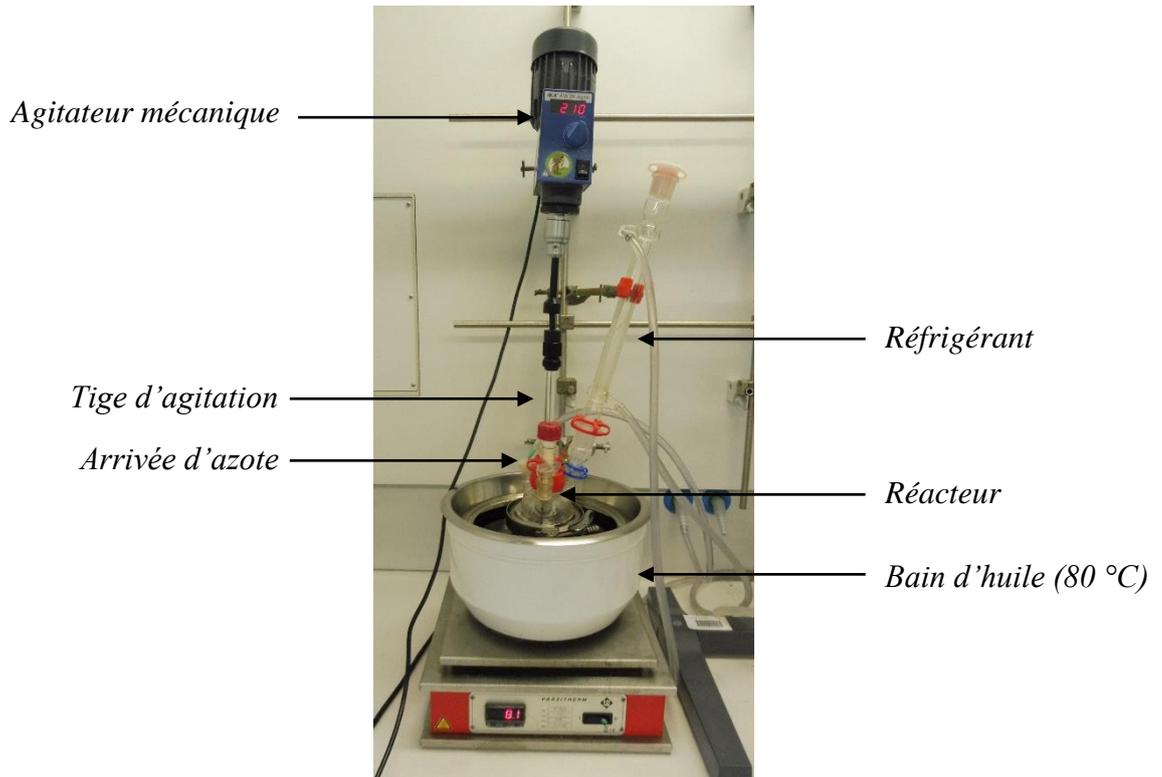


Figure 2-12 : Montage de la synthèse.

La suite de la synthèse nécessite de connaître l'avancement de la réaction. Il est déterminé à l'aide du nombre de fonctions isocyanates présentes au sein du mélange réactionnel. Le nombre de groupements réactifs isocyanates au sein d'un produit peut s'exprimer de deux façons différentes, en pourcentage massique de $-NCO$ ou bien en nombre de moles de fonctions $-NCO$ par kilogramme de produit (équation 2.1).

Pour déterminer cette grandeur, un dosage en retour^[20] des fonctions isocyanates est réalisé. Ce dernier, développé en *Annexe 3*, se base sur le blocage des fonctions $-NCO$ par le dibutylamine, dont l'excès sera titré par l'acide chlorhydrique en présence de vert de bromocrésol. A l'équivalence, la solution passe du bleu au jaune. Ce volume équivalent nous permet de remonter à la concentration en isocyanate^[16], exprimée en équivalents isocyanates éqNCO (mol/kg), qui correspond au nombre de fonctions $-NCO$ par kilogramme de polymère (équation 2.1).

$$\text{éqNCO} = \frac{n_{NCO} \text{ dosé}}{\text{masse de produit dosé}} = \frac{[HCl] * (V_o - V_{\text{éq}})}{\text{masse prépolymère dosée}} \quad (2.1)$$

La teneur en –NCO dans le produit peut alors être définie (équation 2.2), avec $M_{NCO} = 42$ g/mol.

$$\%NCO = \frac{m_{NCO}}{\text{masse de produit}} * 100 = \frac{n_{NCO} * M_{NCO}}{\text{masse de produit}} * 100 \quad (2.2)$$

La seconde étape de la synthèse du prépolymère consiste en l'ajout du butylamine pour neutraliser les bouts de chaînes isocyanates afin d'éviter des réactions secondaires post-synthèse. La quantité ajoutée est ajustée en fonction du dosage en retour effectué. Un taux $n_{(NH_2)}/n_{(NCO)}$ de 1,1 est choisi pour cette étape. La fin de la synthèse est également déterminée par le dosage en retour avec une teneur en fonctions isocyanates nulle. D'un côté pratique, cette seconde étape dure 4 heures pour une réaction complète des fonctions isocyanates.

Le taux PPG : DMPA varie de 1 : 1,9 à 1 : 5,7 sur les différentes synthèses. Les compositions molaires et massiques expérimentales des différents prépolymères synthétisés sont renseignées dans le *Tableau 2-2*. Les échantillons seront notés « prépolymère A, B, C, D ou E » en fonction de la formulation. Ces différents systèmes diffèrent par leur quantité de segments souples *versus* celle de segments rigides.

Tableau 2-2 : *Compositions molaires et massiques expérimentales des prépolymères synthétisés.*

Nom prépolymère	wt% / mol%			
	PPG	TDI	DMPA	Butylamine
Prépolymère A	40 / 4	35 / 41	15 / 24	11 / 31
Prépolymère B	46 / 5	30 / 38	12 / 20	12 / 37
Prépolymère C	53 / 7	28 / 42	11 / 21	8 / 30
Prépolymère D	58 / 8	25 / 41	9 / 19	8 / 32
Prépolymère E	62 / 10	23 / 42	8 / 18	7 / 30

La synthèse ayant été faite dans le DMF, solvant non inerte vis-à-vis du précurseur inorganique qui sera utilisé dans la synthèse des matériaux hybrides par la suite, la prochaine étape avant la caractérisation et l'hybridation consiste en l'élimination du solvant de synthèse. Pour cela, les prépolymères sont solubilisés dans le tétrahydrofurane (THF) et mis dans des pots en téflon à l'étuve à 80 °C plusieurs jours. Le THF en s'évaporant entraîne le DMF. L'absence du solvant de synthèse est vérifiée par infrarouge (*Figure 2-13*). En effet, la bande

de vibration d'élongation de la fonction C=O, bande caractéristique du DMF, est bien visible à environ $1\ 660\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre du prépolymère brut de synthèse. Cette bande n'est plus visible après passage à l'étuve. De plus, la zone entre $3\ 200$ et $3\ 600\text{ cm}^{-1}$, où devrait être présente la bande de vibration des liaisons C-H du DMF, est elle aussi modifiée. La disparition de cette bande est systématiquement vérifiée avant toute caractérisation et hybridation.

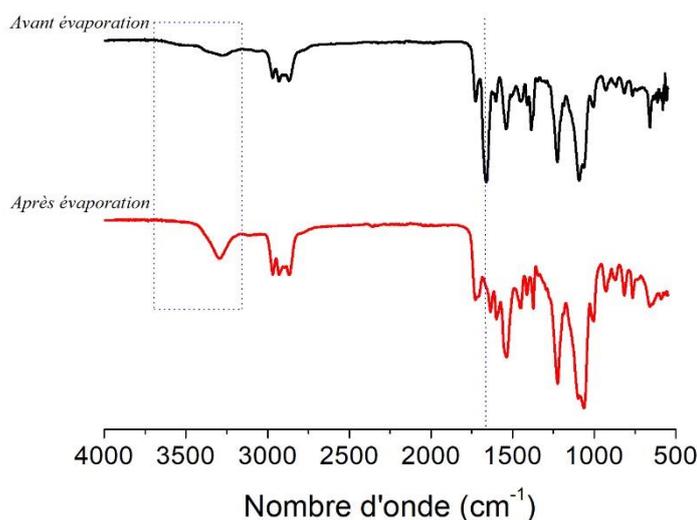


Figure 2-13: Evaporation du solvant de synthèse (DMF) visualisée par infrarouge (prépolymère C).

II.3-Mise en évidence de la polymérisation

II.3.1-Spectroscopie à l'appui

L'infrarouge (IR) est une technique spectroscopique permettant entre autres l'identification de composés organiques. La *Figure 2-14* présente les spectres infrarouges des différents réactifs et du prépolymère C.

Sur le spectre (en rouge) du prépolymère C, il faut remarquer l'absence de la bande de vibration d'élongation à $2\ 238\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux fonctions isocyanates, présente dans le spectre du TDI. Cette observation permet bien de confirmer la réaction des fonctions isocyanates lors de la synthèse. De plus, les deux bandes d'intensité moyenne autour de $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation de l'amine primaire du butylamine n'apparaissent pas dans le spectre du prépolymère, venant confirmer la réaction de l'amine primaire avec les isocyanates en bouts de chaînes.

Grâce à des tables sur les bandes infrarouges des composés,^[21] et en particulier des uréthanes, certaines bandes de vibration caractéristiques peuvent être identifiées sur le spectre du prépolymère, bandes n'existant pas dans les spectres des réactifs initiaux. La bande à $3\,304\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations d'élongation de la liaison N-H d'une liaison uréthane N-aryle secondaire associée ($3\,460 - 3\,295\text{ cm}^{-1}$). Cette liaison est aussi visible par la bande de vibration de déformation située à $1\,537\text{ cm}^{-1}$. L'apparition de la liaison uréthane est également caractérisée par l'apparition de deux bandes de vibration d'élongation à $1\,727$ et $1\,709\text{ cm}^{-1}$, associées à la liaison C=O des liaisons uréthanes N-aryles respectivement libre et associée. Ces deux bandes sont plus ou moins marquées, visibles parfois uniquement par un épaulement sur le pic à $1\,727\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations d'élongation des liaisons C-N et C-O sortent couplées à $1\,223\text{ cm}^{-1}$. Les liaisons urées seraient également visibles à un nombre d'onde de $1\,700\text{ cm}^{-1}$. Sur ce spectre sont retrouvées les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-O du PPG ($1\,066\text{ cm}^{-1}$), de la liaison O-H de la fonction carboxylique du DMPA qui pourrait correspondre à l'épaulement de la bande à $3\,304\text{ cm}^{-1}$ et les fonctions C=C du TDI autour de $1\,500 - 1\,600\text{ cm}^{-1}$. Le *Tableau 2-3* récapitule les données infrarouges mentionnées ci-dessus.

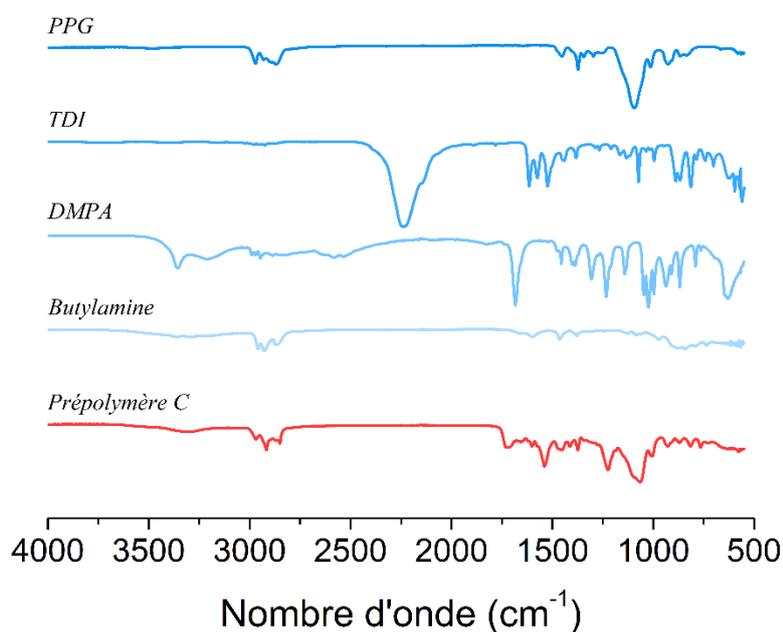


Figure 2-14 : Spectres infrarouges des réactifs utilisés pour la synthèse et du prépolymère C.

Tableau 2-3 : Données issues de l'étude infrarouge du prépolymère C.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Attribution
3 304	Elongation	Liaison N-H (Liaison uréthane N-aryle secondaire associée)
1 727 et 1 709	Elongation	Liaison C=O (Liaisons uréthanes N-aryles liée et libre)
1 600 - 1 500	Elongation	Liaison C=C
1 537	Déformation	Liaison N-H (Liaison uréthane N-aryle secondaire associée)
1 223	Elongation	Liaisons C-N et C-O (Liaison uréthane)
1 066	Elongation	Liaison C-O (Polyéther PPG)

La spectroscopie RMN, basée sur la résonance magnétique nucléaire (RMN), est une seconde technique d'analyse des produits chimiques. La *Figure 2-15* présente le spectre RMN ¹H du prépolymère C dans le tétrahydrofurane deutéré (THF-d8). Les différents pics ont été analysés et attribués, au maximum, grâce aux différents spectres des réactifs présentés sur la *Figure 2-15*. La zone de déplacement chimique comprise entre 6,5 et 9,0 ppm présente de nombreux pics. Bien que ces derniers soient difficilement attribuables précisément, ils correspondent pour une partie aux protons du cycle aromatique du TDI. Ces derniers ayant subi des changements électroniques par rapport au réactif seul, la réaction avec les fonctions alcools des autres réactifs peut être supposée. L'intégration de ces pics ne correspond pas avec l'intégration des pics situés à 2,11 et 2,15 ppm qui correspondent au -CH₃ du TDI. On attribue alors la seconde partie aux protons des fonctions uréthanes et urées formées lors de la polymérisation.

De plus, les attributions faites, visibles sur la *Figure 2-15*, permettent de remonter aux pourcentages molaires des différents réactifs dans le prépolymère C (*Tableau 2-4*), similaires à ceux du *Tableau 2-2* attendus à partir des pesées des réactifs.

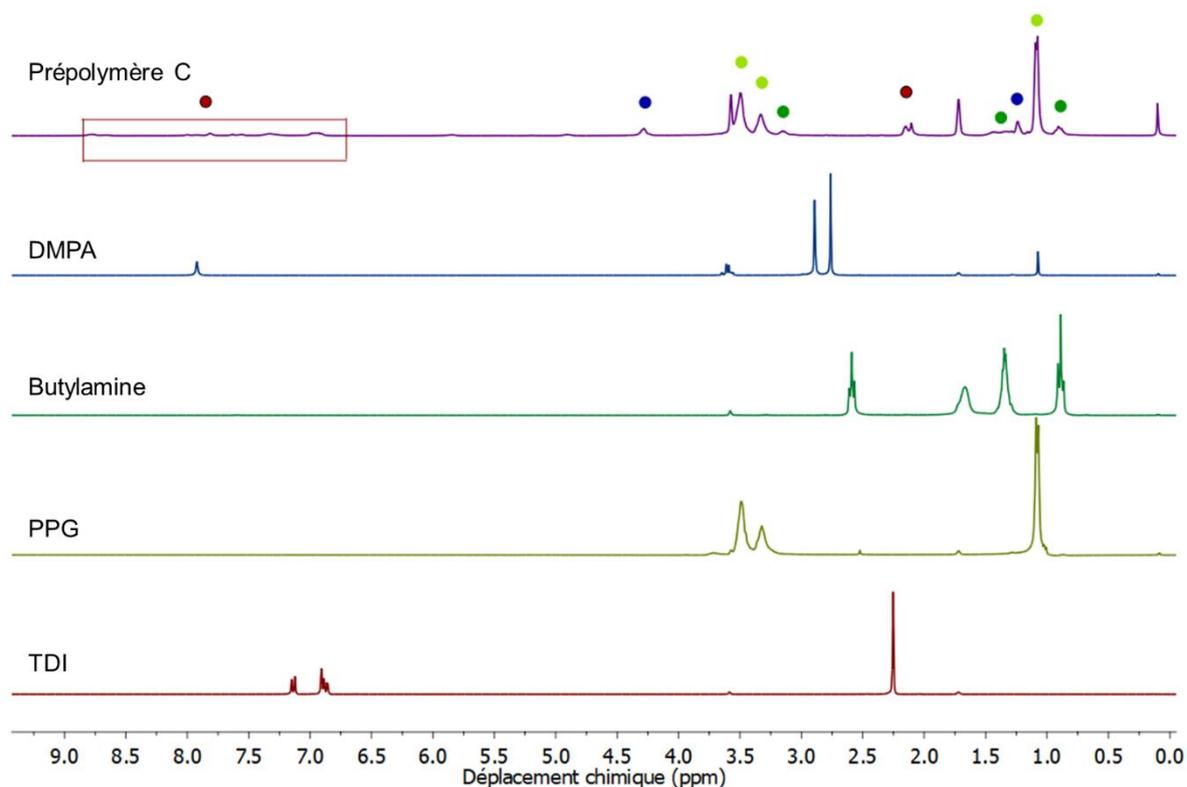


Figure 2-15 : Spectres RMN ^1H dans le THF-d8 du prépolymère C et des réactifs de départ (300,13 MHz) : TDI (bordeaux), PPG (vert pomme), butylamine (vert), DMPA (bleu).

PPG : RMN ^1H (THF-d8, 300,13 MHz) : δ 3,49 (massif, 2H), 3,32 (massif, 1H), 1,08 (d, $J = 5,7$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (THF-d8, 75,47 MHz) : δ 76,3, 76,2, 76,0, 74,2, 74,0, 73,9, 18,0, 17,9.

TDI : RMN ^1H (THF-d8, 300,13 MHz) : δ 7,14 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 6,91 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H), 6,87 (dd, $J = 8,1$ et 2,1 Hz, 1H), 2,25 (s, 3H). RMN ^{13}C (THF-d8, 75,47 MHz) : δ 134,3, 133,2, 132,1, 131,3, 126,0, 122,9, 121,9, 17,7.

DMPA : RMN ^1H (THF-d8, 300,13 MHz) : δ 3,63 (d, $J = 10,6$ Hz, 2H), 3,57 (d, $J = 10,6$ Hz, 2H), 1,1 (s, 3H). RMN ^{13}C (THF-d8, 75,47 MHz) : δ 177,6, 65,9, 50,3, 17,6.

Butylamine : RMN ^1H (THF-d8, 300,13 MHz) : δ 2,59 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H), 1,67 (br s, 2H), 1,35 (massif, 4H), 0,89 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (THF-d8, 75,47 MHz) : δ 42,8, 37,1, 20,9, 14,4.

Tableau 2-4 : Composition molaire des différents réactifs dans le prépolymère C déterminée à partir de la RMN et de la pesée des réactifs.

mol%	Réactifs			
	PPG	TDI	DMPA	Butylamine
Via pesée des réactifs	7	42	21	30
Via RMN	7	39	25	29

Grâce à ces analyses IR et RMN, on peut confirmer la **polymérisation** *via* la disparition de certains pics caractéristiques des réactifs et principalement l'**apparition d'une nouvelle liaison**, la liaison uréthane.

II.3.2-Détermination de la masse molaire moyenne en nombre

La masse molaire moyenne en nombre théorique peut être déterminée en formulant trois hypothèses :

- 1-il n'y a pas de réactions intramoléculaires lors de la synthèse ;
- 2-les groupements réactifs ne subissent pas de réactions secondaires ;
- 3-quel que soit le type de molécules, toutes fonctions de même type ont la même réactivité vis-à-vis des autres fonctions réactives.

La masse molaire moyenne en nombre \bar{M}_n est donnée par l'équation 2.3, avec \bar{X}_n le degré de polymérisation moyen en nombre, \bar{M}_n^0 la masse molaire moyenne en nombre du mélange initial de monomères x de quantité de matière n_x (équation 2.4) et M_E la masse du produit d'élimination. Dans le cas d'une polyaddition, comme dans le cas de la polymérisation de polyuréthanes, aucun produit d'élimination n'est généré et M_E est nulle.

$$\bar{M}_n = \bar{X}_n * (\bar{M}_n^0 - M_E) + M_{Extremités} \quad (2.3)$$

$$\bar{M}_n^0 = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} M_x * n_x}{\sum_{x=1}^{\infty} n_x} \quad (2.4)$$

Pour une polycondensation entre des fonctions A et B de réactifs différents (AA et BB), le degré de polymérisation moyen en nombre peut être exprimé en fonction de la conversion p_A en groupes réactifs A, groupes en défaut, et de la fonctionnalité en fonctions A moyenne en nombre du mélange initial de monomères $\bar{f}_{n,A}^0$ (équation 2.5). Il peut aussi s'exprimer en fonction de p_B et de $\bar{f}_{n,B}^0$. La fonctionnalité en groupes X (A ou B) moyenne en nombre du mélange initial de monomères est donnée par l'équation 2.6.

$$\bar{X}_n = \frac{1}{1 - p_A * \bar{f}_{n,A}^0} = \frac{1}{1 - p_B * \bar{f}_{n,B}^0} \quad (2.5)$$

$$\bar{f}_{n,x}^0 = \frac{\text{nombre de mol de fonctions } X \text{ à } t = 0}{\text{nombre total de mol de monomères à } t = 0} = \frac{\sum_i f_{X,i} * n_i}{\sum_i n_i} \quad (2.6)$$

Dans le cas de cette synthèse de polyuréthane, en considérant uniquement la première étape de la synthèse, trois réactifs sont présents : le polyol PPG di-OH, le diol acide DMPA et le diisocyanate TDI avec les fonctions –NCO (B) en excès par rapport aux fonctions –OH (A). La synthèse des prépolymères est basée sur un taux $n_{\text{(NCO)}}/n_{\text{(OH)}}$ de 1,5, qui donne alors des fonctionnalités en A et en B moyennes en nombre du mélange initial de monomères valant respectivement 0,8 et 1,2. En faisant la nouvelle hypothèse que toutes les fonctions alcools ont réagi à la fin de cette étape, la conversion p_A est fixée à 1. Dans la seconde étape, le butylamine a pour but de neutraliser les bouts de chaînes, il sera donc pris en compte dans la masse des extrémités, valant ici $M_{\text{extrémités}} = 2 * M_{\text{Butylamine}}$ soit 146,28 g/mol. Ainsi, les masses molaires moyennes en nombre attendues des différents polymères synthétisés sont renseignées dans le *Tableau 2-5*.

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) donne accès expérimentalement à la masse molaire moyenne en nombre des chaînes de polymère synthétisées. D'après les données obtenues pour les prépolymères synthétisés, plusieurs populations de masse molaire moyenne différente sont obtenues, comme le montre la *Figure 2-16*. Néanmoins, le chromatogramme ne nous montre pas de pics correspondant aux réactifs, ce qui permet de confirmer la polymérisation, déjà visualisée en RMN et IR. En effet, les volumes de rétention obtenus dans les mêmes conditions pour les réactifs valent 19,9 mL pour le PPG2000 et 28,5 mL pour le 2,4-TDI. A partir de l'équation 2.4, on en déduit l'équation 2.7 qui permet de remonter à la masse molaire moyenne en nombre expérimentale à partir des données fournies par la SEC, c'est-à-dire la concentration volumique des pics observés v_x en mg/mL, le volume injecté V en mL et la masse molaire moyenne en nombre des pics observés.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{x=1}^{\infty} v_x * V}{\sum_{x=1}^{\infty} \frac{v_x * V}{M_{n_x}}} \quad (2.7)$$

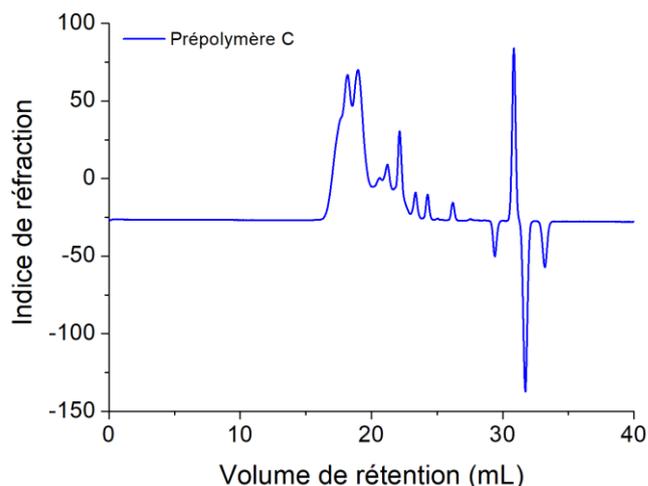


Figure 2-16 : Chromatogramme obtenu par SEC du prépolymère C dans le THF (référence polystyrène).

Tableau 2-5 : Masses molaires moyennes en nombre des différents prépolymères synthétisés.

Nom prépolymère	M_n (g/mol) Via pesée des réactifs	M_n (g/mol) Via SEC
Prépolymère A	1 494	1 323
Prépolymère B	1 683	1 929
Prépolymère C	1 870	1 734
Prépolymère D	2 058	1 932
Prépolymère E	2 246	/

La masse molaire moyenne en nombre du prépolymère dépend de la proportion de segments rigides par rapport aux segments souples. Plus on diminue la quantité de PPG, le polyol qui est initialement le réactif de plus grande masse molaire, plus la masse molaire moyenne en nombre sera faible.

La SEC nous permet aussi de remonter à une autre donnée intéressante : le **nombre moyen de fonctions pendantes $-\text{CO}_2\text{H}$ par chaîne**. Il est défini comme le rapport du nombre de moles de fonctions pendantes $-\text{CO}_2\text{H}$ sur le nombre de moles de chaînes, donnant ainsi l'équation 2.8. Les résultats sont donnés dans le *Tableau 2-6*.

$$\text{Nombre de fonctions pendantes/chaîne} = \frac{\text{wt}\% (\text{DMPA}) * \bar{M}_n}{M_{\text{DMPA}}} \quad (2.8)$$

Tableau 2-6 : Nombre moyen de fonctions pendantes $-CO_2H$ par chaîne pour les différents prépolymères.

Prépolymère	A	B	C	D	E
Nombre de fonctions pendantes par chaîne	1,5	1,7	1,4	1,3	1,3 (via la pesée des réactifs)

D'après les calculs, chaque chaîne macromoléculaire linéaire de polyuréthane posséderait en moyenne entre une et deux fonctions pendantes acides carboxyliques. La plupart des chaînes linéaires vont alors pouvoir être engagées dans la création du réseau tridimensionnel via l'étape d'hybridation. Toutefois, il ne faut pas oublier la possibilité que certaines chaînes n'aient pas statistiquement de fonctions pendantes.

II.4-Propriétés du polymère uréthane

II.4.1-Propriétés thermiques

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) est un moyen de déterminer les transitions de phase ou de changement d'état, ainsi que leur température caractéristique. Une notion déterminée par cette technique d'analyse thermique est la température de transition vitreuse du polymère, température au-delà de laquelle la mobilité de segments de chaîne au sein du matériau est accrue.

La *Figure 2-17* présente le thermogramme du prépolymère C. La transition de phase a lieu à une température sub-ambiante de $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la phase souple du prépolymère. Elle est supérieure à celle du poly(oxyde de propylène) mesurée à $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ceci s'explique par le fait qu'en polymérisant le PPG avec les autres composés, les mouvements des segments de chaîne de ce dernier sont contraints par les segments plus rigides formés à partir des autres réactifs.

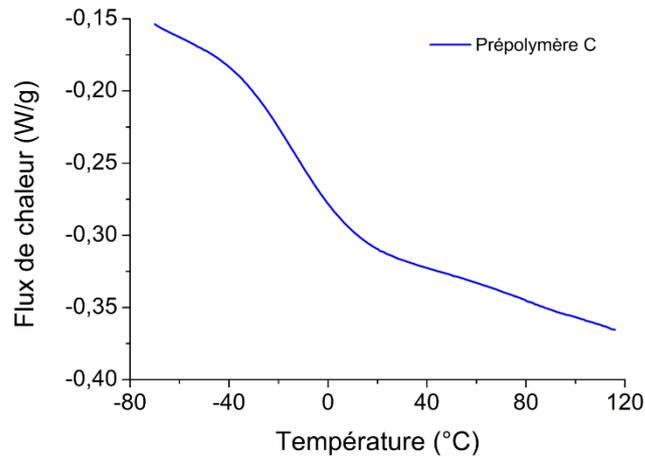


Figure 2-17 : Thermogramme obtenu par DSC à 10 °C/min du prépolymère C (exo up).

Les thermogrammes obtenus pour les autres formulations sont similaires à celui présenté sur la *Figure 2-17*, excepté pour le prépolymère A, qui a la composition la plus faible en PPG. Deux transitions de phase distinctes y sont visibles (*Figure 2-18*). En plus de la transition de phase des segments souples à -32 °C, une seconde transition est présente à une température de transition vitreuse T_g de 80 °C. Le mouvement des segments rigides des chaînes du prépolymère est contraint par les nombreuses liaisons hydrogènes qui lient ces segments entre eux (*partie II.1.3*), d'où une T_g relativement élevée.

La seconde transition vitreuse, celle des segments rigides, n'est pas visible sur les thermogrammes des autres prépolymères, contenant moins de segments rigides, à cause de la moindre quantité et la faible mobilité des segments rigides. De plus, le fait qu'elle ne soit pas visible peut supposer que les segments rigides et la phase souple ne sont pas très bien ségrégués au sein du prépolymère initial.

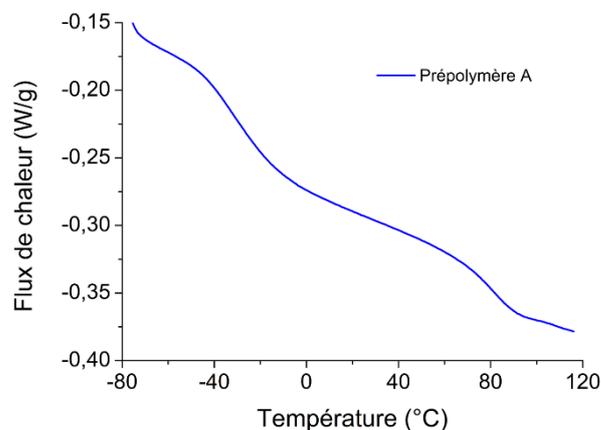


Figure 2-18 : Thermogramme obtenu par DSC à 10 °C/min du prépolymère A (exo up).

Le thermogramme du prépolymère C obtenu à 5 °C/min sous air par analyse thermogravimétrique (ATG), présenté sur la *Figure 2-19*, montre que le prépolymère est stable et commence à se décomposer à partir d'une température de 200 °C en considérant une perte de masse de 3 %. A partir de 600 °C, le prépolymère est totalement dégradé.

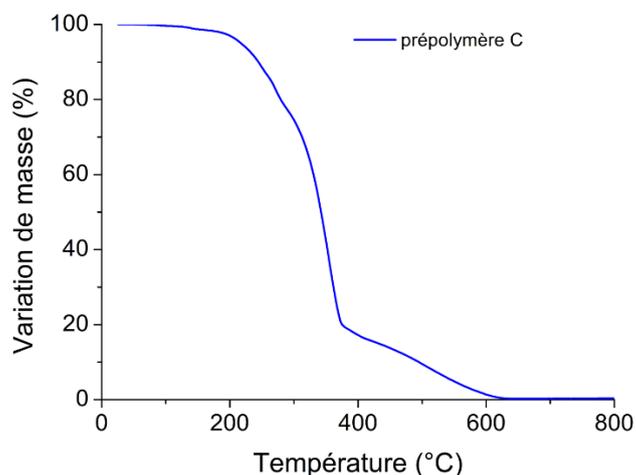


Figure 2-19 : Thermogramme obtenu par ATG sous air à 5 °C/min du prépolymère C.

II.4.2-Propriétés mécaniques

La *Figure 2-20* présente les modules de conservation et de perte du prépolymère C obtenus par rhéologie avec une déformation de 1 %, ce qui permet de rester dans le domaine de viscoélasticité linéaire du polymère. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas d'enchevêtrements de chaînes, en accord avec les faibles masses molaires obtenues par SEC dans le *Tableau 2-5*.

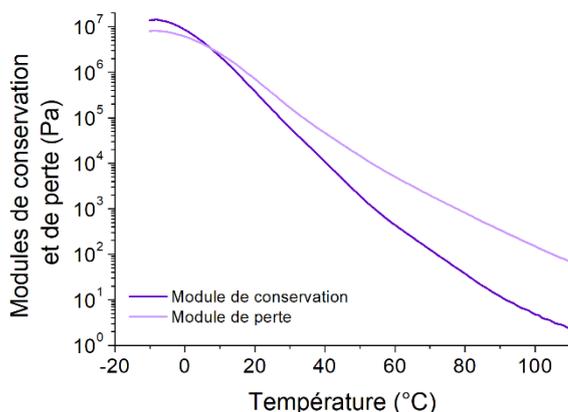


Figure 2-20 : Modules de conservation et de perte du prépolymère C obtenus par rhéologie ($F_N = 0,01 \text{ N}$, $\gamma = 1 \%$, $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$).

III-Synthèse et caractérisation des matériaux hybrides

La composante organique étant maintenant synthétisée et caractérisée, cette partie se concentre sur la composante inorganique d'une part et sur la synthèse et la caractérisation des matériaux hybrides d'autre part.

III.1-Composante inorganique : le polydibutyltitanate

III.1.1-Choix d'un composé du titane

Tout d'abord, un mot sur le titane. La structure électronique du titane, dont les derniers niveaux électroniques sont $(3d^2)(4s^2)$, permet d'expliquer la formation d'ions Ti^{4+} par perte de 4 électrons, ainsi que le degré d'oxydation +IV du titane dans les alcoxydes $Ti(OR)_4$, comme dans l'oxyde TiO_2 . De plus, le cation stable présente des orbitales d incomplètes qui lui confèrent des propriétés d'acide de Lewis. Dans un alcoxyde, la coordinence du titane est souvent insatisfaite (coordinence de 4 ou 5), contrairement à l'oxyde, où le titane possède 6 plus proches voisins.^[22] La coordinence du titane dépend de l'encombrement stérique du groupe R de l'alcoxyde (*Figure 2-21*). Ainsi, pour des groupements *iso*-propoxydes ou *tert*-butoxydes volumineux, les alcoxydes $Ti(O^iPr)_4$ et $Ti(O^tBu)_4$ sont sous forme de monomères. Au contraire, pour des groupements *n*-butoxydes, *n*-propoxydes ou éthoxydes, l'encombrement stérique moindre associé au caractère base de Lewis des groupes -OR conduit à l'oligomérisation de ces derniers. Ainsi, par réaction d'addition nucléophile, les alcoxydes $Ti(O^nBu)_4$, $Ti(O^nPr)_4$ et $Ti(OEt)_4$ sont sous forme de trimères. La coordinence du titane est alors de 5. Cette insatisfaction de coordinence, associée à une charge partielle du titane élevée, rend le titane très réactif vis-à-vis des nucléophiles ou des bases de Lewis. Une base de Lewis polydentate, tel qu'un acide carboxylique, va alors spontanément complexer le titane généralement avec un mode de coordination pontant (*Figure 2-22*), augmentant ainsi la coordinence jusqu'à combler son défaut.^[23] La réactivité de l'alcoxyde en est diminuée. Le titane a été choisi pour sa réactivité connue vis-à-vis des fonctions acides carboxyliques.

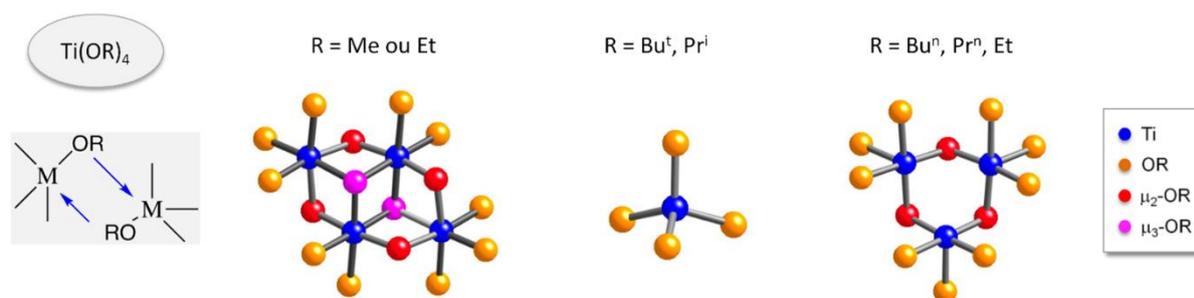


Figure 2-21 : Influence de la nature des groupes R de l'alkoxyde sur la coordinence du titane.^[22]

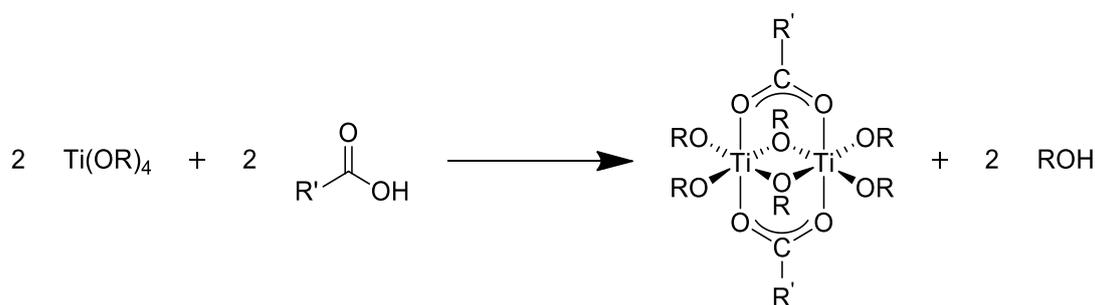


Figure 2-22 : Complexation du titane par des acides carboxyliques, ligands polydentates.^[23]

De nombreuses études sur les clusters de titane^[24–26] ont été menées au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Un cluster est un agrégat, allant de la dizaine à la centaine d'atomes, parfaitement bien défini en termes de composition et de structure. Celui-ci, de taille nanométrique, permet d'avoir une taille et des propriétés que l'on ne peut atteindre ni avec les atomes eux-mêmes ni avec les matériaux massifs.

Prenons pour exemple le cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$, présenté sur la *Figure 2-23*.^[24] Ce cluster est constitué d'un cœur oxo-métallique $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}$, formé de 16 octaèdres TiO_6 et entouré d'une enveloppe de 32 ligands éthoxys, dont la moitié est lié à deux atomes de titane (ligands pontants) et les autres uniquement à un seul (ligands terminaux). Les groupements éthoxys labiles à la surface du cluster peuvent être sélectivement échangés par réaction de transalcoolyse ou par transestérification sans détériorer le cœur oxo. La substitution se fait principalement sur certains groupes éthoxys terminaux. Cette sélectivité est due au caractère plus électrophile de quelques atomes de titane, plus sujets aux réactions de substitution nucléophile. Le taux de substitution dépend de la nature de l'alcool, de son acidité et de la gêne stérique, menant à une substitution de 4, 8 ou 16 groupes éthoxys pour donner le cluster $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{(32-x)}(\text{OR})_x$ avec $x = 4, 8$ ou 16 (*Figure 2-24*). Donc, **en solution à 60 °C**, les ligands organiques, partageant préférentiellement une liaison iono-covalente avec les atomes de titane, peuvent être

sélectivement échangés par réaction de **transalcoolyse** avec des alcools en excès. Cet échange a également été observé par **transestérification** avec le 4-acétoxystyrène, avec un taux de substitution plus important et suivant une cinétique plus rapide.^[24]

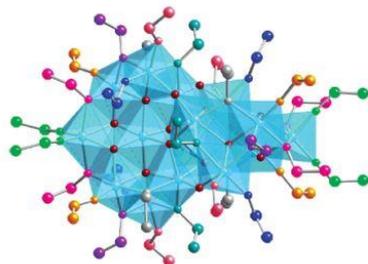


Figure 2-23 : Cluster oxo-alcoxo-métallique de titane, $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ (en bleu, les atomes de titane ; en rouge, les oxygènes pontants ; les autres couleurs représentent les groupes éthoxys).^[24]

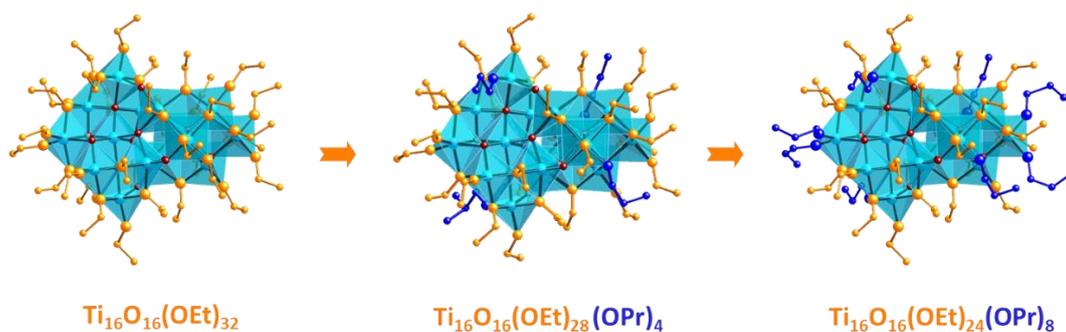


Figure 2-24 : Echange de ligands sur le cluster de titane $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$.^[24]

En parallèle, l'intégration de ces clusters de titane dans des matrices polymères a été également étudiée,^[26-32] en particulier afin d'estimer leur impact sur les propriétés mécaniques. De plus, au cours de son stage de master, François Potier^[33] a fonctionnalisé le cluster de titane Ti_{16} par du 4-acétoxystyrène (*Figure 2-25*), qui a ensuite été copolymérisé avec l'acrylate de butyle pour insérer le cluster comme nœud de réticulation dans une matrice polymère.^[30,31] Suite aux premiers tests, le matériau obtenu présente à 100 °C des propriétés de réparation dues à des réactions de transestérification à l'interface polymère-cluster conduisant à une recouvrance partielle de ses propriétés initiales, en termes d'allongement et de contrainte à la rupture.

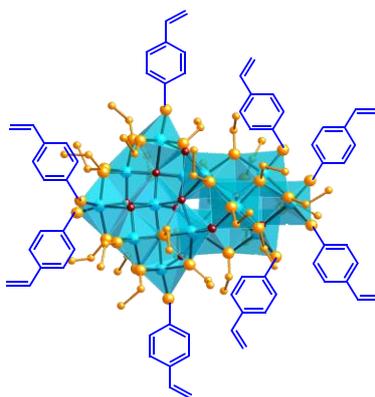


Figure 2-25 : Fonctionnalisation du cluster de titane $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$ par le 4-acétoxystyrène via le principe de l'échange de ligands.^[30]

Un autre type de cluster a été synthétisé avec des acides carboxyliques, le $Ti_8O_8(OOCR)_{16}$.^[25] Lorsqu'il est placé en conditions solvothermales en présence d'un large excès d'acide monocarboxylique, ce cluster a la capacité d'être modifié après sa synthèse. Contrairement au cas précédent, tous les groupements sont échangés en chauffant lorsque l'acide carboxylique est introduit en excès.

Ces résultats montrent que l'échange de ligands, en particulier d'acides carboxyliques, sur le titane se fait en solution, en chauffant, mais également dans un élastomère poly(acrylate de butyle) de T_g inférieure à l'ambiante, nécessitant également un apport de chaleur pour atteindre la propriété.

Grâce à tous ces résultats, le choix de la composante inorganique se porte donc vers le titane pour sa réactivité connue vis-à-vis des fonctions acides carboxyliques et sa dynamique d'échange en solvant en présence de groupements adéquats. De plus, les premiers tests menés par François Potier ont l'air de prouver que cette dynamique a lieu également au sein d'un matériau massif.

Notre choix s'est porté plus précisément sur le polydibutyltitanate (PbTi), qui est un oxo-oligomère de titane. Ce macro-alcoxyde déjà précondensé (avec un taux de condensation de 50 %) le rend moins réactif et moins volatil que les alcoxydes conventionnels tels que le butoxyde de titane $Ti(OBu)_4$. Sa formule théorique $TiO(OBu)_2$, donnée par les fournisseurs, est présentée sur la *Figure 2-26*. Sa structure présente des ponts Ti-O-Ti, ainsi que des groupements $-OBu$, qui pourront réagir avec les groupements acides carboxyliques du polyuréthane par

réaction de substitution nucléophile (*Figure 2-22*). Cependant, sa caractérisation, dans la *partie III.1.2* donne des informations supplémentaires sur sa structure. Elle est relativement proche des clusters de titane sans être proprement définie comme l'est celle des clusters. De plus, le polydibutyltitanate ne demande pas une synthèse compliquée. Enfin, il est commercialisé avec un prix raisonnable dans le cas d'une production industrielle.

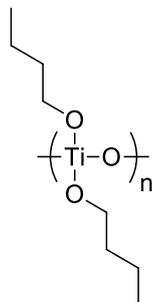


Figure 2-26 : Formule du polydibutyltitanate donnée par le fournisseur.

III.1.2-Caractérisation de la composante inorganique commerciale

Le spectre infrarouge du polydibutyltitanate est représenté sur la *Figure 2-27*. A hautes fréquences autour de $2\ 900 - 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ sont retrouvées les bandes de vibration d'élongation caractéristiques des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ aliphatiques. Ensuite, les deux bandes fines et intenses à $1\ 460$ et $1\ 374\ \text{cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de déformation symétrique et antisymétrique des liaisons C-H. Les trois bandes à $1\ 120$, $1\ 084$ et $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des groupements butoxys liés au titane. Les vibrations de déformation angulaire des liaisons C-H et C-O sont situées dans la zone $650 - 900\ \text{cm}^{-1}$. Enfin, l'affaissement de la ligne de base à basse fréquence est caractéristique des vibrations d'élongation symétrique des liaisons Ti-O.^[34] Les données sont récapitulées dans le *Tableau 2-7*.

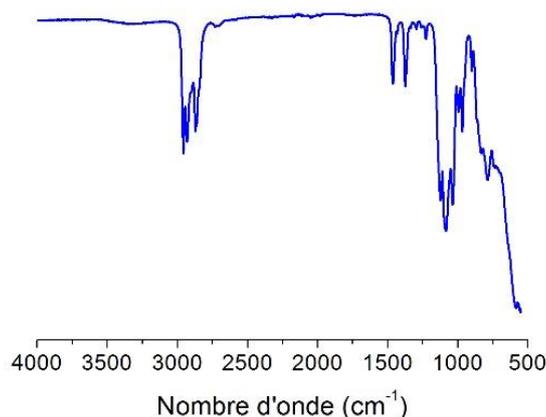


Figure 2-27 : Spectre infrarouge du polydibutyltitanate.

Tableau 2-7 : Données issues de l'étude infrarouge du polydibutyltitanate.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Attribution
3 000 - 2 900	Elongation	Liaison C-H (-CH ₂ et -CH ₃ aliphatiques)
1 460 et 1 374	Déformation (symétrique et asymétrique)	Liaison C-H (-CH ₂ et -CH ₃ aliphatiques)
1 120, 1 084 et 1 035	Elongation	Liaisons C-O (Butoxys liés au titane)
900 - 650	Déformation angulaire	Liaisons C-H et C-O
Autour de 500	Elongation symétrique	Liaisons Ti-O

À partir du spectre présenté sur la *Figure 2-29*, l'analyse RMN ¹H du polydibutyltitanate permet l'attribution des divers protons du groupement -OBu. Le spectre correspond bien à un enchaînement -CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, avec un signal plus déblindé pour les protons en alpha de la fonction -O-Ti. De plus, ce massif n'est pas bien défini : il est constitué d'un pic principal à 4,2 ppm et d'une seconde population à plus haut déplacement chimique. On en déduit que les protons du -CH₂- en α de l'oxygène ne possèdent pas tous le même environnement chimique. L'hypothèse d'une structure plus complexe que celle proposée par le fournisseur peut alors être faite. Les groupements -OBu liés au titane doivent probablement être pontants ou terminaux, comme pour le tétrabutoxyde de titane (*Figure 2-21* avec R un groupement butyle), ce qui permet une augmentation de la coordinence du titane et de proposer ainsi une représentation plus réaliste de cet oxo-oligomère de titane présentée sur la *Figure 2-28*. Toutes ces possibilités de représentation conduisent à un spectre peu résolu au niveau des protons en α de la fonction -O-Ti (protons a, *Figure 2-29*).

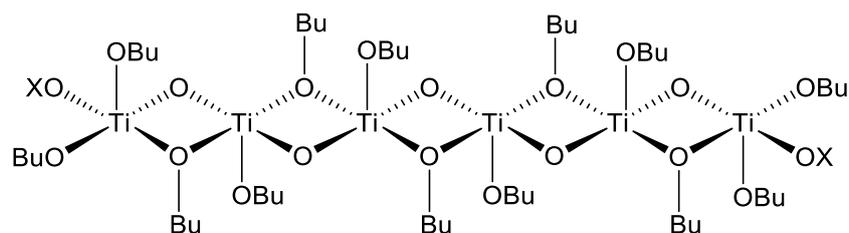


Figure 2-28 : Représentation plus réaliste du polydibutyltitanate (pour $n = 6$) avec $X = \text{Ti}$ ou $-\text{Bu}$ et avec le titane en coordinence 5 comme pour $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ qui est sous forme trimère.

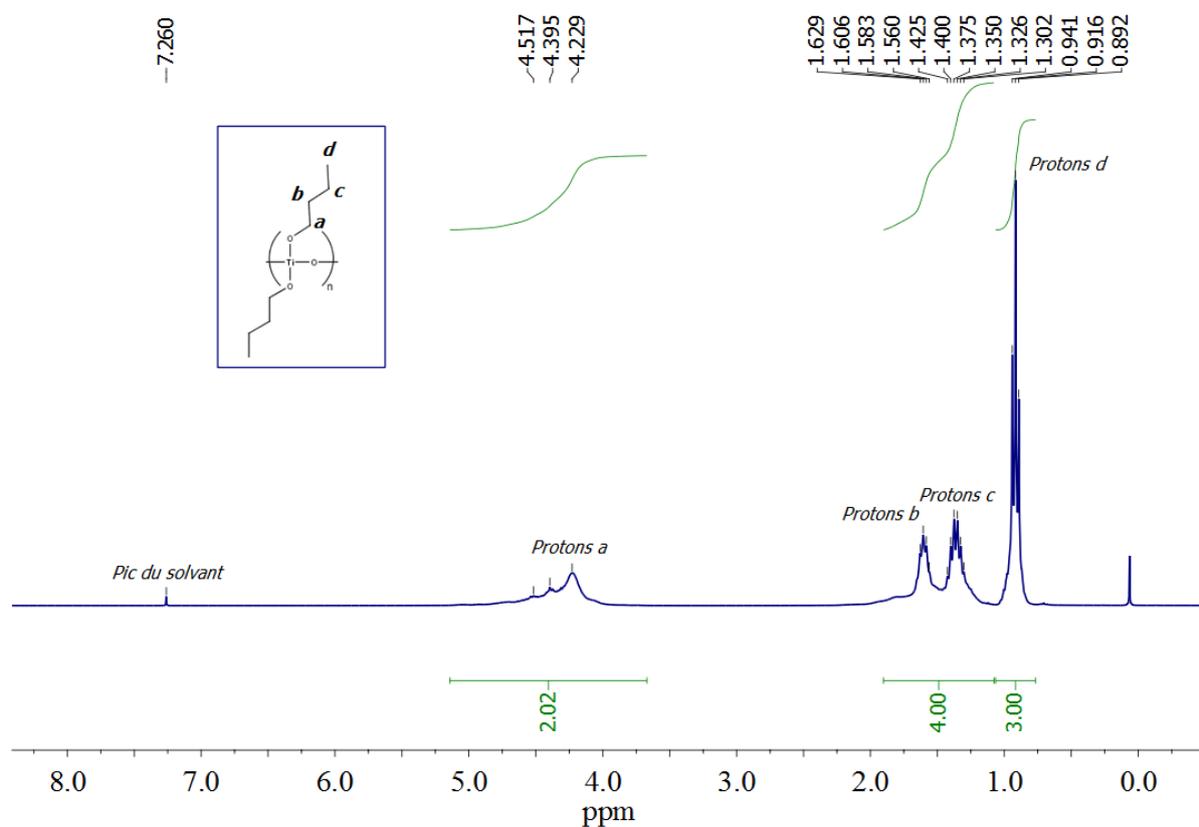


Figure 2-29 : Spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 et attribution des différents signaux du polydibutyltitanate (300,13 MHz).

Polydibutyltitanate : RMN ^1H (CDCl_3 , 300,13 MHz) : δ 4,52-4,23 (massif, 2H), 1,61 (m, 2H), 1,36 (m, 2H), 0,92 (t, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,47 MHz) : δ 73,8, 35,5, 34,9, 34,5, 33,8, 18,3, 18,1, 13,4, 13,2, 13,0.

Des études supplémentaires sont alors menées en RMN pour mieux appréhender sa structure.

Détermination de la taille du PbTi

La RMN DOSY (Diffusion Ordered SpectroscopY) est une méthode d'analyse basée sur la séparation des espèces chimiques selon leur coefficient de diffusion. Ce coefficient de diffusion permet de remonter à leur rayon hydrodynamique dans le milieu testé. Cette technique peut être assimilée à une chromatographie effectuée en RMN 2D. Le principe de la RMN DOSY est détaillé en *Annexe 4*.^[35,36]

La RMN DOSY du polydibutyltitanate en solution dans le CDCl_3 est présentée sur la *Figure 2-30*. Le coefficient de diffusion obtenu D est de $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. On remonte à un rayon hydrodynamique du PbTi dans le CDCl_3 de 0,85 nm *via* l'équation 2.9 de Stokes-Einstein, où k_B est la constante de Boltzmann, η la viscosité du milieu et D le coefficient de diffusion précédemment obtenu.

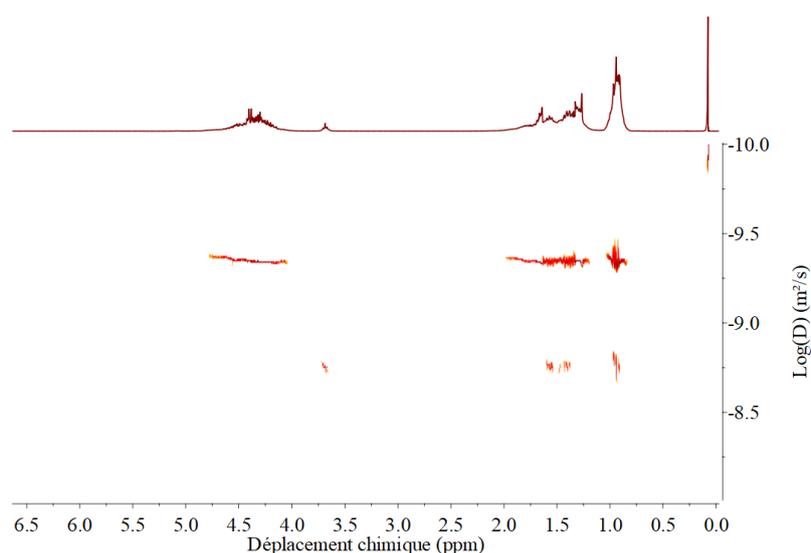


Figure 2-30 : RMN DOSY du polydibutyltitanate dans le CDCl_3 (300,17 MHz).

$$R_H = \frac{k_B * T}{6\pi * \eta * D} \quad (2.9)$$

Coordination du titane

Le spectre RMN ^{17}O (*Figure 2-31*) présente un signal principal autour de 520 ppm, région correspondant aux signaux caractéristiques des ponts oxos de type $\mu_3\text{-O}$. Un second signal est détecté autour de 720 ppm, qui correspond cette fois aux signaux caractéristiques des ponts oxos de type $\mu_2\text{-O}$. Par contre, aucun signal ne démontre la présence de ponts oxos $\mu_4\text{-O}$, dont le signal est attendu autour de 400 ppm.^[37]

Par la présence de ponts oxos $\mu_3\text{-O}$, correspondant à des oxygènes qui sont liés à trois titanes, il est possible de conclure que la structure du polydibutyltitanate n'est pas linéaire comme le représente la formule semi-développée donnée par le fournisseur.

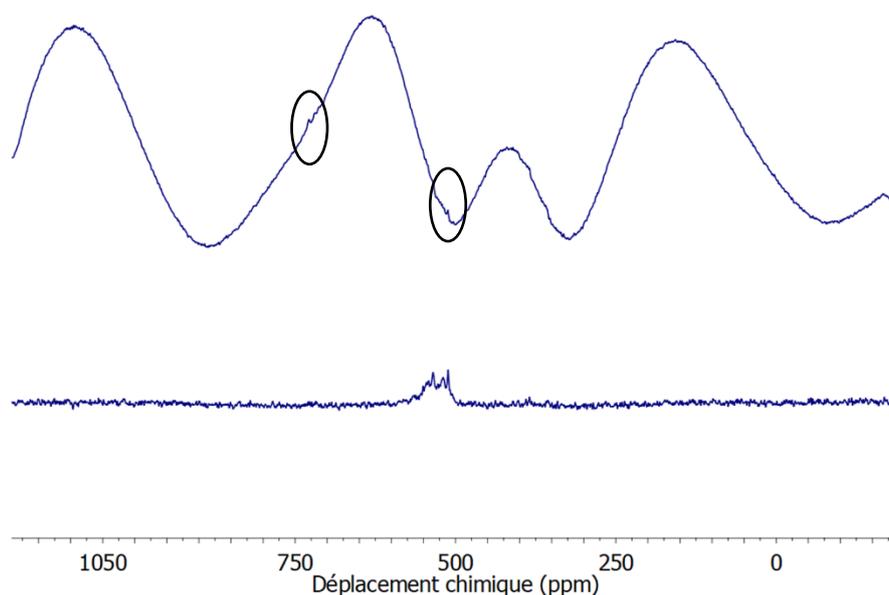


Figure 2-31 : Spectre RMN ^{17}O du polydibutyltitanate en acquisition standard (haut) ou avec la méthode écho de Hahn (bas) (67,79 MHz).

III.2-Synthèse du matériau hybride

Le processus d'hybridation suivi est le suivant. Quelle que soit sa formulation, environ 20 g de prépolymère sec sont dissous dans 200 mL de THF. Une masse de polydibutyltitanate, calculée selon l'équation 2.10, en fonction du taux de fonctions pendantes du prépolymère et du taux d'hybridation voulu $1/X = n_{\text{Ti}}/n_{\text{acide}}$, X variant de 1 à 3, est ajoutée après dissolution dans un petit volume de THF. Ainsi, par exemple, pour le prépolymère C et pour un taux d'hybridation Ti : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 2, 19,46 g de prépolymère (11,2 mmol) sont mélangés avec 1,64 g de polydibutyltitanate (8,2 mmol) dans le THF. Le mélange est ensuite laissé sous agitation à reflux pendant 6 heures dans un bain d'huile à 60 °C sous flux d'azote. La substitution des alcoxy du polydibutyltitanate par les carboxylates, et donc l'hybridation, devrait se produire dès la température ambiante. Toutefois, la température et la durée ont été choisies pour s'assurer d'une réaction complète.

$$m(\text{PbTi}) = \frac{100}{22,5} * \frac{\%_{\text{wt}}(\text{DMPA}) * m(\text{prépolymère})}{M_{\text{DMPA}}} * \frac{1}{X} * M_{\text{Ti}} \quad (2.10)$$

Le mélange est ensuite coulé dans un moule en papier siliconé de 9 cm de large sur 15 cm de long, puis recouvert de papier aluminium percé. Pour évaporer lentement le THF, ce moule est laissé sous hotte pendant 3 jours, puis la même durée dans l'étuve à 60 °C. Des matériaux hybrides de 9 cm * 15 cm et d'épaisseur entre 1 et 1,5 mm sont obtenus. Ce procédé a été optimisé pour obtenir des échantillons d'aspect homogène en évitant la formation de bulles lors de l'évaporation.

Pour désigner les matériaux hybrides synthétisés, le formalisme suivant sera utilisé : **hybrY (1 : X)**, X étant le taux de ligands par rapport au titane et Y correspondant au type de prépolymère (Y= A, B, C, D ou E). Ainsi, un matériau hybrC (1 : 2) provient d'une hybridation faite à partir du prépolymère C, avec un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2.

Les différents taux de polydibutyltitanate dans le matériau sont renseignés dans le *Tableau 2-8* pour les matériaux hybrC et en *Annexe 5* pour les autres matériaux hybrides.

Tableau 2-8 : Pourcentages molaire, massique et volumique de polydibutyltitanate dans les matériaux hybrides hybrC.

Matériau hybrC	wt% (PbTi / Matériau)	mol% (PbTi / Matériau)	vol% (PbTi / Matériau)
hybrC (1 : 1)	14,5	58,3	15,2
hybrC (1 : 1,5)	10,2	48,2	9,9
hybrC (1 : 2)	7,8	41,1	5,7
hybrC (1 : 3)	5,4	31,8	3,9

III.3-Mise en évidence de la réticulation

III.3.1-Etude moléculaire

L'étude moléculaire de la réaction entre l'acide acétique et le polydibutyltitanate est une première approche simple pour visualiser la réaction du polydibutyltitanate avec les fonctions pendantes -CO₂H du prépolymère.

Les *Figure 2-32* et *Figure 2-33* présentent les spectres RMN proton et carbone 13 du polydibutyltitanate, de l'acide acétique, du mélange des deux produits dans les proportions Ti : -CO₂H = 1 : 1, ayant réagi pendant 4 heures à 60 °C, ainsi que le spectre du butanol, produit d'élimination attendu de la réaction de substitution nucléophile.

La disparition du signal du proton de la fonction acide à 11,8 ppm, ainsi qu'un blindage des protons méthyles de l'acide acétique, montrent que celui-ci réagit bien avec le polydibutyltitanate *via* sa fonction acide. De plus, en RMN du carbone, le blindage du pic du carbone de la fonction acide, initialement à 178,1 ppm, confirme cette réaction. Le phénomène de blindage est dû à l'environnement électronique plus dense du titane.

L'apparition de deux multiplets à 3,9 et 3,5 ppm, qui correspondraient au triplet du proton -OH et au multiplet des protons -CH₂- en α de la fonction alcool du butanol, suggère l'élimination de ce produit lors de la réaction entre l'acide et le polydibutyltitanate. Les autres pics du butanol sortent aux mêmes déplacements chimiques que les signaux correspondant aux butoxys du polydibutyltitanate. Le spectre carbone permet également de visualiser l'apparition des carbones du butanol. Lors de l'hybridation, il y a donc **libération de butanol**. De plus, l'intégration entre les protons méthyles, initialement de l'acide acétique, et le proton de la fonction alcool montre qu'un acide réagit avec le polydibutyltitanate en libérant un butanol, réaction similaire à celle de la *Figure 2-22*, qui correspond à la réaction de l'acide acétique sur l'alcoxyde Ti(OBu)₄ en proportions 1 pour 1.

Sur les spectres sont visibles les signaux de certains butoxys du polydibutyltitanate initial et du butanol libéré. L'intégration des signaux et l'apparition de deux pics en carbone suggèrent un changement d'environnement pour certains butoxys restant liés aux atomes de titane. Des butoxys pontants pourraient devenir terminaux pour assurer une coordinence de 6 au titane.

Donc, les *Figure 2-32* et *Figure 2-33* permettent de confirmer la réaction attendue de la **fonction acide avec le titane**, *via* une **libération de butanol**. La réaction de -CO₂H sur le titane est largement décrit dans la littérature sur les alcoxydes.^[23,34] Néanmoins, il fallait s'assurer que la réaction avait lieu également avec le polydibutyltitanate, oxo-alcoxyde de titane.

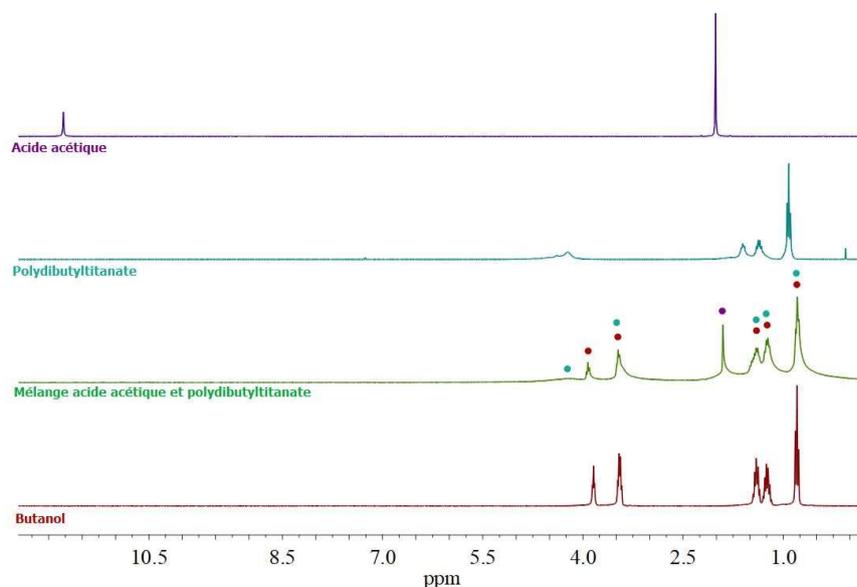


Figure 2-32 : Spectres RMN ¹H des réactifs, de l'acide acétique et du polydibutyltitanate, du mélange de produits obtenus après réaction et du butanol (CDCl₃, 300,13 MHz) (acide acétique en violet, bleu pour le PbTi et bordeaux pour le butanol).

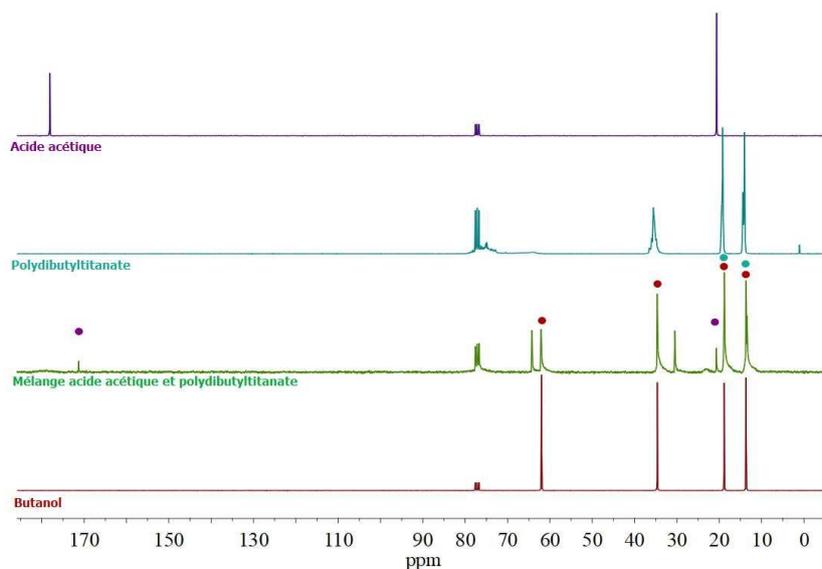


Figure 2-33 : Spectres RMN ¹³C des réactifs, de l'acide acétique et du polydibutyltitanate, du mélange de produits obtenus après réaction et du butanol (CDCl₃, 75,47 MHz) (acide acétique en violet, bleu pour le PbTi et bordeaux pour le butanol).

Acide acétique : RMN ¹H (CDCl₃, 300,13 MHz) : δ 11,78 (s, 1H), 2,01 (s, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 75,47 MHz) : δ 178,1, 20,6.

Polydibutyltitanate : RMN ¹H (CDCl₃, 300,13 MHz) : δ 4,52-4,23 (massif, 2H), 1,61 (m, 2H), 1,36 (m, 2H), 0,92 (t, 3H). RMN ¹³C (CDCl₃, 75,47 MHz) : δ 73,8, 35,5, 34,9, 34,5, 33,8, 18,3, 18,1, 13,4, 13,2, 13,0.

Butanol : RMN ^1H (CDCl_3 , 300,13 MHz) : δ 3,84 (t, $J = 5,0$ Hz, 1H), 3,45 (m, 2H), 1,40 (m, $J = 7,2$ Hz, 2H), 1,24 (m, $J = 7,2$ Hz, 2H), 0,79 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,47 MHz) : δ 62,0, 34,6, 18,8, 13,7.

Mélange acide acétique et polydibutyltitanate : RMN ^1H (CDCl_3 , 300,13 MHz) : δ 4,22 (massif, 1,9H), 3,92 (t, $J = 6,60$ Hz, 1H), 3,47 (m, 3,3H), 1,90 (s, 3H), 1,41 (m, 5,4H), 1,23 (m, 5,4H), 0,79 (m, 8H). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75,47 MHz) : δ 171,3, 64,2, 62,1, 34,6, 30,5, 20,7, 19,0, 18,8, 13,7, 13,5.

Pour aller plus loin, les cations métalliques peuvent être coordonnés de différentes façons par la fonction carboxylate, c'est-à-dire de façon monodentate ou bidentate (chélatante ou pontante). Le mode de complexation peut être déterminé par infrarouge.

La *Figure 2-34* présente les spectres IR du polydibutyltitanate, de l'acide acétique et du mélange des deux après réaction pendant 1 heure à 60 °C avec un taux Ti : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 1. Tout d'abord, la bande large autour de 3 000 cm^{-1} du spectre de l'acide acétique correspondant à la vibration d'élongation des fonctions $-\text{CO}_2\text{H}$ disparaît suite à la complexation. De plus, une bande large à environ 3 330 cm^{-1} sur le spectre du mélange correspond à la vibration d'élongation du butanol libéré lors de l'hybridation, visualisé en RMN. Ensuite, les bandes de vibrations de C=O de l'acide acétique à 1 757 cm^{-1} et 1 705 cm^{-1} et la bande de vibration d'élongation de la liaison C-O à 1 288 cm^{-1} disparaissent, laissant place à deux bandes à 1 567 cm^{-1} et 1 443 cm^{-1} . Ces deux bandes correspondent à des vibrations d'élongation du groupement carboxylate qui se fixe au titane, l'une asymétrique à plus haute énergie et l'autre symétrique à plus basse énergie. Des études IR sur les acétates métalliques de structure connue ont permis d'établir un lien entre l'écart en énergie de ce doublet et le mode de coordination du groupement acétate.^[34,38] Le doublet des bandes de vibration d'élongation de l'acétate ayant ici un écart en énergie de 124 cm^{-1} , la fonction acide se coordine de **façon bidentate**, et certainement **pontante** entre deux atomes de titane. On peut noter également sur le spectre du mélange les trois bandes à 1 120 cm^{-1} , 1 084 cm^{-1} et 1 035 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-OTi et l'affaissement de la ligne de base, caractéristique des ponts oxos Ti-O-Ti.^[34]

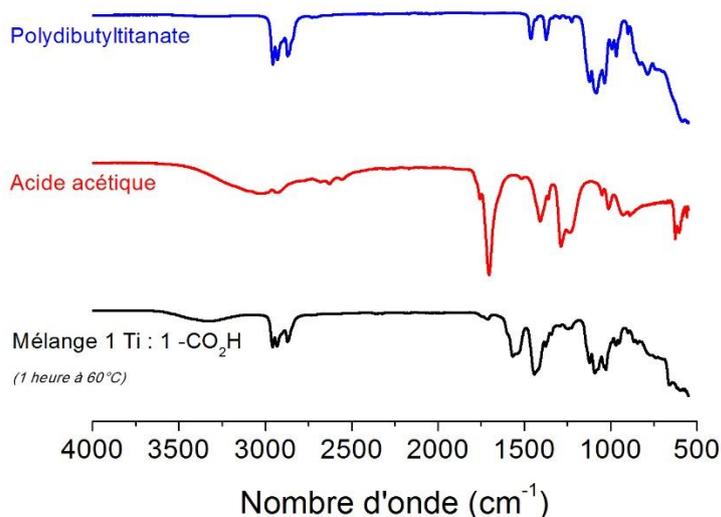


Figure 2-34 : Spectres IR du polydibutyltitanate, de l'acide acétique et du mélange des deux de façon à avoir 1 Ti pour 1 -CO₂H, après 1 heure dans un bain d'huile à 60 °C.

En conclusion, d'un point de vue moléculaire, la réaction entre l'acide acétique et la composante inorganique, en proportions 1 : 1, se fait à 60 °C afin d'assurer la réaction complète, en libérant du butanol.

En s'appuyant sur la littérature, pour l'alcoxyde Ti(OBu)₄, tout l'acide acétique est consommé pour un mélange équimolaire en acide acétique, avec la formation concomitante et quantitative de butanol. Le complexe [Ti(OBu)₃(OOCR')]_m, représenté sur la *Figure 2-22*, est obtenu avec une coordinence de 6 pour le titane et des carboxylates pontants. Il reste alors deux alcoxydes par titane.^[39] A l'instar de l'alcoxyde de titane Ti(OBu)₄, la formule brute attendue pour le polydibutyltitanate, lorsqu'il est mis en présence du prépolymère uréthane fonctionnalisé par des acides carboxyliques, est [TiO(OBu)(OOCR)]_n, avec R correspondant aux chaînes de PU (*Figure 2-35*). La coordinence du titane tend également vers une coordinence satisfaite de 6. Les carboxylates ont un mode de complexation bidentate pontant et il reste un groupement -OBu par Ti.

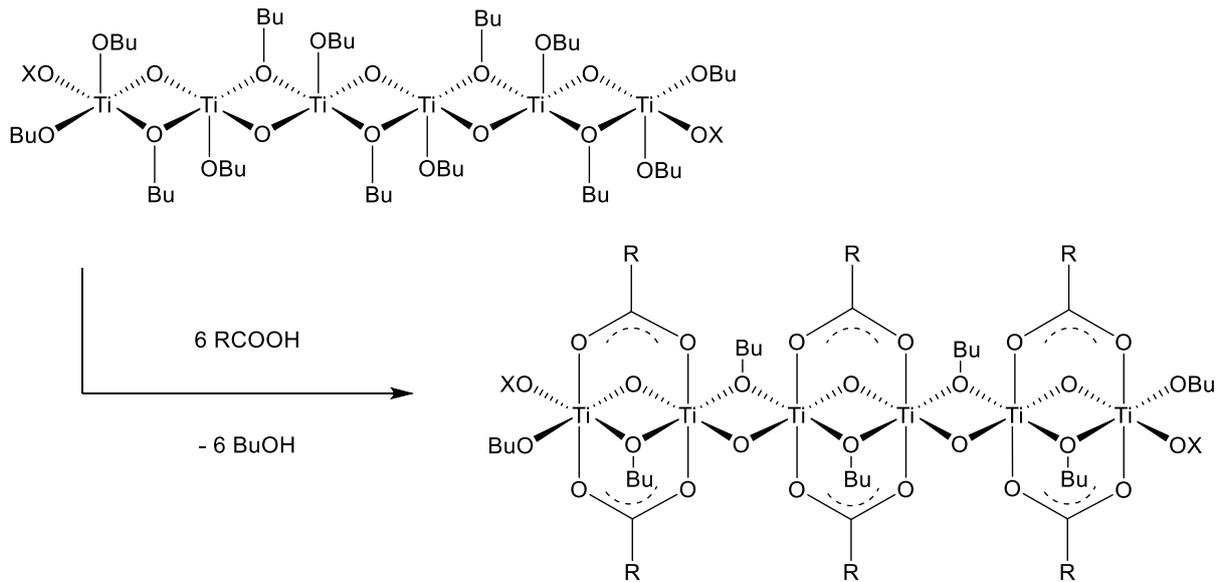


Figure 2-35 : Réaction attendue entre le polydi-butyltitanate et l'acide acétique pour un taux Ti : -CO₂H de 1 : 1, avec X = Ti ou -Bu (R = -CH₃).

Pour un taux d'acide acétique : titane supérieur à 1, l'ajout de monoacide carboxylique sur l'oligomère [Ti(OBu)₃(OOCR')]_m conduit à un équilibre entre de l'acide libre et un complexe disubstitué [Ti(OBu)₂(OOCR')₂]_m. Cet équilibre conduit à la formation de butanol, selon la *Figure 2-36*.

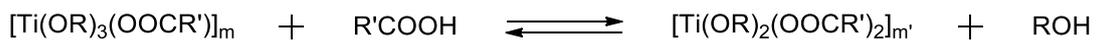


Figure 2-36 : Réaction entre l'acide et l'oligomère de titane pour un taux d'acide acétique : titane supérieur à 1.

Néanmoins, une réaction supplémentaire rentre en compétition avec cet équilibre, à savoir une réaction d'estérification entre l'alcool libéré et l'acide libre qui conduit à la formation d'un ester et de l'eau (*Figure 2-37*). La réaction étant catalysée par l'acide de Lewis, elle a été mise en évidence lors de l'ajout d'acide acétique sur Ti(OBu)₄ avec un taux acide : Ti supérieur à 1,5. Cette réaction déplace l'équilibre précédent vers la gauche, puisque l'acide libre est consommé.^[40,41]

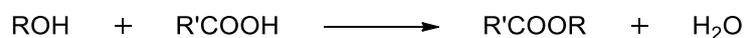


Figure 2-37 : Réaction de transestérification entre l'alcool libéré et l'acide libre.

La génération in situ et contrôlée d'eau entraîne la formation de ponts oxos par l'hydrolyse des alcoxydes –OBu, conduisant à des oxo-clusters, ici des oxo-carboxylates de titane de formule $Ti_aO_b(OR)_c(OOCR')_{4a-2b-c}$, isolés et caractérisés (*Figure 2-38*). Ainsi, la réaction de $Ti(OR)_4$ avec plus d'un équivalent d'acide carboxylique par titane conduit à la formation d'oxo-clusters plutôt que de $[Ti(OBu)_2(OOCR')_2]_m$.^[23]

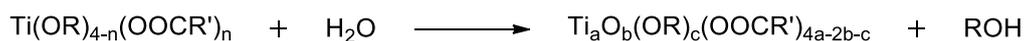


Figure 2-38 : Hydrolyse des alcoxydes conduisant à des oxo-clusters.

Dans le cas du polydibutyltitanate, cette réaction d'estérification, ainsi qu'une condensation accrue du titane, n'ont pas pu être mises en évidence. Lorsque l'acide carboxylique est en excès, une substitution des butoxys résiduels de $([TiO(OBu)(OOCR)]_n)$ par des carboxylates pourrait être envisagée pour former $[TiO(OOCR)_2]_n$. Toutefois, il n'est pas à exclure une conversion supplémentaire des butoxys -OBu en ponts oxos, et ce dès la synthèse des hybrides à 60 °C.

Il s'agit maintenant de montrer la présence d'un réseau au sein du matériau *via* l'hybridation du prépolymère uréthane et du polydibutyltitanate, reposant sur la réaction étudiée ci-dessus.

III.3.2-Des chaînes linéaires à un réseau tridimensionnel

Premières observations

Après hybridation, les matériaux présentent qualitativement une rigidité plus importante que le prépolymère. En effet, le prépolymère coule avec le temps contrairement aux matériaux hybrides. Pour certaines compositions, les matériaux passent même d'un aspect de « chewing-gum » pour le prépolymère à un matériau solide élastique pour les matériaux hybrides, comme le montre la *Figure 2-39*. En élevant la température, les matériaux hybrides gardent leur forme, tandis que les prépolymères coulent, comme le montre la *Figure 2-40* avec le matériau hybrC (1 : 2) et le prépolymère correspondant sur le banc Köfler.

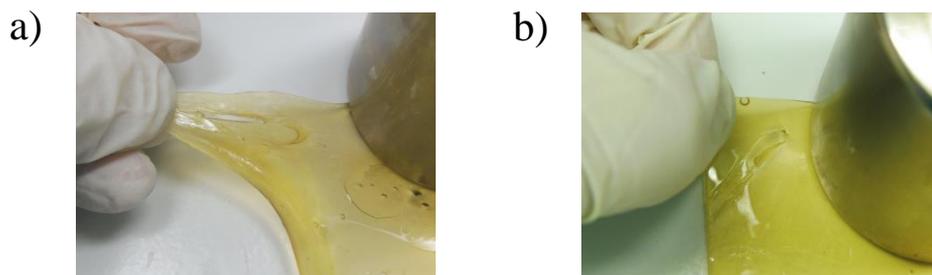


Figure 2-39 : Etirement d'un échantillon, a) le prépolymère C ayant l'aspect d'un chewing-gum et b) le matériau hybrC (1 : 2).

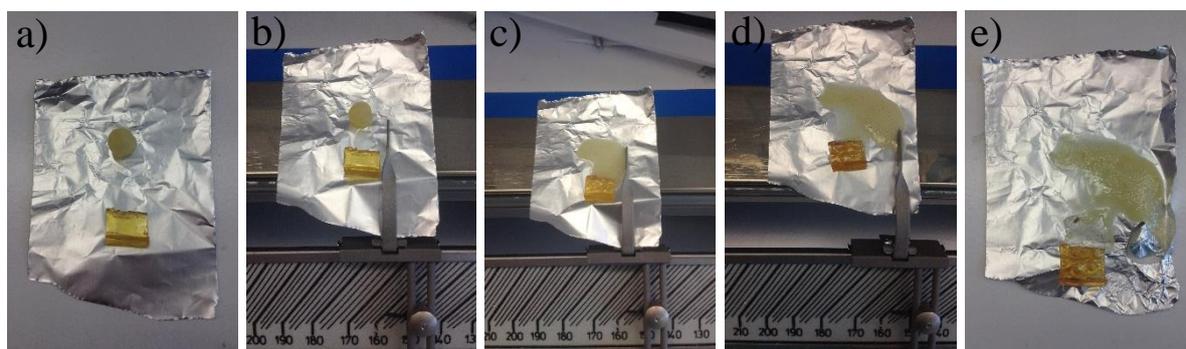


Figure 2-40 : Comportement du prépolymère C (en haut) et du matériau hybrC (1 : 2) (en bas) à une température supérieure à 160 °C à : a) et b) $t = 0$ min, c) $t = 8$ min, d) et e) $t = 75$ min.

Test de gonflement

Les matériaux réticulés possèdent généralement une bonne résistance aux solvants. Ils ne se dissolvent pas dans des bons solvants du prépolymère correspondant, qui présentent une bonne affinité avec les unités monomères de ce dernier. Le matériau hybride hybrC (1 : 1) est immergé dans du tétrahydrofurane, bon solvant du prépolymère, à température ambiante pendant plusieurs jours (*Figure 2-41*). Le système ne se dissout pas, mais il gonfle, alors que le prépolymère se solubilise dans le THF.

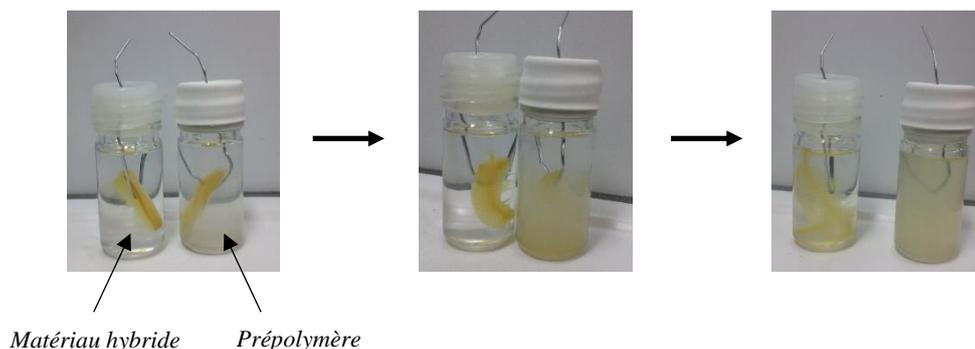


Figure 2-41 : Test de solubilité dans le THF du matériau hybrC (1 : 1) qui gonfle (à gauche) et du prépolymère C correspondant qui se solubilise (à droite).

Un plateau de réticulation, preuve de l'obtention d'un réseau

En rhéologie, le matériau présente les courbes de modules de conservation et de perte présentées sur la *Figure 2-42*. Contrairement aux courbes correspondant au prépolymère C de la *Figure 2-20*, les courbes du matériau hybrC (1 : 2) présentent clairement un plateau de réticulation à haute température. Ainsi, l'ajout de la composante inorganique a bien permis de réticuler les chaînes linéaires de polyuréthane et d'obtenir un réseau tridimensionnel.

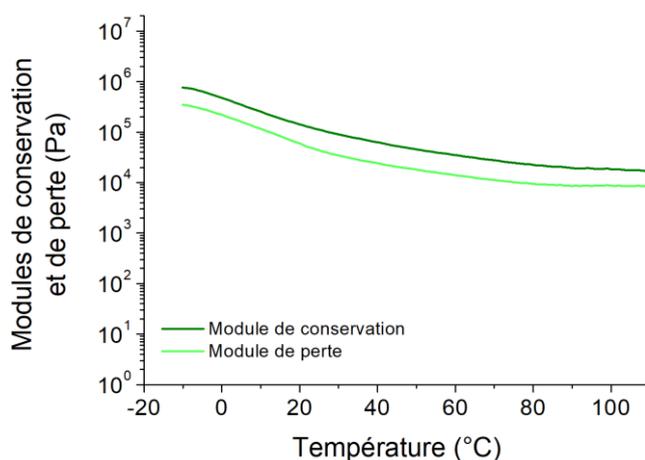


Figure 2-42 : Modules de conservation et de perte du matériau hybrC (1 : 2) obtenus par rhéologie ($F_N = 0,01 \text{ N}$, $\gamma = 1 \%$, $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$).

III.4-Structure du matériau

L'observation des matériaux permet également de noter la transparence des matériaux hybrides par rapport à l'opacité du prépolymère (*Figure 2-43*). L'hypothèse faite et qui est

vérifiée par la suite est celle d'un **phénomène de micro-ségrégation de phase** lors de l'hybridation, avec des domaines inférieurs à 100 nm pour ne pas diffuser la lumière.

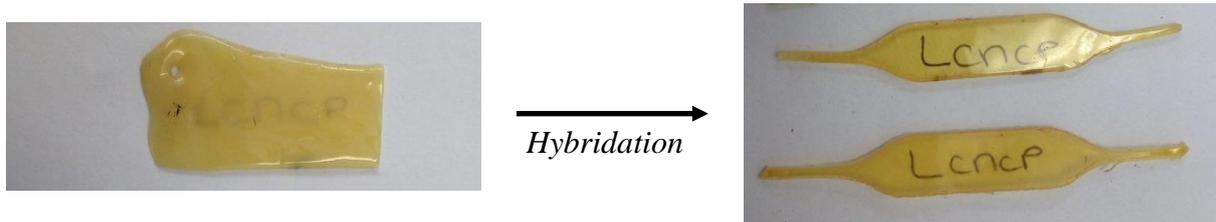


Figure 2-43 : Passage du prépolymère opaque aux matériaux hybrides transparents (prépolymère C).

Une observation par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microanalyse X (EDX) permet de sonder les éléments chimiques du matériau. Les énergies des photons émis par la matière suite à l'excitation électronique varient en effet selon les niveaux d'énergie des éléments chimiques, ce qui permet de distinguer chaque élément chimique de la matière. Sur une coupe du matériau hybrC (1 : 1) sondée en EDX, du titane a été détecté partout avec des pics autour de 0,4, 4,5 et 4,9 keV. Toutefois, sans être quantitative, l'EDX montre que la proportion entre l'oxygène et le titane diffère selon les zones (*Figure 2-44* et *Figure 2-45*). Les zones qui semblent être des « trous » sont généralement plus riches en titane que les zones « planes ». Ces « trous » pourraient être originellement des agrégats de titane arrachés lors de la coupe.

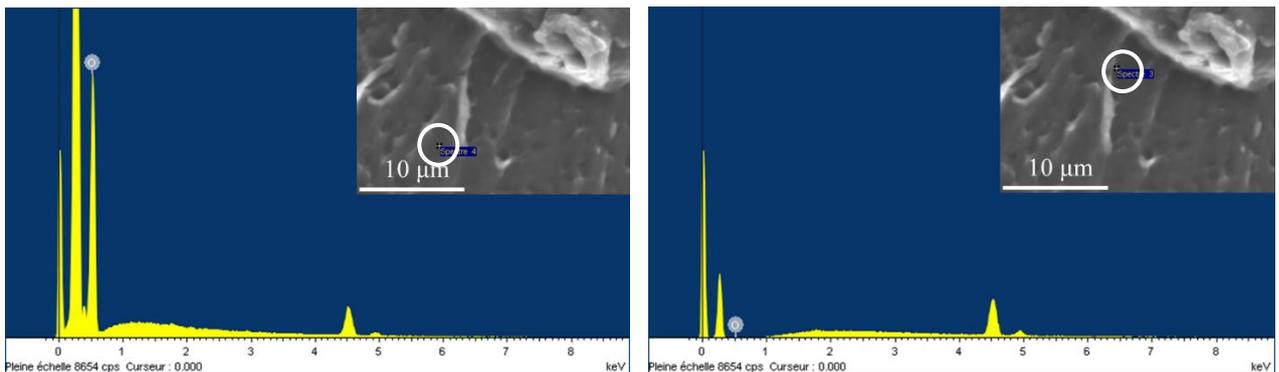


Figure 2-44 : Microscopie électronique à balayage couplée à une microanalyse X (zone 1) du matériau hybrC (1 : 1) (10 kV, 60-80 probe current, diaphragme 2).

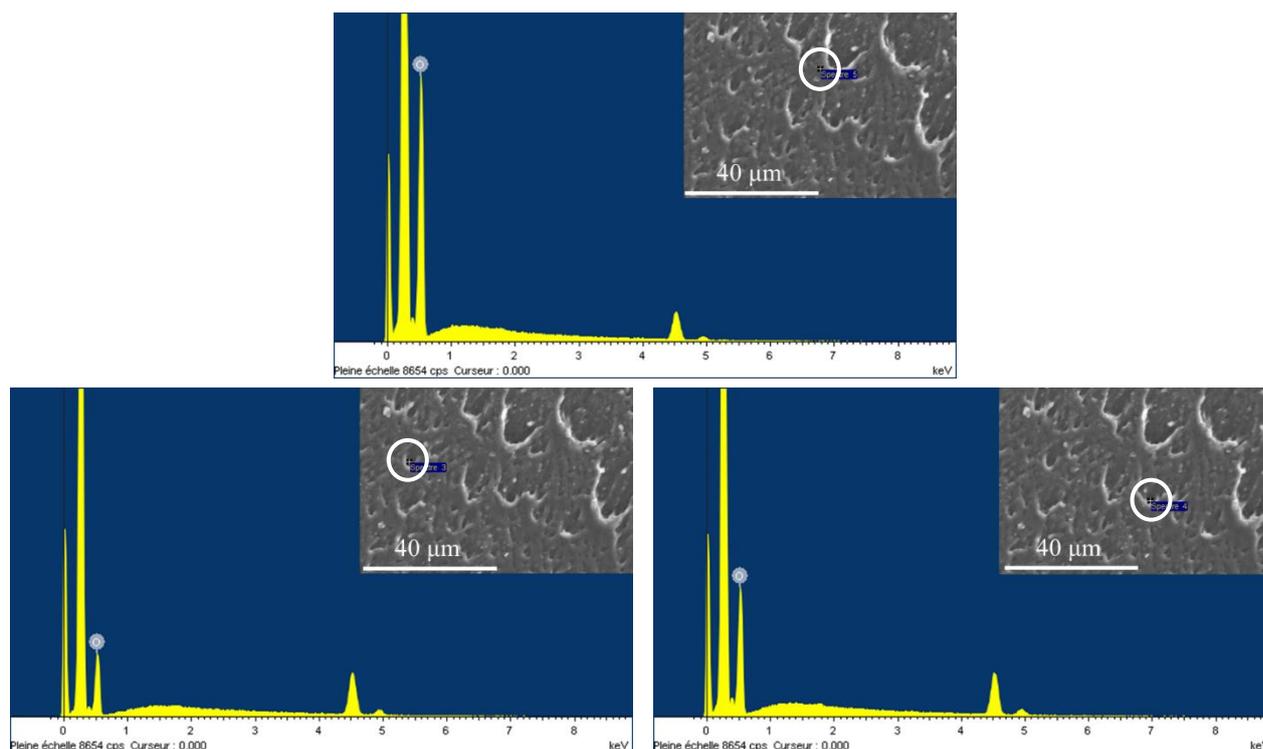


Figure 2-45 : Microscopie électronique à balayage couplée à une microanalyse X (zone 2) du matériau hybrC (1 : 1) (10 kV, 60-80 probe current, diaphragme 2).

L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) permet d'observer la surface d'un échantillon du matériau, qui a été préalablement coupé avec un module cryo à l'ultra microtome. Ainsi, sur la *Figure 2-46*, des sphères plus sombres sont observées sur les coupes des matériaux. On peut attribuer ces sphères d'environ 80 nm de diamètre bien dispersées dans la matrice organique à des domaines riches en titane. Pour rappel, dans le THF, le polydibutyltitanate a un rayon hydrodynamique de 0,85 nm, d'après les mesures DOSY de coefficients de diffusion. En tant qu'agent réticulant, la composante inorganique issue du polydibutyltitanate forme des domaines de taille plus grande, soit par agrégation « physique », soit par formation de nouvelles liaisons chimiques Ti-O-Ti.

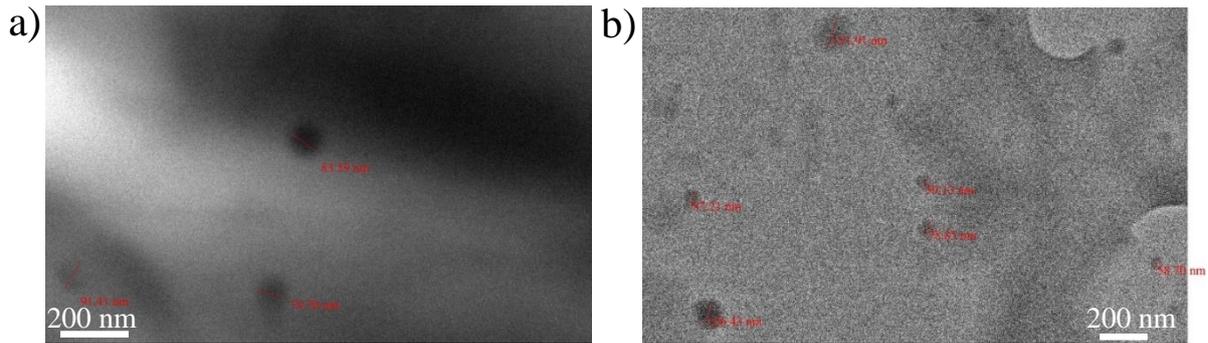


Figure 2-46 : Clichés MET des matériaux hybrides a) hybrC (1 : 1) et b) hybrB (1 : 1) (courant d'émission 2 μ A ; diaphragme 3).

Les observations MEB-EDX et MET confirment une **nano-ségrégation de phase** au sein du matériau hybride, en accord avec la transparence des matériaux hybrides. Les domaines ségrégués ont des tailles inférieures à 100 nm.

III.5-Influence de la réticulation sur les propriétés

Le matériau étant réticulé, il est important de s'intéresser à l'influence de la réticulation sur les propriétés du matériau hybride. Une approche qualitative permet de noter que la réticulation apportée par la composante inorganique augmente la rigidité du matériau. En effet, les matériaux hybrides semblent plus rigides non seulement par rapport au prépolymère seul (Figure 2-39), mais aussi lors de l'augmentation du taux d'hybridation (Figure 2-47).



Figure 2-47 : Influence de la rigidité au toucher d'échantillons des matériaux hybrC (1 : 2) et hybrC (1 : 1) sous environ la même contrainte.

Ces observations vont être confirmées par l'étude quantitative des propriétés thermo-mécaniques en fonction des différents paramètres, que sont la formulation du prépolymère et le taux d'hybridation.

III.5.1-Propriétés thermiques

L'analyse thermogravimétrique nous permet de comparer la température de décomposition du matériau hybrC (1 : 2) par rapport au prépolymère dont il est issu, comme le présente la *Figure 2-48*. La température de première décomposition est pratiquement identique pour les deux matériaux. En effet, en considérant une perte de masse de 3 %, la température de première décomposition vaut 190 °C pour le matériau hybrC (1 : 2) contre 200 °C pour le prépolymère C. Toutefois, à partir de 310 °C, le matériau hybride se décompose à une température supérieure. Il se pourrait que cela corresponde à la composante organique liée au titane, qui par la liaison hybride se dégrade à plus haute température^[42]. Enfin, la masse résiduelle, stable à partir de 560 °C environ, correspond à du TiO₂ et nous permet de remonter à un taux d'inorganique au sein du matériau initial. Le pourcentage massique de polydibutyltitanate présent dans le matériau calculé à partir de cette masse résiduelle s'élève à 6,7 %, en accord avec la composition théorique de 7,8 % attendue d'après le *Tableau 2-8*.

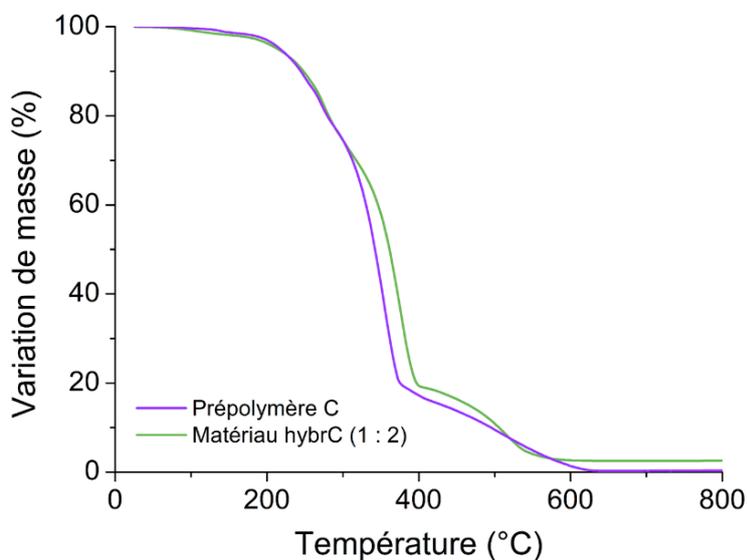


Figure 2-48 : Thermogrammes obtenus par ATG à 5 °C/min sous air du prépolymère C et du matériau hybrC (1 : 2).

En plus de déterminer la valeur de la température de transition vitreuse des matériaux hybrides, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) va permettre d'identifier l'influence de la réticulation sur les transitions vitreuses du prépolymère. La réticulation pourrait en effet contraindre la mobilité des segments des chaînes macromoléculaires et décaler l'apparition des transitions vitreuses vers des températures plus élevées.

La Figure 2-49 présente les thermogrammes des différents hybrides synthétisés à partir du prépolymère C. Pour une formulation donnée, la température de transition vitreuse de la phase souple diminue lors de l'augmentation du taux d'hybridation. En effet, la température de transition vitreuse de la phase souple du prépolymère C, d'une valeur de -13 °C , varie pour les matériaux hybrides de -31 °C pour un taux de Ti : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 3 à -44 °C pour un taux de 1 : 1. Quelle que soit la formulation initiale du prépolymère, la température de transition vitreuse évolue de la même façon en fonction du taux d'hybridation.

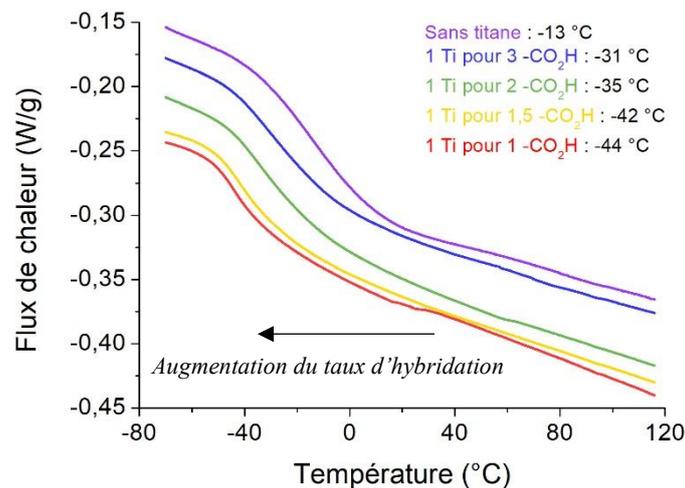


Figure 2-49 : Thermogrammes obtenus par DSC à 10 °C/min du prépolymère C et des différents hybrides synthétisés à partir de ce prépolymère (exo up). Les thermogrammes ont été décalés en ordonnée pour des raisons de lisibilité.

La réticulation a lieu au niveau des segments rigides du prépolymère par l'oligomère de titane. Elle favorise ainsi une **meilleure ségrégation de phase** que dans le prépolymère seul. La notion d'oligomère est importante ici, puisque plusieurs points d'accroche des fonctions pendantes sont disponibles dans un domaine de taille restreint, créant une ségrégation accrue entre les oligomères de titane/segments rigides et segments souples. Les deux phases coexistantes du prépolymère, une rigide et une souple, étant partiellement ségrégées, la phase souple contient des segments rigides. La réticulation *via* l'hybridation des fonctions $-\text{CO}_2\text{H}$ conduit à un appauvrissement de la phase souple en segments rigides et abaisse donc sa

température de transition vitreuse. Cette dernière se rapproche de celle du PPG seul. Ce phénomène est schématisé sur la *Figure 2-50*. Contrairement à ce qui pouvait être attendu, la phase souple du prépolymère, principalement constituée des chaînes de PPG, n'est pas plus contrainte par la présence de la composante inorganique. Au contraire, les segments de chaînes correspondant au PPG ont plus de liberté au sein du matériau. Par ailleurs, si la transition vitreuse des segments rigides était visible sur les thermogrammes, une augmentation serait attendue lorsque le taux d'hybridation augmente. Le thermogramme obtenu à 20 °C/min ne permet pas d'avoir plus d'informations sur la transition vitreuse des segments rigides.

Cette analyse est totalement en accord avec la transparence des échantillons, visualisée sur la *Figure 2-43*, et la structure du matériau, observée au MET (*Figure 2-46*), où une micro-ségrégation entre la phase organique et la phase inorganique est visible.

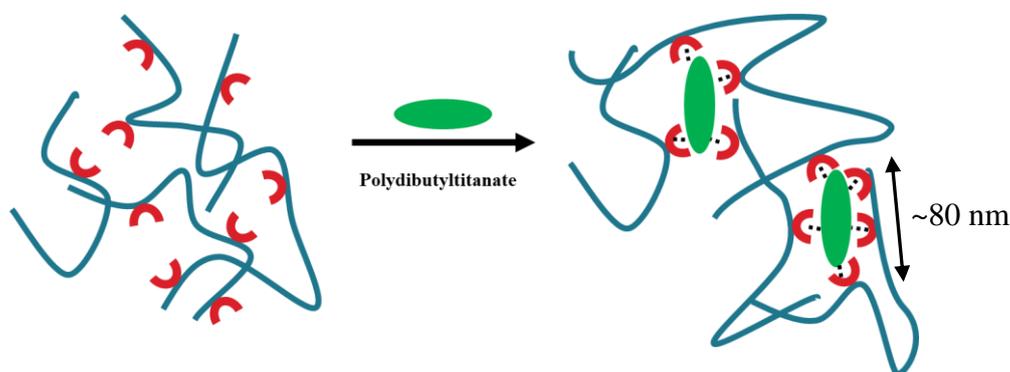


Figure 2-50 : Schéma représentant le phénomène de ségrégation de phase par l'hybridation avec un oligomère de titane.

L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux d'hybridation est valable quelle que soit la formulation initiale du prépolymère. Il est intéressant de noter que la T_g des matériaux décroît globalement avec l'augmentation du pourcentage massique de polydibutyltitanate au sein du matériau (*Figure 2-51*). L'augmentation de ce pourcentage massique est liée à l'augmentation du pourcentage massique de segments rigides au sein du prépolymère initial et à l'augmentation du pourcentage molaire de titane par rapport aux fonctions pendantes. Cela va dans le sens d'une ségrégation accrue.

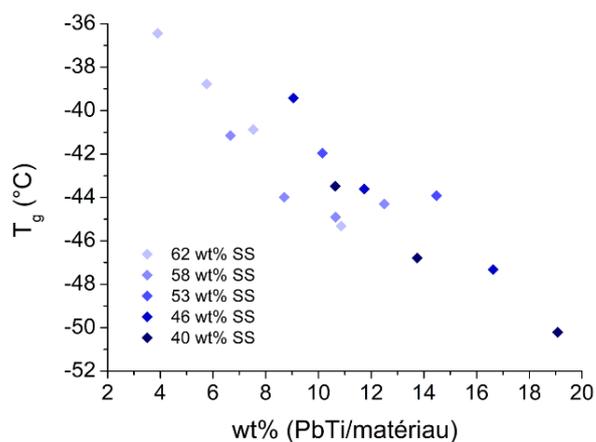


Figure 2-51 : Valeurs des transitions vitreuses en fonction du pourcentage massique de polydibutyltitanate dans le matériau.

III.5.2-Propriétés thermo-mécaniques

Afin de déterminer de façon quantitative les premières observations faites sur la rigidité, des tests en analyse mécanique dynamique (DMA) sont effectués. Ils donnent accès aux transitions thermiques, mais également à certaines propriétés mécaniques, tels que les modules de conservation E' et de perte E'' du matériau. La *Figure 2-52* présente les courbes DMTA en tension du matériau hybride hybrC (1 : 1). La déformation appliquée à cet échantillon est de 0,02 %, avec une fréquence de 1 Hz. L'influence des différents taux d'hybridation sur le même prépolymère initial C est présentée sur la *Figure 2-53* et dans le *Tableau 2-9*.

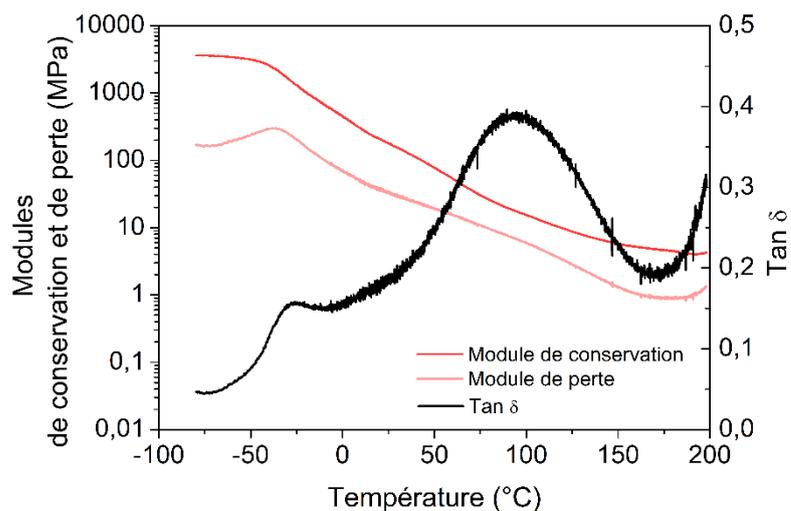


Figure 2-52 : Modules de conservation E' , de perte E'' et $\tan \delta$ du matériau hybrC (1 : 1) (test DMTA à 1 Hz et 0,02 % en déformation).

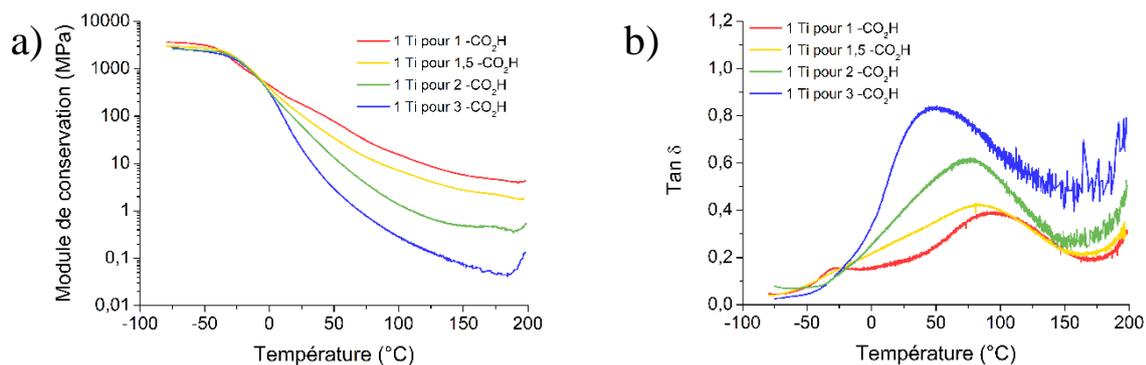


Figure 2-53 : Influence du taux d'hybridation pour les matériaux hybrC a) sur le module de conservation et b) sur $\tan \delta$ (tests DMTA à 1 Hz et 0,02 % en déformation).

D'une part, l'allure des courbes E' est similaire pour tous les taux d'hybridation, comme le montre la *Figure 2-53 a)*. Pour des températures inférieures à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, les matériaux ont des modules de l'ordre de 2-3 GPa. Il y a peu de renfort par la composante inorganique dans le domaine vitreux. Puis, il y a une chute du module d'ordre de grandeur 10^2 - 10^4 aux passages des transitions vitreuses. Pour des températures supérieures aux T_g , la présence d'un plateau caoutchoutique sans chute drastique de module jusqu'à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ permet de prouver la structure réticulée des matériaux hybrides. Ce plateau est bien dû à la réticulation du matériau, puisque, d'après les expériences de rhéologie (*Figure 2-20*), les prépolymères ne présentent pas

d'enchevêtrements, en accord avec les faibles masses molaires obtenues en SEC présentées dans le *Tableau 2-5*.

A partir de la première transition vitreuse autour de -30 °C jusqu'au plateau de réticulation, le taux d'hybridation entraîne un renfort des propriétés mécaniques. Plus le taux d'hybridation est élevé, plus le module de conservation est important (*Tableau 2-9*). Ceci est dû au taux de réticulation du matériau, mais également à un effet de charge de la composante inorganique. Ces données permettent de corroborer les observations sur la rigidité faites à l'ambiante au début de cette partie.

Au plateau caoutchoutique, il faut néanmoins noter que le module décroît légèrement avec la température sans subir de chute drastique. Cela peut être dû à la dynamique des liaisons organique-inorganique ou des liaisons hydrogènes. En effet, dans cette démarche scientifique, les points de réticulation *via* la complexation de ligands organiques sur des cations métalliques sont censés être dynamiques (voir le *Chapitre 3*). Ce phénomène dynamique ou d'échange à l'interface hybride est exacerbé par la température. Les segments de chaîne sont alors moins contraints dans leur mouvement et le module est légèrement moins important lorsque la température est augmentée.

Tableau 2-9 : Valeurs des modules de conservation extraites des courbes DMTA des matériaux hybrides de la Figure 2-53.

HybrC	Module de conservation E' à 25 °C (MPa)	Module de conservation E' à 150 °C (MPa)
1 Ti pour 1 –CO₂H	180	6
1 Ti pour 1,5 –CO₂H	105	3
1 Ti pour 2 –CO₂H	62	1
1 Ti pour 3 –CO₂H	21	7 * 10 ⁻²

Il est possible à partir des courbes DMTA de calculer les densités de réticulation à partir de l'équation 2.13. $E'_{plateau}$ est la valeur du module de conservation pris au niveau du plateau de réticulation à la température T et R la constante des gaz parfaits. La valeur de $E'_{plateau}$ est prise à 150 °C. Les résultats sont renseignés dans le *Tableau 2-10*. Comme attendu, la densité de réticulation augmente avec le taux d'hybridation.

$$\rho_e = \frac{E'_{plateau}}{3 * RT} \quad (2.13)$$

Tableau 2-10 : Densité de réticulation des différents matériaux hybrides hybrC.

Taux d'hybridation Ti : -CO ₂ H	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2	1 : 3
Module de conservation E' à 150 °C (MPa)	6	3	1	7 * 10 ⁻²
Densité de réticulation ρ _e (mol/m ³)	5,46*10 ²	2,61*10 ²	4,74*10 ¹	6,63

D'autre part, la courbe tan δ, représentant le facteur de perte ou autrement dit d'amortissement, présente deux pics principaux pour le matériau hybrC (1 : 1) (Figure 2-52). Le premier aux alentours de -27 °C correspond à la transition vitreuse des segments souples, visible également sur les thermogrammes obtenus en DSC (Figure 2-49). Pour des taux d'hybridation différents, il est difficile de distinguer les pics relatifs aux segments durs d'une part et aux segments souples d'autre part. A des taux Ti : -CO₂H différents de 1 : 1, les phases ne sont pas bien ségréguées. Pour commenter l'influence du taux d'hybridation sur les thermogrammes, les matériaux hybrD sont considérés (Figure 2-54).

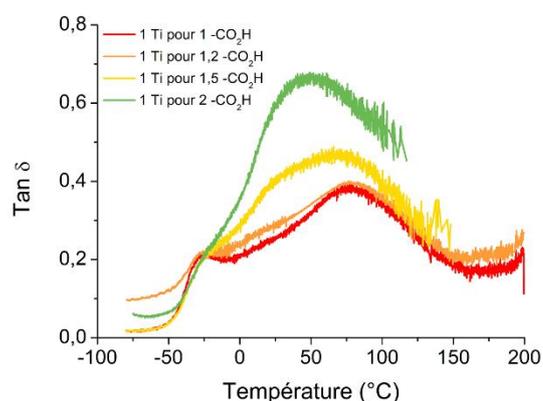


Figure 2-54 : Influence du taux d'hybridation sur tan δ pour les matériaux hybrD (tests DMTA à 1 Hz et 0,01 % de déformation).

Comme sur l'évolution de la température de transition vitreuse étudiée par DSC dans la partie III.5.1, la température relative à la transition vitreuse des segments souples diminue avec l'augmentation du taux de composante inorganique (Tableau 2-11). La valeur de tan δ à son maximum relatif diminue légèrement avec l'augmentation du taux d'hybridation, montrant ainsi un léger gain dans l'élasticité de la déformation du matériau. En effet, plus le matériau a une déformation élastique, plus tan δ aura des faibles valeurs, contrairement aux matériaux à grande déformation non élastique qui auront de forts tan δ et un caractère visqueux plus marqué.

Comme attendu, pour une composition donnée de prépolymère, plus le taux d'hybridation augmente, plus la température de transition vitreuse des segments rigides augmente (*Tableau 2-11*). La réticulation contraint la mobilité des segments rigides au sein de la matrice. La ségrégation de phase plus importante et l'agrégation de segments rigides autour de la composante inorganique créées par l'hybridation (*Figure 2-50*) vont venir entraver la mobilité des segments rigides et augmenter celle des segments souples. Quant à elle, la valeur de $\tan \delta$ à son maximum relatif diminue lorsque le taux d'hybridation augmente, montrant ainsi que le matériau gagne en élasticité avec un taux d'hybridation plus élevé. Le gain en élasticité se fait particulièrement au niveau des segments rigides où l'évolution de $\tan \delta$ est plus marquée.

Lorsque le taux d'hybridation diminue, il est également de plus en plus difficile de distinguer les deux transitions sur les courbes de DMTA obtenues à la fréquence d'1 Hz. En effet, la courbe $\tan \delta$ pour un taux d'hybridation de 1 Ti pour 2 $-\text{CO}_2\text{H}$ présente un pic pour la transition vitreuse des segments rigides avec un épaulement pour celle des segments souples. L'idée que le matériau hybride se ségrège mieux lorsque le taux d'hybridation est plus important se retrouve également par les tests DMTA.

Tableau 2-11 : Valeurs des températures de transition vitreuse et des $\tan \delta$ extraites des courbes DMTA de la Figure 2-54.

HybrD	T_{α} (SS) (°C)	Tan δ (SS)	T_{α} (HS) (°C)	Tan δ (HS)
1 Ti pour 1 $-\text{CO}_2\text{H}$	-25	0,21	78	0,38
1 Ti pour 1,2 $-\text{CO}_2\text{H}$	-24	0,22	78	0,40
1 Ti pour 1,5 $-\text{CO}_2\text{H}$	-18	0,23	67	0,47
1 Ti pour 2 $-\text{CO}_2\text{H}$	-18	0,24	49	0,66

III.5.3-Comportement en traction

Obtenues à partir des tests de traction uniaxiale, la *Figure 2-55* présente les courbes d'élongation/rupture des matériaux hybrides synthétisés à partir du même prépolymère, le prépolymère C. Pour un même lot d'éprouvettes, les données numériques sont données dans le *Tableau 2-12*.

Lors de l'augmentation du taux d'hybridation, le module d'Young à 1 % de déformation est augmenté. Le module d'Young varie de 1,6 MPa pour un taux Ti : -CO₂H de 1 : 3 à 39,1 MPa pour un taux de 1 : 1, ce qui correspond à une augmentation d'environ 2 000 %. Lors d'une sollicitation aux petites déformations, en analyse mécanique dynamique, le module de conservation pour le même lot d'échantillons connaît une augmentation à 25 °C de 860 % et à 150 °C de 8 200 %. A faible taux d'hybridation, le matériau présente plus un comportement de type élastomère, avec une faible contrainte à rupture et une déformation importante, alors qu'il présente un comportement plutôt élasto-plastique à fort taux d'hybridation, avec une contrainte à rupture plus importante et un allongement à rupture plus faible, comme le montre l'écart de la *Figure 2-55*. En augmentant le taux d'hybridation, on tend vers un solide plus élastique, en accord avec la DMA, où la courbe tan δ montre un caractère élastique plus marqué à fort taux d'hybridation. En ce qui concerne la rupture, lorsque le taux d'hybridation augmente, la contrainte à la rupture augmente également, tandis que l'allongement à la rupture diminue. Les conclusions faites sur le module, la contrainte et l'allongement à la rupture sont les effets attendus d'une réticulation. De plus, la composante inorganique a un effet de charge non négligeable, comme on l'a déjà observé en DMTA. Il est donc important de noter que, pour un prépolymère de composition donnée, les propriétés mécaniques peuvent être modulées grâce au taux d'hybridation, avec un pourcentage massique en polydibutyltitanate qui reste inférieur à 15 %.

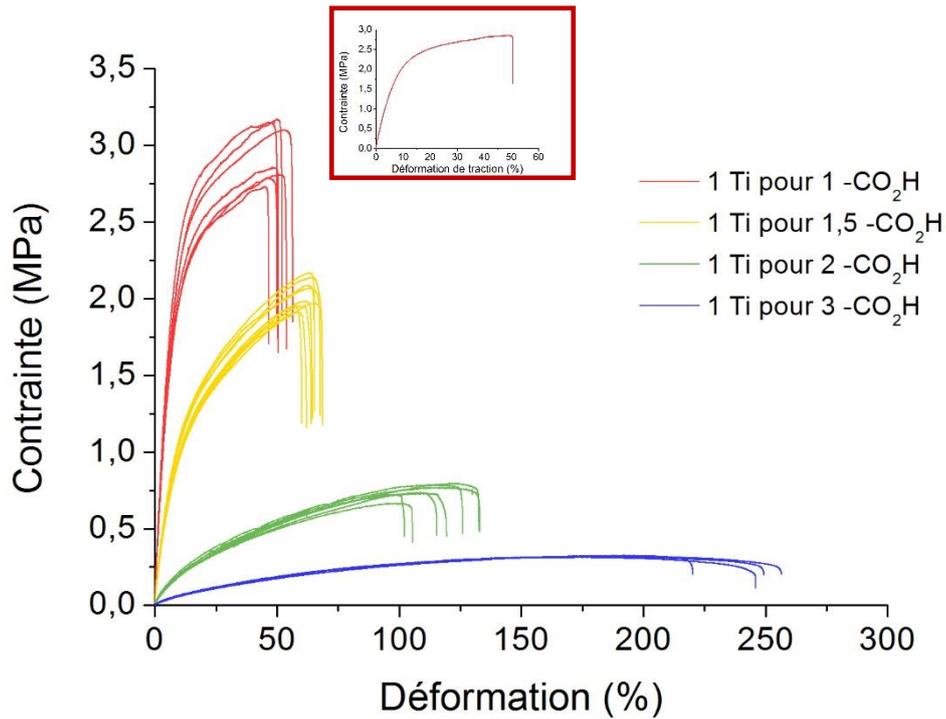


Figure 2-55 : Courbes élongation/rupture des matériaux hybrides issus du prépolymère C, sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

Tableau 2-12 : Valeurs de module à 1 %, de contrainte et d'élongation à la rupture issues des courbes d'élongation/rupture des matériaux hybrides issus du prépolymère C.

HybrC	Module à 1 % (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
1 Ti pour 1 -CO ₂ H	39,1 +/- 0,9	2,89 +/- 0,09	51 +/- 2
1 Ti pour 1,5 -CO ₂ H	18,9 +/- 0,4	1,99 +/- 0,05	64 +/- 2
1 Ti pour 2 -CO ₂ H	4,0 +/- 0,3	0,72 +/- 0,02	117 +/- 6
1 Ti pour 3 -CO ₂ H	1,6 +/- 0,1	0,27 +/- 0,01	238 +/- 8

Considérons à présent les matériaux hybrides issus des prépolymères de formulation différente, à savoir les matériaux hybrA, hybrB, hybrD et hybrE. Les tests en traction des hybrides issus du prépolymère A riche en segments rigides n'ont pas pu être réalisés à cause du caractère cassant de ce matériau lors de l'obtention des éprouvettes. Cette remarque vaut également pour certains taux des hybrides issus du prépolymère B, intermédiaire en quantité de PPG. Toutefois, les tests faits montrent que le comportement du matériau en traction dépend également de la formulation du prépolymère. En effet, les matériaux de type C et D ont plutôt

un comportement élastomère, alors que les éprouvettes testées du matériau B, contenant plus de segments rigides (54 wt% de segments rigides), présentent un comportement plastique.

En ce qui concerne la formulation du prépolymère d'origine, plus ce dernier est riche en PPG, à savoir en segments souples (SS), plus le module de traction à 1 % et la contrainte à la rupture sont faibles et plus la déformation à la rupture est grande (Figure 2-56). En effet, en ce qui concerne le module d'Young, pour un pourcentage molaire Ti/-CO₂H de 50 %, soit 1 Ti pour 2 -CO₂H, le module vaut environ 45 MPa pour un pourcentage massique de PPG du prépolymère de 46 %, alors qu'à 62 %, il ne vaut que 0,3 MPa. Cette observation est faite quel que soit le pourcentage molaire Ti/-CO₂H.

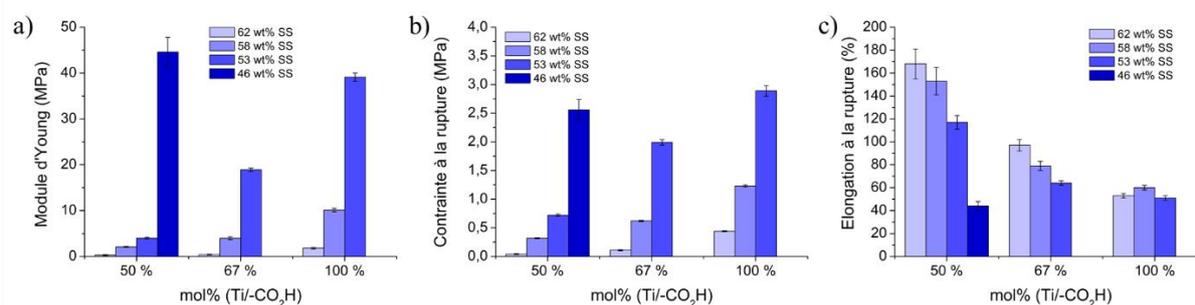


Figure 2-56 : a) Module de traction, b) contrainte à la rupture et c) déformation à la rupture pour les différents mol% en Ti/-CO₂H des hybrides selon le pourcentage de segments souples du prépolymère correspondant.

Tous les résultats des différents matériaux hybrides synthétisés sont présentés sur la Figure 2-57 en fonction du pourcentage massique de PbTi dans le matériau.

Tout d'abord, comme conclu précédemment sur les matériaux hybrC, quelle que soit la formulation de départ, le module de traction et la contrainte à la rupture sont plus importants lorsque le pourcentage de composante inorganique dans le matériau est grand pour un matériau donné. Ensuite, pour un même pourcentage molaire Ti/-CO₂H, ces grandeurs sont plus importantes si le prépolymère contient moins de PPG. Enfin, pour un pourcentage massique donné de polydibutyltitanate dans le matériau, le matériau hybride issu du prépolymère le plus riche en PPG aura le module et la contrainte à la rupture les plus faibles. En conclusion, les valeurs du module de traction et de la contrainte à la rupture dépendent de la formulation de départ du prépolymère et du taux de réticulation choisis, par conséquent de la quantité de composante inorganique.

Comme pour les matériaux hybrC, quelle que soit la formulation de départ, la déformation à la rupture diminue lorsque le pourcentage de composante inorganique dans le matériau est important pour un matériau donné. Ensuite, pour un même pourcentage molaire

Ti/-CO₂H, cette grandeur est plus faible si le prépolymère contient moins de PPG. Enfin et contrairement au module d'Young et à la contrainte à la rupture, pour un pourcentage massique donné de polydibutyltitanate dans le matériau, la déformation ne dépend pas du prépolymère initial et du taux d'hybridation choisi. En résumé, la déformation à la rupture du matériau diminue lorsque le pourcentage massique de polydibutyltitanate dans le matériau augmente.

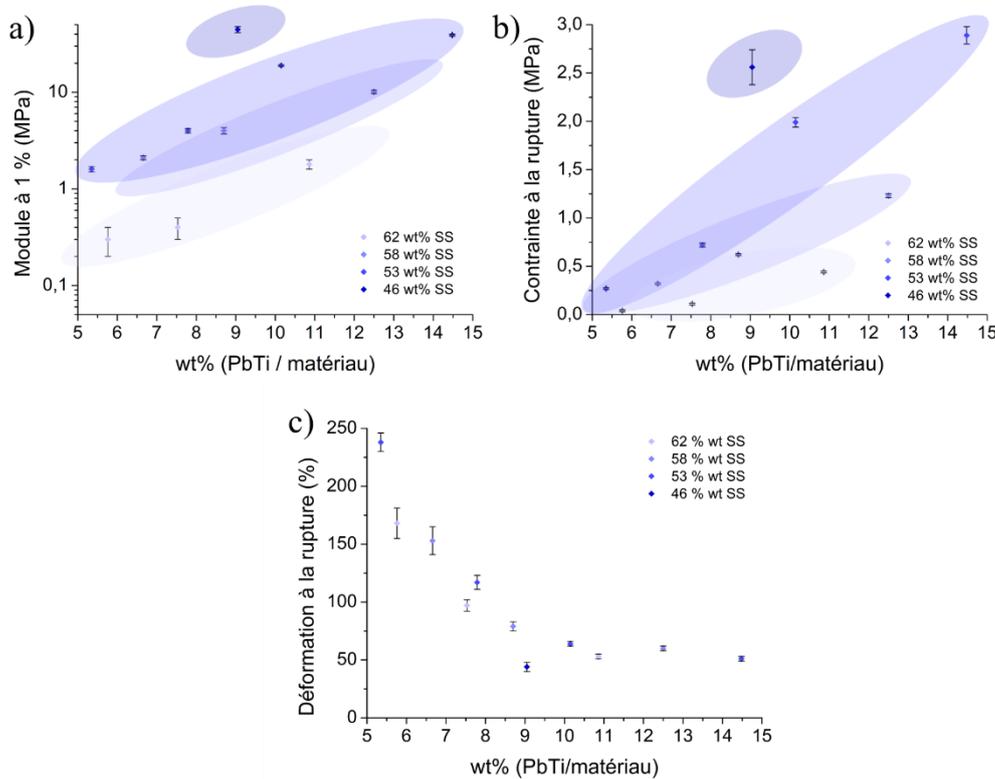


Figure 2-57 : a) Module de traction, b) contrainte à la rupture et c) déformation à la rupture en fonction du pourcentage massique de PbTi dans le matériau de tous les hybrides testés.

En conclusion, deux paramètres importants vont avoir une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. D'une part, la quantité de polydibutyltitanate *versus* celle des fonctions pendantes, soit *in fine* le pourcentage massique ou volumique de polydibutyltitanate, entraîne un effet de charge et modifie les propriétés mécaniques. Plus le matériau est réticulé, et donc chargé en composante inorganique, plus il aura un module et une contrainte à la rupture élevés, mais une déformation à la rupture plus faible. C'est l'effet attendu de la réticulation. D'autre part, la formulation de départ joue un rôle important également, de par la rigidité et la teneur en segments rigides du prépolymère initial.

III.6-Influence d'un traitement thermique

Le traitement thermique subi par les matériaux hybrides n'excède pas 60 °C lors du procédé mis en place. Il est légitime de se poser la question de l'influence d'un traitement thermique sur les propriétés mécaniques du matériau, de l'élimination totale du solvant et du produit d'élimination, ainsi que de l'évolution structurale du matériau. Une température de 60 °C reste relativement faible, d'autant plus que les températures d'ébullition du THF (solvant d'hybridation) et du butanol (produit d'élimination) valent respectivement 66 °C et 117 °C.

Des traitements thermiques pendant 16 heures à différentes températures, 100 °C et 120 °C, sont effectués sur deux échantillons hybrC (1 : 2). Les températures ont été choisies de façon à se situer entre les températures d'ébullition des produits volatils et la température de dégradation des matériaux donnée par l'ATG (*Figure 2-48*). Un troisième échantillon issu du même batch de synthèse ne subit pas de traitement thermique, servant ainsi de témoin. Tout d'abord, une différence de masse d'environ 1,6 % et 2,1 % est respectivement observée pour les traitements à 100 °C et 120 °C.

Les thermogrammes de la *Figure 2-58* montrent peu d'influence du traitement thermique sur la température de transition vitreuse des segments souples. La diminution, certes peu significative, va dans le sens d'une ségrégation encore plus marquée. Contrairement aux analyses DSC, l'analyse mécanique dynamique permet de montrer que la température de transition vitreuse des segments souples augmente légèrement avec le traitement thermique, tandis que la température de transition vitreuse des segments rigides, plus ou moins visible sur les courbes $\tan \delta$, diminue (*Figure 2-59 b*). En ce qui concerne le module de conservation au plateau caoutchoutique (*Figure 2-59 a*), celui-ci est légèrement plus élevé après un traitement thermique, variant de 0,30 à 0,46 MPa à 180 °C.

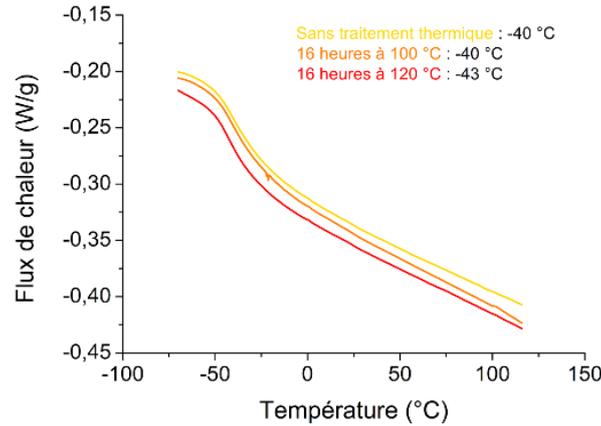


Figure 2-58 : Influence du traitement thermique à partir des thermogrammes à 10 °C/min (matériau hybrC (1 : 2)) (exo up).

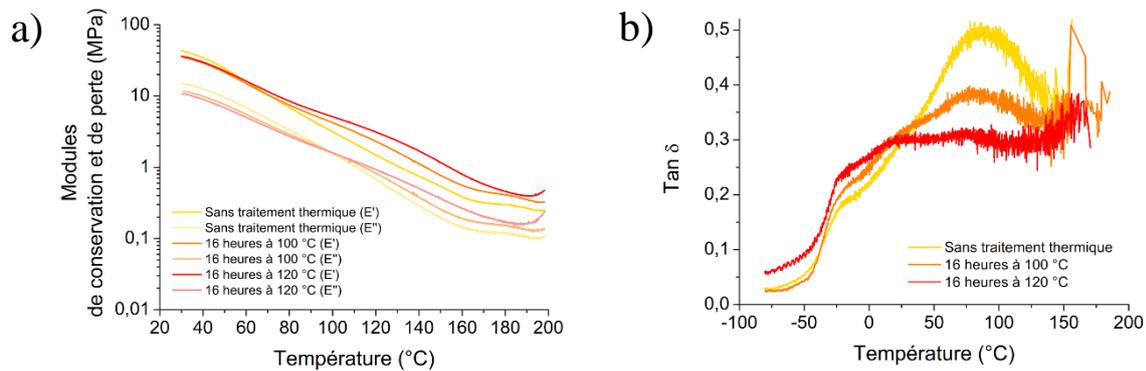


Figure 2-59 : a) Modules de conservation et de perte avec $\gamma = 0,1 \%$ et b) $\tan \delta$ avec $\gamma = 0,01 \%$ du matériau hybrC (1 : 2).

La Figure 2-60 montre l'influence du traitement thermique sur les propriétés mécaniques obtenues en traction. Le module de traction à 1 % de déformation et la contrainte à la rupture augmentent avec un traitement thermique, tandis que la déformation à la rupture diminue. En effet, le module à 1 % varie de 8,2 MPa sans traitement thermique à 9,9 MPa avec un traitement à 120 °C pendant 16 heures. La contrainte et la déformation à la rupture évoluent respectivement de 0,93 à 1,42 MPa et de 88 à 55 % (Tableau 2-13). Le traitement thermique a donc une influence sur les propriétés mécaniques du matériau. De plus, il existe une différence entre les deux traitements thermiques à 100 °C et 120 °C bien que plus faiblement marquée.

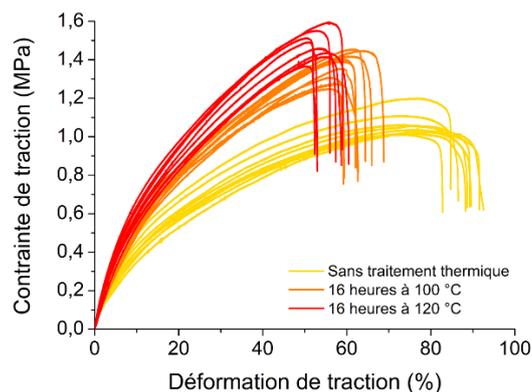


Figure 2-60 : Influence du traitement thermique à partir des courbes d'élongation/rupture (matériau hybride hybrC (1 : 2)).

Tableau 2-13 : Valeurs de module à 1 %, de contrainte et d'élongation à la rupture issues des courbes de la Figure 2-60.

Traitement thermique	Module à 1 % (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
Sans traitement	8,2 +/- 0,5	0,93 +/- 0,04	88 +/- 2
16 heures à 100 °C	9,5 +/- 0,7	1,30 +/- 0,05	62 +/- 1
16 heures à 120 °C	9,9 +/- 1,0	1,42 +/- 0,03	55 +/- 2

La Figure 2-61 précise l'influence de la durée du traitement thermique à 120 °C pendant différentes durées : 16 ou 24 heures. La durée du traitement thermique à 120 °C a peu d'influence sur les propriétés mécaniques en traction, comme l'attestent les données mécaniques du Tableau 2-14 issues des courbes d'élongation/rupture.

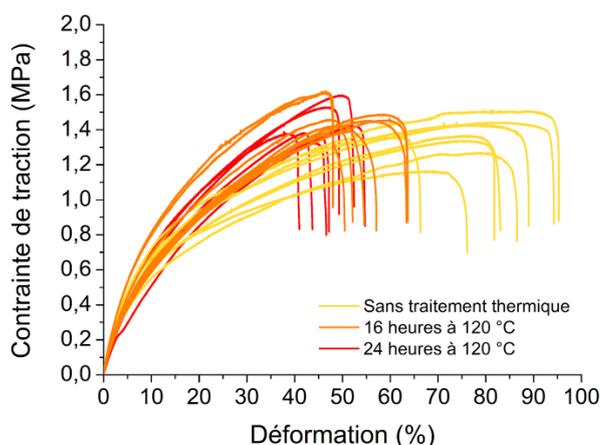


Figure 2-61 : Influence de la durée du traitement thermique sur les courbes d'élongation/rupture (matériau hybride hybrC (1 : 2)).

Tableau 2-14 : Valeurs de module à 1%, de contrainte et d'élongation à la rupture issues des courbes de la Figure 2-61.

Traitement thermique	Module à 1 % (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
Sans traitement	14,1 +/- 0,7	1,29 +/- 0,05	83 +/- 5
16 heures à 120 °C	12,7 +/- 0,8	1,42 +/- 0,05	54 +/- 3
24 heures à 120 °C	11,4 +/- 0,7	1,41 +/- 0,05	47 +/- 3

Après l'observation des effets du traitement thermique des matériaux hybrides sur leurs propriétés thermiques et mécaniques, il est possible de formuler plusieurs hypothèses pour expliquer cette légère évolution.

Tout d'abord, la faible perte de masse observée lors des traitements thermiques d'environ 2 % permet de supposer un départ de produits volatils, pouvant être un reste de solvant d'hybridation ou bien le produit d'élimination de la complexation, à savoir le butanol. L'élimination de produits volatils limite le phénomène de plastification des segments de chaînes, possible raison de l'augmentation de la température de transition vitreuse des segments souples visible en DMA. La présence de produits volatils au sein des matériaux les rendrait moins rigides, ce qui expliquerait que suite au traitement thermique le module et la contrainte à la rupture sont augmentés. Toutefois, le profil de la courbe obtenue en ATG n'est pas en faveur de cette hypothèse (Figure 2-48).

D'autre part, l'évolution des propriétés mécaniques pourrait être due à un effet de charge ou bien à une réticulation plus marquée, suite à une complexation supplémentaire dans ces conditions. Avec une réticulation accrue, à savoir un nombre augmenté de fonctions acides engagées dans les liaisons métal-ligands, on s'attendrait à ce que la température de transition vitreuse des segments rigides augmente et que celle des segments souples diminue. Cela irait dans le sens d'une meilleure ségrégation de phase. Toutefois, ce n'est pas le cas d'après les données DMA. Pour réfuter cette hypothèse de façon certaine, une isotherme à 130 °C pendant 6 heures est imposée au matériau hybrC (1 : 2) en ATG, avec un suivi spectrométrie de masse. Aucun butanol libéré n'est détecté pendant ce test.

Une autre explication à cette influence d'un traitement thermique serait l'évolution du système, par exemple par un réarrangement du matériau ou par une condensation du titane accrue lors de l'élévation de température (partie III.3.1). En catalysant des réactions

d'estérification, le titane, acide de Lewis, pourrait en effet entraîner une condensation des butoxys résiduels par libération d'eau dans le milieu.

Les observations et les conclusions données précédemment sont toujours valables avec un traitement thermique de 16 heures à 100 °C ou 120 °C.

IV-Conclusion

Dans ce chapitre, l'élaboration et les propriétés de matériaux hybrides à partir de prépolymères uréthanes et d'un oxo-oligomère de titane, le polydibutyltitanate, ont été décrites. La réticulation du polyuréthane par des liaisons métal-ligands a été mise en évidence. Les liaisons métal-ligands sont issues de la substitution nucléophile de groupements butoxys du polydibutyltitanate par les acides carboxyliques présents sur le squelette du polyuréthane. Les liaisons métal-ligands à l'interface organique-inorganique sont suffisamment fortes pour réticuler les chaînes linéaires de polyuréthane et permettent la formation d'un réseau hybride tridimensionnel. Les matériaux hybrides ne coulent pas quelle que soit la gamme de température étudiée (jusqu'à 150 °C) contrairement au prépolymère uréthane. En plus d'assurer la réticulation au sein du matériau, la composante inorganique a plusieurs effets au sein de la matrice organique.

En effet, tout d'abord, l'hybridation contribue au phénomène de ségrégation de phase au sein du matériau, plus ou moins marqué au sein des prépolymères uréthanes. En effet, plus le taux de composante inorganique est élevé, plus les phases rigides *versus* les phases souples tendent à ségréger. Cette ségrégation de phase au sein des matériaux hybrides est observée par les techniques de microscopie MEB et MET, couplées ou non avec de l'analyse élémentaire X. Dans le cas d'une bonne ségrégation, les matériaux hybrides présentent deux températures de transition vitreuse, visibles en DMA. La première, sub-ambiante, correspond aux segments souples, apportant la souplesse aux matériaux. La seconde, autour de 80-90 °C, correspond aux segments rigides, apportant de la rigidité aux matériaux.

De plus, le taux de composante inorganique, et de façon concomitante la densité de réticulation, permet d'atteindre un large éventail de propriétés mécaniques. En effet, le module d'Young peut varier de l'ordre du mégapascal à quelques dizaines de mégapascal. Par exemple,

le matériau hybride hybrC (1 : 2), qui présente 53 wt% de segments souples, possède un module d'Young valant 1,6 MPa et 39,1 MPa pour des taux d'hybridation Ti : -CO₂H respectivement de 1 : 3 et 1 : 1, ce qui correspond à une augmentation de 2 000 %. En parallèle du taux d'hybridation, la formulation initiale du prépolymère joue un rôle important sur les propriétés mécaniques des matériaux hybrides.

Dans ce chapitre a été montré le premier rôle de la composante inorganique pour cette étude, à savoir la réticulation des chaînes linéaires. Il est maintenant essentiel de démontrer que la composante inorganique assure également sa seconde fonction, c'est-à-dire l'apport de la dynamique au sein d'un matériau réticulé.

Références

- [1] C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007–1047.
- [2] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 696–753.
- [3] L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, C. Sanchez, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6267–6292.
- [4] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **2011**, *472*, 334–337.
- [5] R. K. Bose, N. Hohlbein, S. J. Garcia, A. M. Schmidt, S. van der Zwaag, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1697–1704.
- [6] S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1634–1638.
- [7] B. Sandmann, S. Bode, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Polym. Sci.* **2013**, *262*, 239–258.
- [8] Atkins, Overton, Rourke, Weller, Armstrong, *Inorganic Chemistry*, Oxford, **2010**.
- [9] A. F. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, **1999**.
- [10] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*, Pearson, **1997**.
- [11] D. Wöhrle, *Macromol. Symp.* **1994**, *80*, 1–15.
- [12] J. Brassinne, C. A. Fustin, J. F. Gohy, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2013**, *23*, 24–40.
- [13] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, Rapra Technology, **2005**.
- [14] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, **2013**.
- [15] M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes : Science, Technology, Markets, and Trends*, Wiley, **2014**.
- [16] S. Hibon, *Elaboration de Formulations Polyuréthane / Nanocharges Minérales : Influence Des Charges Sur La Synthèse Des Prépolymères et Sur Les Propriétés Des Matériaux Finaux (Thèse)*, **2006**.
- [17] I. Yilgör, E. Yilgör, G. L. Wilkes, *Polymer* **2015**, *58*, A1–A36.
- [18] P. Król, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 915–1015.

- [19] *Polyuréthanes Thermoplastiques TPU: Élaboration et Propriétés*, Techniques De L'ingénieur, **n.d.**
- [20] C. Bueno-Ferrer, E. Hablot, F. Perrin-Sarazin, M. C. Garrigós, A. Jiménez, L. Averous, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 777–784.
- [21] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, **1994**.
- [22] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, **1978**.
- [23] U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3701–3715.
- [24] G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calvé, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Rager, M. Evain, K. Boubekour, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4869–4878.
- [25] T. Frot, S. Cochet, G. Laurent, C. Sassoeye, M. Popall, C. Sanchez, L. Rozes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 8, 5650–5659.
- [26] L. Rozes, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1006–1030.
- [27] F. Périneau, S. Pensec, C. Sassoeye, F. Ribot, L. van Lokeren, R. Willem, L. Bouteiller, C. Sanchez, L. Rozes, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 4470–4475.
- [28] F. Périneau, G. Hu, L. Rozes, F. Ribot, C. Sanchez, C. Creton, L. Bouteiller, S. Pensec, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2011**, 49, 2636–2644.
- [29] S. Trabelsi, A. Janke, R. Hässler, N. E. Zafeiropoulos, G. Fornasieri, S. Bocchini, L. Rozes, M. Stamm, J. F. Gérard, C. Sanchez, *Macromolecules* **2005**, 38, 6068–6078.
- [30] L. Rozes, G. Fornasieri, S. Trabelsi, C. Creton, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **2005**, 33, 127–135.
- [31] S. Bocchini, G. Fornasieri, L. Rozes, S. Trabelsi, J. Galy, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, J.-F. Gérard, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **2005**, 16, 2600–2602.
- [32] F. Périneau, S. Pensec, C. Sanchez, C. Creton, L. Rozes, L. Bouteiller, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2785–2788.
- [33] F. Potier, *Apport de L'hybridation Pour La Conception de Matériaux Auto-Réparants (Master)*, **2012**.
- [34] S. Doeuff, *Elaboration de TiO₂ Par Voie Sol-Gel : Du Précurseur Au Matériau (Thèse)*, **1988**.
- [35] P. T. Callaghan, *Translational Dynamics and Magnetic Resonance : Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*, Oxford, **2011**.
- [36] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 288–292.
- [37] S. Le Calvé, *Etude Du Cluster Oxo-Métallique Ti₁₆O₁₆(OEt)₃₂ Par RMN: Objet Modèle Pour La Compréhension de La Réactivité D'interface (Thèse)*, **2004**.

- [38] B. N. W. Alcock, V. M. Tracy, M. Sciences, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1976**, 2243–2246.
- [39] S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, *Mat. Res. Bull.* **1994**, 29, 1–13.
- [40] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, *J. Non. Cryst. Solids* **1987**, 89, 206–216.
- [41] F. X. Perrin, V. Nguyen, J. L. Vernet, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 28, 205–215.
- [42] S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez, J. Livage, **1987**, 89, 84–97.

Chapitre 3

**De la dynamique au sein d'un
matériau réticulé**

Sommaire

I- Approche qualitative de la dynamique au sein des matériaux hybrides	151
I.1- La réparation, un effet visuel de la dynamique.....	152
I.1.1- Influence des paramètres « extérieurs » de réparation.....	154
I.1.2- Influence de la nature du matériau hybride	158
I.2- Une dynamique au service du thermoformage ?	163
I.3- Conclusions.....	165
II- Réparation, une preuve de la dynamique	166
II.1- Réparation quantitative et détermination de l'efficacité de réparation	166
II.1.1- Réparation et influence de l'endommagement.....	167
II.1.2- Influence des paramètres de réparation	171
II.2- Une réparation infinie ?	174
II.3- Conclusions sur la réparation	177
III- Remise en forme des matériaux	178
III.1- Phénomène de relaxation	178
III.1.1- Régime linéaire	179
III.1.2- Observation du phénomène de relaxation de contrainte	180
III.1.3- Modélisation du phénomène de relaxation de contrainte.....	181
III.1.4- Discussion	185
III.2- Phénomène de fluage	186
III.2.1- Régime linéaire	188
III.2.2- Fluage et détermination de l'énergie d'activation	188
III.2.3- Modélisation du phénomène de fluage	192
III.2.4- Discussion	195
III.2.5- Fluage et thermoformage	196
IV- Conclusion	200

Chapitre 3 : De la dynamique au sein d'un matériau réticulé

Dans le chapitre précédent ont été décrites la synthèse de nouveaux matériaux hybrides et la caractérisation de leurs propriétés structurales, thermiques et mécaniques. En outre, la première fonction de la composante inorganique, à savoir la réticulation des chaînes linéaires de polyuréthane *via* des fonctions pendantes acides carboxyliques, a été prouvée. Toutefois, la composante inorganique a été choisie afin de pouvoir assurer un second rôle, qui est d'apporter de la dynamique au sein d'un réseau polymère. La chimie de coordination, *via* les liaisons métal-ligands, est utilisée ici pour son potentiel caractère dynamique et réversible. La réorganisation du réseau par une redistribution de liaisons est attendue par l'échange des liaisons métal-ligands à l'interface hybride organique-inorganique. L'objectif de ce chapitre est par conséquent d'étudier les propriétés dynamiques des matériaux hybrides.

Dans ce chapitre, nous allons présenter essentiellement les résultats obtenus sur le matériau issu de l'hybridation du prépolymère C, décrit dans le *Chapitre 2*, qui se caractérise par 53 wt% de phase souple *versus* les segments rigides. Différents taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1, 1 : 1,5 et 1 : 2 ont été étudiés. Pour rappel, les échantillons sont nommés **hybrC (1 : X)**, X étant le taux de ligands par rapport au titane.

Une première approche qualitative sur les propriétés dynamiques des matériaux hybrides de différentes compositions est proposée en début de chapitre permettant de mettre en avant les paramètres clés influençant les propriétés recherchées. Dans un second temps, les propriétés dynamiques étudiées sont abordées par l'étude quantitative de la réparation thermo-stimulée, la relaxation de contrainte, ainsi que le fluage et le thermoformage.

I-Approche qualitative de la dynamique au sein des matériaux hybrides

Dans un premier temps, différents essais qualitatifs ont été menés afin de déterminer la capacité des matériaux hybrides à se réparer et/ou à se thermoformer. Il s'agit ici de mettre en évidence d'une part le caractère dynamique des matériaux, en particulier grâce à la nature de l'interface organique-inorganique, et de déterminer d'autre part les facteurs qui définissent les

conditions de réparation et/ou de thermoformage. Les différentes conditions étudiées pour atteindre les propriétés désirées sont le temps, la température, la pression appliquée à l'échantillon, mais également la composition chimique, *via* le taux d'hybridation et la composition du prépolymère uréthane.

I.1-La réparation, un effet visuel de la dynamique

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet ici d'observer l'évolution de la surface du matériau après avoir fait une entaille au scalpel sur l'échantillon. Ainsi, sur la *Figure 3-1 a)*, il s'agit de l'observation juste après l'endommagement d'un matériau hybrC (1 : 2). La *Figure 3-1 b)* correspond à l'observation de la même zone après deux jours dans l'étuve à 100 °C sans contrainte. Les conditions testées, choisies arbitrairement, ne sont pas optimisées. Ces clichés montrent que l'endommagement n'est plus visible après le traitement thermique. Pour ce matériau hybride, la réparation est très efficace dans ces conditions. D'après les études du *Chapitre 2*, le matériau hybride ne coule pas à cette température, ce qui permet de conclure que la réparation de cette fissure est due à la **dynamique** au sein de ce matériau réticulé. De manière qualitative, le MEB met donc en avant la **capacité de réparation** de ce matériau hybride.

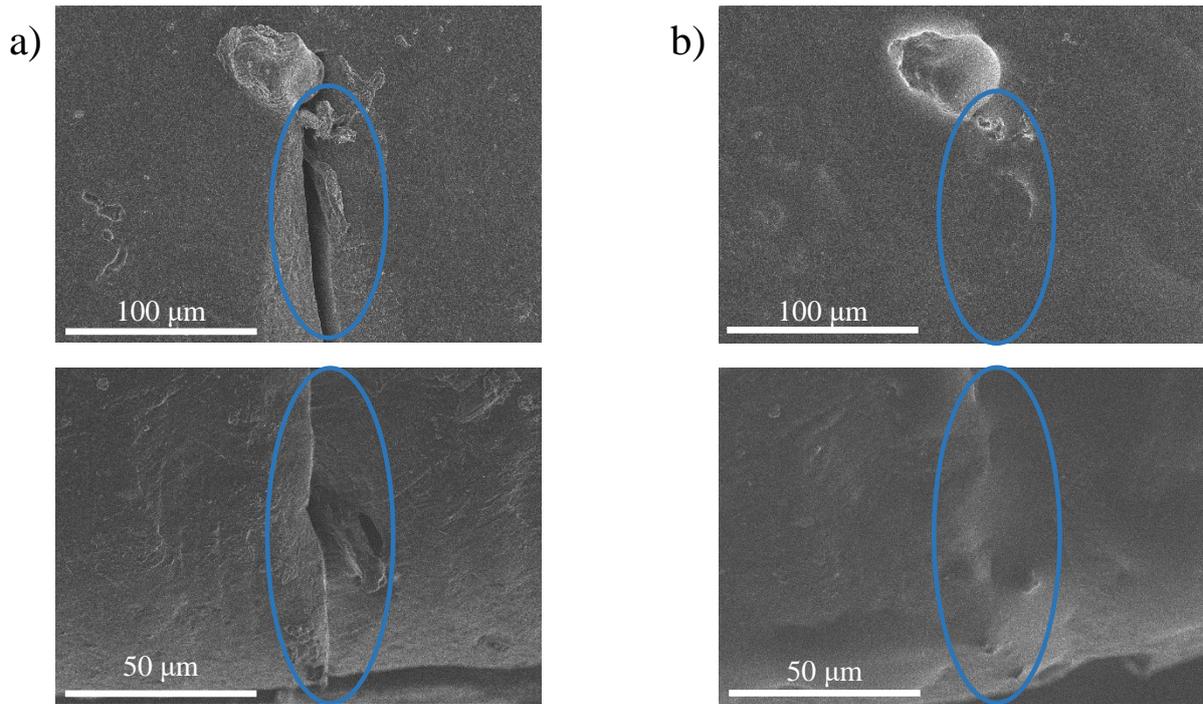


Figure 3-1 : Observations au MEB des fissures faites sur le matériau hybrC (1 : 2) a) avant et b) après traitement thermique (3 kV, 20 probe current, diaphragme 4, grossissement x 500 (images du haut) ou x 1 000 (images du bas)).

Suite à cette première observation, plusieurs tests qualitatifs ont été réalisés. Le phénomène de réparation peut être appréhendé à partir d'un test, que l'on appellera le test des pastilles. Dans le moule présenté sur la *Figure 3-2* (\varnothing 5 mm, hauteur de 2 mm) fait de silicone, le matériau coupé en petits morceaux est introduit. Le moule est fermé par la pièce complémentaire et mis dans une étuve à différentes températures pendant différentes durées sous un poids de 1 kg. Cette masse correspond à une pression de 60 kPa (0,6 bars) lorsqu'il y a deux échantillons testés en même temps (deux moules disponibles dans le dispositif pour faire des pastilles). Ce test a pour but de déterminer la température et/ou le temps nécessaires pour obtenir une pastille sans trace résiduelle d'endommagement sous faible pression.

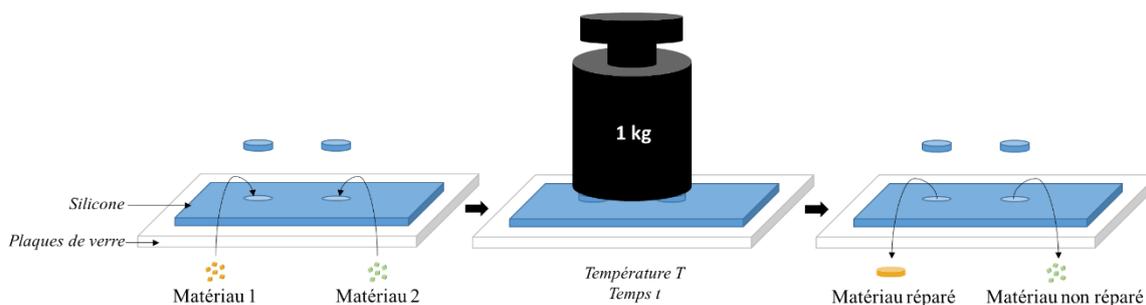


Figure 3-2 : Dispositif pour tester la capacité de réparation des matériaux, appelé test des pastilles.

D'autres tests qualitatifs ont également été mis en place afin de déterminer de bons trios temps / température / pression grâce à une presse à compression chauffante. Ces tests permettent une observation sur une plus grande surface (2,25 ou 16 cm²) et une gamme de pression plus large (gamme de pression de la presse à compression de 40 à 1 000 bars). Les échantillons massifs testés n'ont pas eu de traitement thermique préalable. Ils ont soit subi un endommagement de type fissure, soit été coupés en morceaux. Dans cette seconde situation, les morceaux sont rassemblés pour être reconstitués, et cela dans le but d'estimer la capacité des matériaux hybrides à être recyclés.

Les tests ont été menés à différentes températures (de la température ambiante à 130 °C), à différentes pressions (sans pression ou de 0,6 bars pour les tests de pastille jusqu'à 60 bars pour les tests menés sous presse à compression). Pour une température et une pression fixes, les temps de réparation ont également été ajustés de 1 minute à plusieurs jours.

Enfin, la composition des matériaux hybrides a également été étudiée, soit à partir du même prépolymère C en faisant varier le taux d'hybridation (1 : X), soit à partir de la formulation des prépolymères décrits dans le *Chapitre 2* qui se distinguent par le taux de segments souples *versus* celui de segments rigides.

I.1.1-Influence des paramètres « extérieurs » de réparation

Influence du temps et de la température

Les résultats obtenus pour le matériau hybrC (1 : 2) sont présentés sur la *Figure 3-3*. Une fissure est faite au centre et sur toute l'épaisseur des matériaux de 40 mm * 40 mm et d'épaisseur d'environ 1-1,5 mm. Puis, les matériaux sont passés sous presse à compression. La pression est fixée ici à 60 bars.

	T _{amb}	40 °C	60 °C	80 °C	110 °C	130 °C
1 min	/	/	/	/		/
5 min	/	/				
15 min	/					
30 min			/	/	/	/
1 h 30		/	/	/	/	/

Figure 3-3 : Observations de la réparation de la fissure sur le matériau hybrC (1 : 2) sous presse à 60 bars (vert : fissure réparée ; jaune : fissure visible ; rouge : fissure ouverte).

Sur la *Figure 3-3*, la couleur rouge signifie que la fissure ne s'est pas réparée, qu'elle est restée ouverte, contrairement à la couleur verte, où la fissure est réparée et invisible à l'œil. Quant à elle, la couleur jaune informe d'une réparation partielle, c'est-à-dire que la fissure est toujours visible, mais semble recollée. La pression permet de recoller les bords de la fissure sans la réparer. On voit toujours les traces de l'endommagement.

A température ambiante, le matériau hybrC (1 : 2) ne présente pas de réparation visible jusqu'à 1h30 de sollicitation sous presse. De même, les essais réalisés à une température inférieure à 60 °C montrent que la fissure est toujours visible. A 40 °C, le matériau présente une réparation partielle au bout de 15 ou 30 minutes. Quel que soit le temps étudié ici, les fissures sont encore visibles. Toutefois, avec le test de pastilles, des temps plus longs ont été testés, avec des réparations partielles observées à chaque fois. Les mêmes observations sont faites pour 60 °C.

Par contre, les essais effectués montrent une bonne réparation à partir de 80 °C pendant une durée supérieure à 5 minutes. Cette réparation est *a priori* totale, puisqu'il n'y a plus de trace de la fissure. A 110 °C, la réparation est observée à partir d'une minute seulement.

Les échantillons peuvent subir plusieurs cycles de réparation. La réparation est en effet possible sur un échantillon (1 Ti : 2 -CO₂H) endommagé et réparé deux fois consécutives dans les mêmes conditions (80 °C / 5 min / 60 bars ou 110 °C / 15 min / 60 bars). La réparation n'est donc **pas unique**, comme dans le cas des matériaux à réparation extrinsèque présentés dans le *Chapitre 1*.

Afin de sonder à une échelle microscopique la disparition totale de la fissure, les échantillons ont été observés en surface et en coupe par microscopie optique. Par exemple, l'endommagement subi par l'échantillon est totalement réparé après un passage sous presse à 110 °C / 5 min / 60 bars, comme le montre le cliché de la *Figure 3-4*. L'absence de fissure est difficile à repérer. Toutefois, la présence de marqueur en haut de la coupe permet de désigner l'emplacement de la fissure totalement réparée.

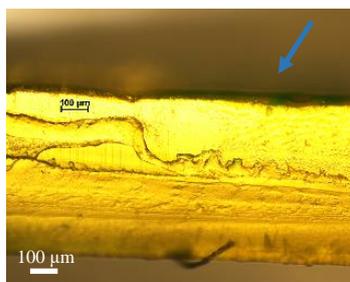


Figure 3-4 : Observation au microscope optique de la fissure du matériau (1 Ti : 2 -CO₂H) pressé à 110 °C / 5 min / 60 bars, en coupe au grossissement x 10.

A contrario, pour un échantillon 1 Ti : 2 -CO₂H pressé à 40 °C / 30 min / 60 bars, où l'endommagement se devine encore à l'œil (*Figure 3-3*), la fissure est visible sur les clichés de face, mais également sur les clichés en coupe, où une trace en diagonale est présente, comme le montre la *Figure 3-5*.

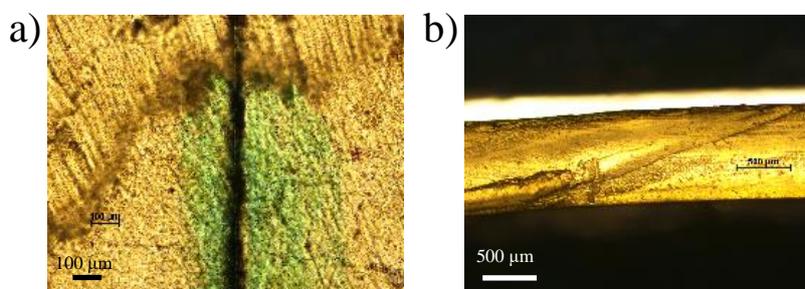


Figure 3-5 : Observations au microscope optique de la fissure du matériau (1 Ti : 2 -CO₂H) pressé à 40 °C / 30 min / 60 bars, a) en vue de dessus au grossissement x 10 et b) en coupe au grossissement x 4.

Influence de la pression

Un échantillon avec un taux d'hybridation de 1 Ti pour 2 -CO₂H a également été réparé à 80 °C pendant 15 min à 40 bars. La plus petite graduation de la presse chauffante étant de 40 bars, la pression ne pourra pas être choisie plus faible. Toutefois, un test préliminaire avant acquisition de la presse (fait avec trois masses de 1 kg sur un matériau de 15 cm * 9 cm) montre

que la réparation du même matériau est observée à une pression d'environ $2,2 \cdot 10^{-2}$ bars. Ainsi, une pression plus faible n'est pas un frein à la réparation. De plus, bien que les conditions ne soient pas optimisées, la *Figure 3-1* montre une réparation du matériau hybrC (1 : 2) sans pression.

Ainsi, les paramètres temps, température et pression ont une influence importante sur la réparation. En particulier, la réparation est **thermo-stimulée** et est effective à partir de 60 °C. Il existerait alors une **température d'activation**, à partir de laquelle la réparation est possible, à savoir une température au-delà de laquelle l'échange au niveau des liaisons métal-ligands se produirait. De plus, il faut noter les conditions modérées de la réparation, et en particulier les **temps particulièrement courts**.

Influence du type d'endommagement

Par ailleurs, les matériaux sont découpés en morceaux à partir d'échantillons de 15 mm * 15 mm * 1,5 mm réparés sous presse à 60 bars. Les résultats en fonction de la température et du temps sur le matériau hybrC (1 : 2) sont présentés sur la *Figure 3-6*.

Les essais effectués ne montrent pas de réparation à 25 °C même au bout d'une heure de presse à 60 bars, comme pour un endommagement de type fissure. Pour des températures supérieures ou égales à 60 °C, la réparation se produit. Toutefois, aux températures de 60 °C et 80 °C, la réparation semble parfois en cours, comme on peut le voir sur la *Figure 3-6*. A 60 °C, au bout de 15 minutes, les morceaux paraissent juste recollés, alors qu'à 80 °C, au bout de 5 ou 15 minutes, on distingue les morceaux initiaux du matériau, qui semble en cours de réparation. On retrouve ici l'idée d'une **température critique d'activation** à partir de laquelle la réparation est effective. De plus, par rapport aux fissures, où l'endommagement est moins drastique, le temps nécessaire pour la réparation semble plus long. Enfin, en augmentant la température, le matériau est réparé et les morceaux initiaux ne se distinguent pratiquement plus, comme on peut le voir à 100 °C (5 et 15 min) ou 130 °C.

	T _{amb}	60 °C	80 °C	100 °C	130 °C
1 min	/	/		c	/
5 min	/	/			
15 min	/	b		d	/
30 min	/	/	/		/
1 h	a	/	/	/	/

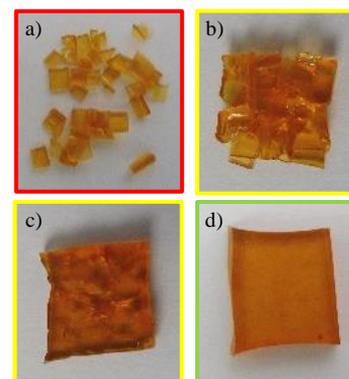


Figure 3-6 : Observations de la réparation du matériau hybride à 1 Ti : 2 -CO₂H à 60 bars découpé en morceaux (vert : matériau réparé ; jaune : morceaux visibles recollés ; rouge : morceaux non recollés).

Même si le phénomène de réparation se produit, les matériaux présentent toujours des défauts lors d'un endommagement en morceaux, comme le montrent les clichés observés au microscope optique de la *Figure 3-7*.

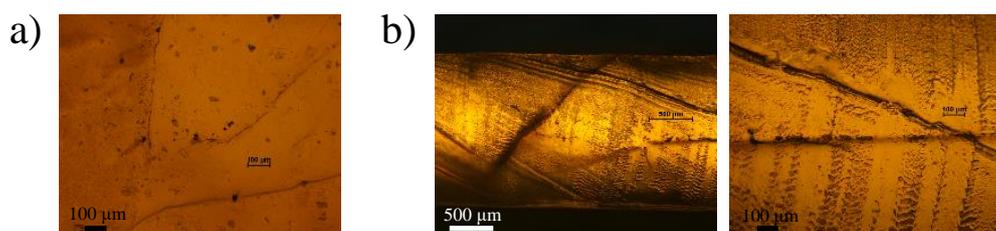


Figure 3-7 : Observations au microscope optique du matériau hybride (1 Ti : 2 -CO₂H) endommagé et réparé sous presse à 100 °C / 15 min / 60 bars, en a) vue de dessus au grossissement x 10 et b) vue de coupe au grossissement x 4 et x 10 (de gauche à droite).

Quel que soit le type d'endommagement, les conclusions faites précédemment sur l'influence des paramètres extérieurs sont toujours valables. Un matériau qui a subi un endommagement plus drastique, ici en morceaux comparé aux fissures, nécessiterait un temps supérieur pour se réparer, bien que ce dernier reste de l'ordre de quelques minutes.

I.1.2-Influence de la nature du matériau hybride

Outre les conditions de réparation, que sont le temps, la température et la pression, la nature même du matériau peut avoir une influence sur ce phénomène. Les différents matériaux synthétisés dans le *Chapitre 2* se distinguent en effet par leur taux d'hybridation, ainsi que par

la formulation du prépolymère, autrement dit le taux de segments rigides *versus* le taux de segments souples. La composition du matériau hybride peut avoir des conséquences sur les propriétés macroscopiques des matériaux. Comme observé dans le *Chapitre 2*, la composition des prépolymères, ainsi que le taux de composante inorganique, peuvent impacter la rigidité du matériau. Indépendamment d'une dynamique d'échange à l'interface hybride, la dynamique des chaînes ou des segments de chaînes due aux transitions vitreuses et la présence de liaisons hydrogènes peuvent aussi contribuer aux phénomènes de réparation. Enfin, la quantité de fonctions acides carboxyliques libres par rapport aux fonctions engagées dans la réticulation, déterminée par la formulation initiale et le taux d'hybridation (ou densité de réticulation), peut également impacter la dynamique d'échange à l'interface.

Influence du taux d'hybridation

A contrario de l'échantillon précédent (Ti : -CO₂H = 1 : 2) sur la *Figure 3-1*, après deux jours dans l'étuve à 100 °C, la fissure est toujours visible au MEB pour le matériau hybrC (1 : 1) (*Figure 3-8*). Ce matériau ne semble pas présenter les capacités de se réparer dans ces conditions. Ainsi, le taux d'hybridation joue un rôle certain dans le phénomène de réparation.

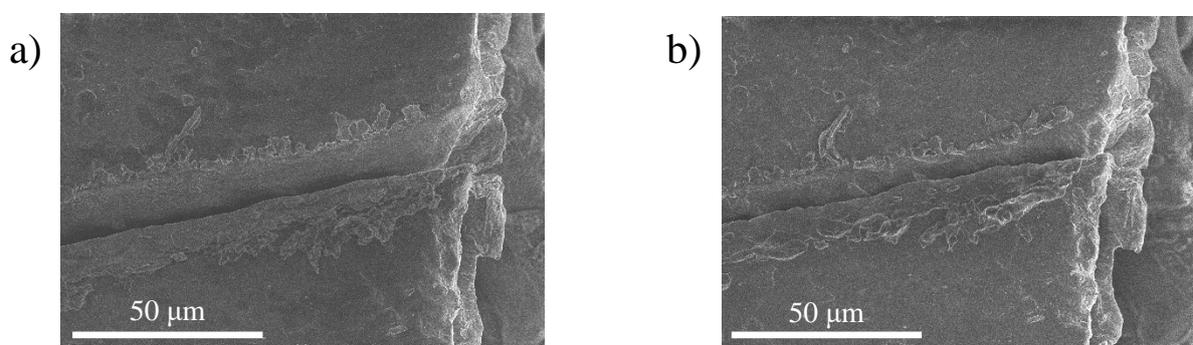


Figure 3-8 : Observations au MEB des fissures faites sur le matériau hybrC (1 : 1) a) avant et b) après traitement thermique (3 kV, 20 probe current, diaphragme 4, grossissement x 1 000).

Par un test des pastilles, il est montré qu'au bout de plusieurs jours à 130 °C, le matériau hybride présentant un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1 est resté en morceaux, tandis que les matériaux hybrides présentant des taux d'hybridation de 1 : 1,5 et de 1 : 2 se sont réparés. En faisant varier temps et température, aucune des conditions testées n'a permis d'obtenir une pastille avec le matériau hybride hybrC (1 : 1). Ainsi, ce matériau ne présente pas de propriétés de réparation. Il en est de même en augmentant la pression.

Un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1 correspond chimiquement au fait que toutes les liaisons acides carboxyliques pendantes sont engagées dans des liaisons métal-ligands avec le titane. Il semble donc que des **fonctions acides pendantes libres** soient nécessaires pour observer un phénomène de réparation au sein des matériaux hybrides.

Les matériaux hybrides hybrC (1 : 2) et hybrC (1 : 1,5) possèdent tous les deux des fonctions acides carboxyliques pendantes libres. En accord avec l'hypothèse de fonctions acides libres nécessaires pour la réparation des matériaux, le second matériau présente également des propriétés de réparation, comme le montre la *Figure 3-9*, dont les observations sont issues des tests sous presse.

	T _{amb}	40 °C	60 °C	80 °C	110 °C	130 °C
1 min	/	/	/	/		/
5 min	/	/				
15 min	/					
30 min			/	/	/	/
1 h 30		/	/	/	/	/

Figure 3-9 : Observations de la réparation de la fissure sur le matériau hybrC (1 : 1,5) à 60 bars (vert : fissure réparée ; jaune : fissure visible ; rouge : fissure ouverte).

Cette réparation est même très efficace dans les conditions adéquates. Les clichés en microscopie optique de la *Figure 3-10* montre que l'endommagement subi par l'échantillon est totalement invisible en dehors des traces du marqueur (vue de face) et sur l'épaisseur (vues en coupe). Du marqueur est mis avant la réparation pour situer la fissure, d'où l'impression de fissure encore présente au niveau du marqueur qui est due à la présence d'encre à l'intérieur de celle-ci. Dans les conditions **110 °C / 1 min / 60 bars**, la réparation est alors totale, comme le matériau hybrC (1 : 2).

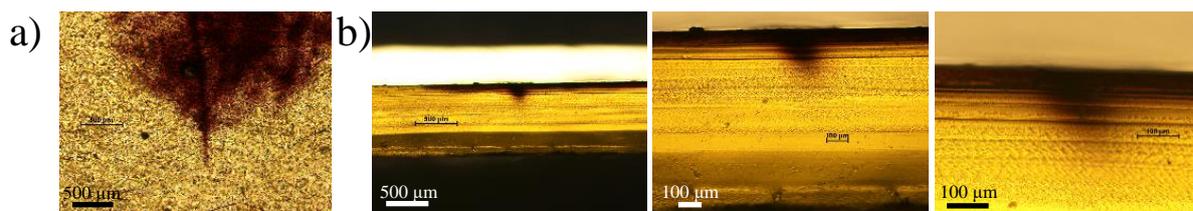


Figure 3-10 : Observations au microscope optique de la fissure du matériau (1 Ti : 1,5 -CO₂H) réparé à 110 °C / 1 min / 60 bars, a) en vue du dessus au grossissement x 4 et b) en coupe aux grossissements x 4, x 10 et x 20 (de gauche à droite).

Toutefois, avec un taux d'hybridation de 1 Ti pour 1,5 -CO₂H, la fissure reste visible pour les conditions 80 °C / 5 min / 60 bars, contrairement au matériau équivalent avec un taux d'hybridation de 1 : 2 (respectivement, *Figure 3-9* et *Figure 3-3*). Les clichés de microscopie optique (*Figure 3-11*) montrent qu'une fissure non visible à l'œil est encore présente sur les clichés de face. De plus, sur les clichés en coupe, une marque en diagonale est présente, ce qui révélerait une réparation non totale dans ces conditions. La réparation est alors complète en augmentant le temps ou la température, ce qui signifie une **dynamique de réparation plus lente à un taux d'hybridation plus élevé**.

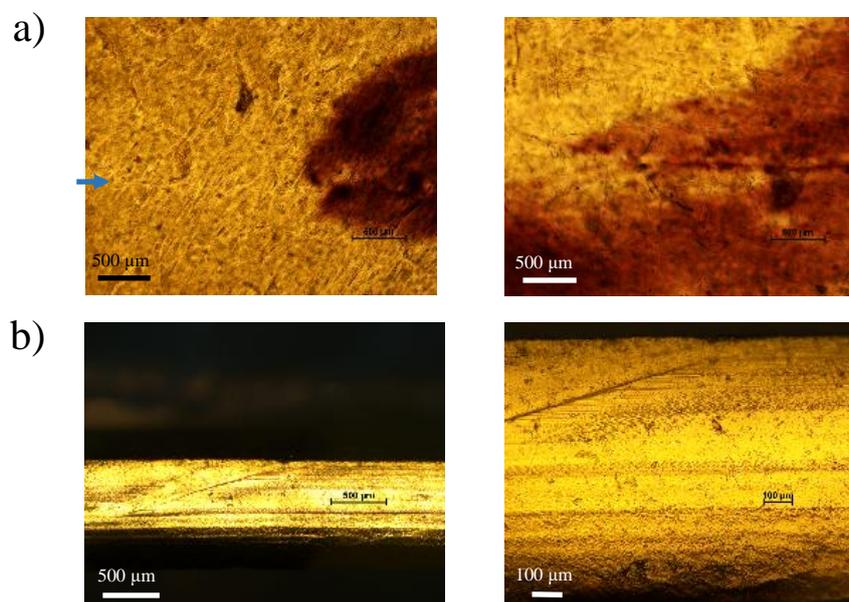


Figure 3-11 : Observations au microscope optique de la fissure du matériau (1 Ti : 1,5 -CO₂H) pressé à 80 °C / 5 min / 60 bars, a) en vue de dessus au grossissement x 4 et b) en vue de coupe aux grossissements x 4 et x 10 (de gauche à droite).

Lorsque le matériau est mis en morceaux et pressé à 100 °C pendant 1 minute à 60 bars, les mêmes observations peuvent être faites, puisque la réparation semble avoir été plus efficace

pour un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 que pour un taux de 1 : 1,5 (respectivement, Figure 3-6 et Figure 3-12).

	T _{amb}	60 °C	80 °C	100 °C	130 °C
1 min	/	/	a	c	/
5 min	/	/			
15 min	/		b	d	/
30 min	/	/	/	/	/
1 h		/	/	/	/

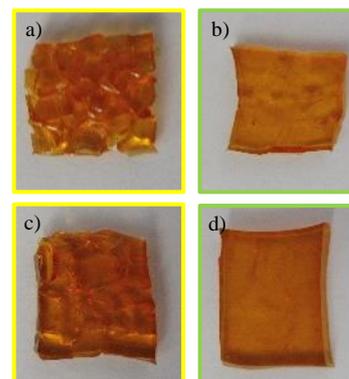


Figure 3-12 : Observations de la réparation du matériau hybride à 1 Ti : 1,5 -CO₂H à 60 bars découpé en morceaux (vert : matériau réparé ; jaune : morceaux visibles recollés ; rouge : morceaux non recollés).

Deux facteurs sont ici à prendre en compte : le mouvement des segments de chaînes plus contraints par les points de réticulation plus nombreux dans le cas d'un taux d'hybridation plus élevé, et donc une rigidité plus importante (*Chapitre 2*) et un taux de fonctions acides libres moins important, influençant ainsi la capacité d'échange de liaisons. Ces deux facteurs peuvent se cumuler pour expliquer le décalage en temps ou en température entre les deux taux d'hybridation.

Ainsi, le taux d'hybridation a une influence sur le temps et la température de réparation.

Influence de la formulation du prépolymère

L'importance de la dynamique de chaînes a été mise en avant grâce à l'influence du taux d'hybridation. La formulation initiale du prépolymère uréthane, qui correspond à une quantité de segments rigides *versus* celle des segments souples, devrait également influencer la dynamique de chaînes, et par conséquent le phénomène de réparation.

Par exemple, après un test de pastilles à 80 °C pendant 5 jours, le matériau hybrC (1 : 2) est réparé, tandis que le matériau hybrB (1 : 2), qui a un taux de segments rigides plus élevé (54 wt% pour le prépolymère B *versus* 47 wt% pour le prépolymère C), n'est pas totalement réparé ; il ressemble à des morceaux recollés. La **dynamique de mouvement des chaînes**, moins contraintes dans le cas du matériau hybride C, est un apport non négligeable pour la réparation. La rigidité du matériau hybrC (1 : 2) a été montrée plus faible en traction que pour le matériau hybrB (1 : 2) dans le *Chapitre 2*. Cela permet de baisser considérablement le temps

de réparation. Bien que le rapport molaire titane/acide soit le même dans ces deux matériaux, la quantité de titane supérieure dans le cas du matériau hybrB (1 : 2) correspond à plus de charges dans le matériau et plus de contraintes pour les mouvements des chaînes, ce qui explique cette différence de conditions de réparation.

Pour un matériau hybride A, le plus dense en segments rigides (60 wt% pour le prépolymère A *versus* 47 wt% pour le prépolymère C), et donc en points de réticulation, la réparation n'est pas effective dans ces conditions (5 jours à 80 °C), car le mouvement des chaînes est trop contraint. Ainsi, malgré la présence de fonctions acides libres par rapport au titane, en quantité identique aux matériaux précédents, ce matériau est plus difficile à réparer, montrant l'importance de la dynamique de chaînes. Néanmoins, l'hybride A devrait pouvoir se réparer à plus haute température.

La formulation initiale des prépolymères dont sont issus les matériaux hybrides joue également un rôle non négligeable sur la capacité de réparation, *via* la dynamique des chaînes et le taux de fonctions acides pendantes libres. Ce sont les paramètres clés dans le processus de réparation. Bien qu'elles ne semblent pas être le facteur le plus déterminant, les liaisons hydrogènes ne doivent pas être innocentes sur le processus de réparation, en particulier sur la cinétique de réparation.

I.2- Une dynamique au service du thermoformage ?

Les capacités de thermoformage des matériaux peuvent également être appréhendées de façon qualitative grâce à l'expérience dite du « fusilli ». Cela consiste à torsader le matériau et de le laisser sous contrainte pendant un certain laps de temps à différentes températures. Ensuite, la contrainte est relâchée.

Dans le cas d'un échantillon prépolymère sans composante inorganique, le matériau non réticulé coule logiquement lors de l'élévation de la température, comme évoqué dans le *Chapitre 2*.

A température ambiante, les matériaux hybrides hybrC, possédant des fonctions libres ou non, ne gardent pas leur forme torsadée lorsque la contrainte est relâchée après plusieurs jours, ce qui signifie qu'ils ne peuvent pas être remodelés à température ambiante. Le

mouvement des chaînes entre les points de réticulation est possible, mais il est contraint et limité par ces derniers, ne permettant pas de conserver la forme souhaitée.

Pour des températures plus élevées (tests faits à 80 °C et 100 °C), les matériaux hybrides possédant des fonctions pendantes acides libres gardent leur forme de fusilli une fois libérés de la contrainte. Cette forme n'est pas conservée uniquement quelques jours, mais plusieurs mois (au moins à l'échelle de la thèse). Cela confirme que ces matériaux hybrides ont des propriétés dynamiques lors d'un stimulus thermique. Il est important de noter la grande stabilité dimensionnelle des matériaux sollicités mécaniquement en température, puisque les bords des échantillons restent droits et nets.

Une fois torsadés, les échantillons sont laissés plusieurs jours dans une étuve à 100 °C, sans contrainte cette fois-ci. La forme des matériaux n'a pas évolué : ces derniers restent torsadés. Les matériaux hybrides, avec des fonctions pendantes libres, présentent donc bien des propriétés dynamiques, qui doivent permettre le **réarrangement permanent du réseau**, sans propriétés de mémoire de forme. Lorsque la forme torsadée est obtenue, il faut un traitement similaire avec une contrainte adéquate pour permettre de le ramener à sa forme initiale. Ils se comportent en effet comme des solides élastiques, sans aucune déformation au niveau des arêtes des éprouvettes. Qualitativement, aucune chute drastique de la viscosité n'est observée lors de l'augmentation de la température, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme associatif.

Enfin, sans fonctions pendantes libres, c'est-à-dire pour un taux d'hybridation $Ti : -CO_2H$ de 1 : 1, les matériaux hybrides ne conservent pas leur forme de fusilli, malgré la contrainte imposée à une température supérieure à 60 °C. Ceci montre bien que la relaxation des contraintes ne peut pas être due uniquement à la dynamique de chaînes et aux liaisons hydrogènes, mais aussi à la présence de points de réticulation dynamiques et réversibles.

On en déduit que, lorsque les matériaux hybrides subissent une déformation à une température supérieure à 60 °C, la contrainte va induire l'échange entre les fonctions acides libres et les points de réticulation, menant à une **réorganisation du réseau**. A l'instar de la réparation, la présence de fonctions libres pendantes et l'élévation de la température, au-delà d'une température critique, sont constatées nécessaires pour le thermoformage.

I.3-Conclusions

Dans cette partie, les capacités de réparation et de thermoformage des matériaux hybrides ont pu être appréhendées de façon qualitative. D'une part, bien que réticulés, certains matériaux hybrides se comportent comme des thermoplastiques avec la capacité de se réparer par élévation de la température. La réparation thermo-stimulée peut être assistée par l'application d'une pression. D'autre part, la stabilité dimensionnelle observée en température permet au matériau d'être mis en forme sans moule, contrairement aux thermoplastiques, par la seule application de la contrainte nécessaire pour atteindre la forme désirée. De nombreuses observations, qu'il faudra valider par la suite quantitativement, ont été faites.

Tout d'abord, les matériaux avec un taux d'hybridation de 1 Ti pour 1 -CO₂H ne se réparent jamais et ne peuvent pas être remis en forme dans les conditions testées. Il est donc **nécessaire d'avoir des fonctions pendantes libres** sur le polymère pour observer un échange au niveau de la composante inorganique (*Figure 3-13*). La dynamique ne se produit donc pas par un mécanisme de dissociation/réassociation des liaisons métal-ligands au niveau des nœuds de réticulation comme pour les mécanismes présentés dans le *Chapitre 1 (parties II.1 et II.2.2)*. Elle doit se produire *via* un **échange associatif** comme schématisé sur la *Figure 1-21*, où une fonction acide carboxylique pendante libre s'échange avec une fonction déjà engagée sur le titane, en suivant une réaction de substitution nucléophile ou de transestérification. Un mécanisme réactionnel est proposé sur la *Figure 3-14*. Lorsque deux ligands carboxylates sont engagés dans la complexation avec le titane, le second est plus labile que le premier. Le caractère attracteur du premier carboxylate rend en effet le titane plus électrophile, ce qui favorise la réaction d'échange, à savoir une substitution nucléophile.

De plus, pour un matériau hybride de même composition chimique, le temps et la température ont une influence sur la réparation. On remarque également qu'aucun matériau ne se répare à une température inférieure à 60 °C, d'où l'hypothèse d'une **température critique** à partir de laquelle l'échange à l'interface hybride se ferait. Le phénomène de réparation est ici **thermo-stimulé**.

Enfin, pour des matériaux hybrides issus du même prépolymère mais avec des taux d'hybridation différents, on observe que la réparation se fait plus rapidement, lorsque le taux d'hybridation est plus faible. En effet, avec un taux d'hybridation plus faible, le matériau est moins réticulé et les segments de chaînes sont moins contraints par cette réticulation, et donc

plus dynamiques. La **dynamique des chaînes** va aider à ce phénomène de réparation, d'autant plus marqué que le taux de fonctions acides carboxyliques libres croît. Par ailleurs, de par la proportion de segments rigides présents dans le matériau, la formulation initiale du prépolymère permet également de moduler cette dynamique multifactorielle, et donc influence le phénomène de réparation.



Figure 3-13 : a) Cas d'un échange possible par la présence de fonctions pendantes libres et b) cas d'un échange impossible (taux d'hybridation Ti : $-CO_2H$ de 1 : 1).

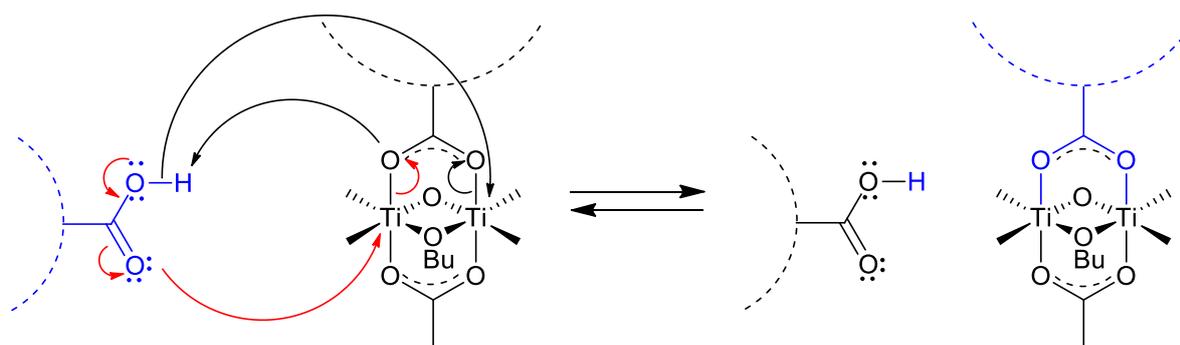


Figure 3-14 : Mécanisme possible de la réaction d'échange entre un acide carboxylique libre et un carboxylate engagé pontant sur deux titanes.

II-Réparation, une preuve de la dynamique

Qualitativement, il a été montré que les matériaux hybrides, avec un taux d'hybridation Ti : $-CO_2H$ différent de 1 : 1, présentent des **propriétés de réparation sous stimulus thermique**. Il est important de quantifier ce phénomène de réparation.

II.1-Réparation quantitative et détermination de l'efficacité de réparation

Dans cette partie, il s'agit de quantifier la capacité du matériau à recouvrer ses propriétés initiales, en particulier en matière de module d'Young, de contrainte et d'allongement à la

rupture. Pour se faire, l'efficacité de réparation sera déterminée selon l'équation 3.1 en comparant les propriétés mécaniques du matériau réparé par rapport au matériau brut qui n'a subi aucun endommagement. Le matériau brut est traité dans les mêmes conditions de température et de pression que les matériaux réparés.

$$\eta = \frac{\text{Valeur mécanique (matériau réparé)}}{\text{Valeur mécanique (matériau initial)}} * 100 \quad (3.1)$$

Deux types d'endommagement sont effectués sur les matériaux hybrides : une fissuration ou bien un endommagement plus drastique qui consiste à découper en morceaux l'échantillon massif.

II.1.1-Réparation et influence de l'endommagement

Considérons dans un premier temps un endommagement par fissure pour le matériau hybrC (1 : 2), ayant subi un traitement thermique préalable de 16 heures à 120 °C. Une partie de l'échantillon (dimensions 12 cm * 12 cm et épaisseur d'environ 1,5 mm) est coupée à l'aide d'un scalpel sur toute son épaisseur, comme on peut le visualiser sur la *Figure 3-15*. Cet endommagement représente un endommagement drastique pour un matériau. Les matériaux sont ensuite réparés sous presse dans différentes conditions déterminées par les tests qualitatifs présentés précédemment (*Figure 3-15*). Ici, seront présentés les résultats pour une réparation sous presse à compression dans les conditions 80 °C / 15 min / 60 bars.

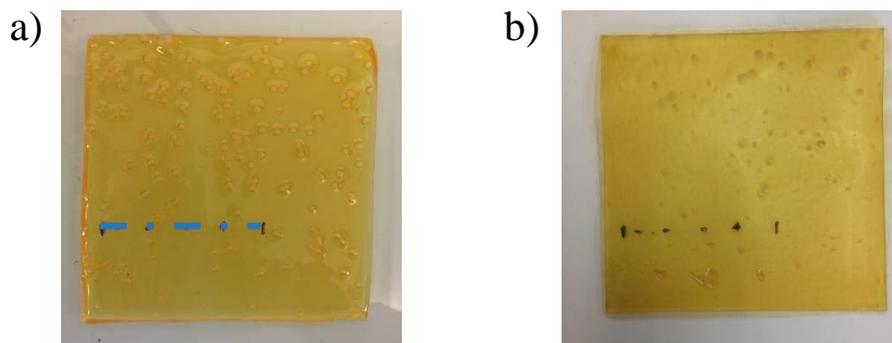


Figure 3-15 : *Matériau hybride hybrC (1 : 2) a) endommagé par fissure le long de la ligne pointillée et b) après réparation sous presse à 80 °C / 15 min / 60 bars.*

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) des échantillons endommagés, puis réparés, ainsi que des échantillons non endommagés, ne montre aucune différence dans la température de transition vitreuse de la phase souple (*Figure 3-16*).

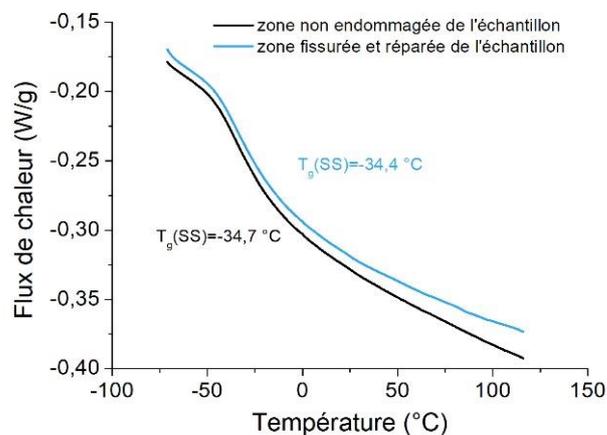


Figure 3-16 : Thermogrammes obtenus par DSC à 10 °C/min de l'échantillon non endommagé et de celui fissuré, puis réparé à 80 °C / 15 min / 60 bars du matériau hybrC (1 : 2) (exo up).

Les modules de conservation E' et de perte E'' du matériau, ainsi que le facteur de perte $\tan \delta$, sont des caractéristiques importantes d'un matériau polymère. La réponse à une sollicitation en tension en DMA du matériau endommagé et réparé est identique à celle du matériau initial non endommagé ayant subi les mêmes conditions, comme le montrent effectivement la *Figure 3-17* et le *Tableau 3-1*. La fissure faite et la présence possible de défauts résiduels induits par l'endommagement ne modifient pas le comportement du matériau à faibles déformations.

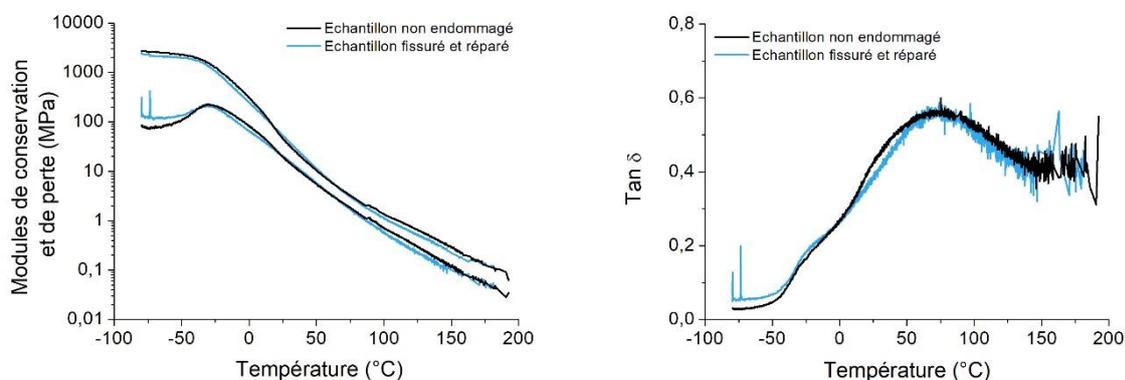


Figure 3-17 : Modules de conservation et de perte (gauche) et $\tan \delta$ (droite) avec $\gamma = 0,01\%$ d'un échantillon non endommagé d'une part (en noir) et d'un échantillon endommagé puis réparé (80 °C / 15 min / 60 bars) (en bleu) d'autre part.

Tableau 3-1 : Modules de conservation et transitions vitreuses des échantillons non endommagé et endommagé puis réparé, tirés de la Figure 3-17.

	Eprouvettes non endommagées	Eprouvettes fissurées et réparées	Efficacité de réparation (%)
Module de conservation à 25 °C (MPa)	46	52	113
Module de conservation à 150 °C (MPa)	0,3	0,2	72
T _g (°C) / tan δ (SS)	-20 / 0,19	-21 / 0,19	105 / 100
T _g (°C) / tan δ (HS)	73 / 0,56	72 / 0,56	99 / 100

Une fois le traitement sous presse appliqué à l'échantillon, des éprouvettes de type haltère sont faites à l'emporte-pièce, puis testées sur la machine de traction à 1 mm/min. D'une part, il est important de constater que les éprouvettes ne cassent pas de façon systématique à l'endroit où la fissure avait été faite. D'autre part, comme la Figure 3-18 l'atteste, les éprouvettes correspondant au matériau endommagé et réparé ont des propriétés très similaires, en ce qui concerne le module élastique, la contrainte et l'allongement à rupture, à celles des éprouvettes non endommagées, qui ont subi le même traitement thermique sous presse. Les éprouvettes endommagées et réparées présentent une élongation à la rupture de l'ordre de 110 %, alors que les éprouvettes non endommagées s'étirent à 114 %. Plus largement, pour le module à 1 % de déformation, l'élongation et la contrainte à la rupture, l'efficacité de réparation, calculée selon l'équation 3.1 et obtenue dans ces conditions, est proche de 100 %. Les données sont précisées dans le Tableau 3-2.

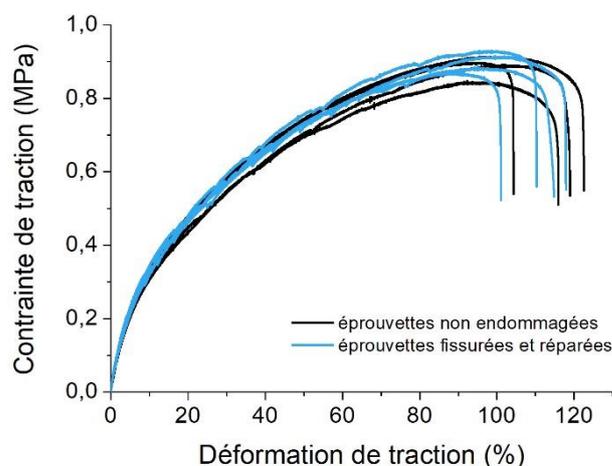


Figure 3-18 : Courbes élongation/rupture du matériau hybride non endommagé (en noir) ayant subi le même traitement (80 °C / 15 min / 60 bars) que le matériau endommagé puis réparé sous presse (en bleu), sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

Tableau 3-2 : Valeurs de module à 1 %, de contrainte et d'élongation à la rupture issues des courbes d'élongation/rupture (Figure 3-18) des matériaux hybrides non endommagé d'une part et fissuré, puis réparé sous presse d'autre part.

	Eprouvettes non endommagées	Eprouvettes fissurées et réparées	Efficacité de réparation
Module à 1 % (MPa)	7,0 +/- 0,3	7,2 +/- 0,3	103 +/- 9
Contrainte à la rupture (MPa)	0,80 +/- 0,03	0,82 +/- 0,01	103 +/- 5
Déformation à la rupture (%)	114 +/- 4	110 +/- 4	96 +/- 7

Il est important de noter les conditions de réparation. Ce phénomène se produit à des températures modérées (dès 60 °C), sur des temps courts (une quinzaine de minutes) et avec des pressions relativement basses, ici 60 bars. La détermination de l'efficacité de réparation nous montre une **réparation totale à 80 °C en seulement 15 minutes**. Par ailleurs, les tests qualitatifs émettent l'idée que la réparation peut se faire en seulement 1 minute à 110 °C.

La durée, la température et la pression utilisées lors de la réparation sont des paramètres qui influencent fortement la recouvrance des propriétés initiales. Cet aspect sera étudié par la suite dans la *partie II.1.2*.

Dans un second temps, on considère un endommagement encore plus drastique du matériau. Après avoir été testé en traction, l'échantillon est en effet découpé grossièrement en morceaux, puis reconstitué dans un moule sous presse chauffante à compression à 110 °C pendant 15 minutes sous 60 bars. D'après l'étude précédente, ces conditions sont suffisantes pour avoir une efficacité de réparation de 100 % pour un endommagement par fissure. Cette approche permet de pouvoir analyser la capacité qu'auront ces matériaux à être recyclés à l'instar d'un matériau thermoplastique, alors qu'il est bien connu que les polymères réticulés ne sont pas recyclables. Dans ces conditions, la *Figure 3-19* montre clairement que le matériau ne récupère pas la totalité de ses propriétés mécaniques, en ce qui concerne le module d'Young et la contrainte à la rupture. En effet, pour le module d'Young pris à 1 % de déformation et la contrainte à la rupture, l'efficacité de réparation, selon l'équation 3.1 et obtenue dans ces conditions, est d'environ 65 %. Les données sont précisées dans le *Tableau 3-3*.

Ainsi, un endommagement plus drastique entraîne une réparation moins efficace dans les mêmes conditions, en accord avec l'approche qualitative abordée dans la *partie I*. Les matériaux hybrides hybrC (1 : 2) présentent de meilleures capacités de réparation, par rapport

à ses capacités de recyclage. Toutefois, d'après les tests qualitatifs, un temps plus long et/ou une température plus élevée devraient conduire à une efficacité de réparation proche de 100 %.

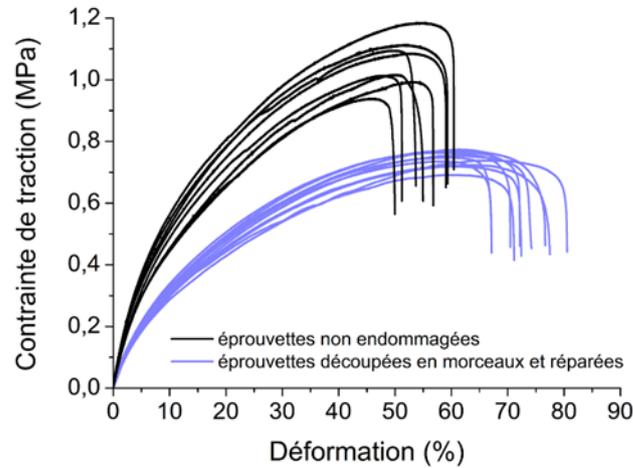


Figure 3-19 : Courbes élongation/rupture du matériau hybride hybrC (1 : 2) non endommagé (en noir) et du matériau découpé en morceaux et réparé sous presse (110 °C / 15 min / 60 bars) (en violet), sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

Tableau 3-3 : Valeurs de module à 1 %, de contrainte et d'élongation à la rupture issues des courbes d'élongation/rupture (Figure 3-19) des matériaux hybrides non endommagé d'une part et découpé en morceaux, puis réparé sous presse d'autre part.

	Eprouvettes non endommagées	Eprouvettes endommagées et réparées	Efficacité de réparation (%)
Module à 1 % (MPa)	9,4 +/- 0,7	5,8 +/- 0,3	62 +/- 8
Contrainte à la rupture (MPa)	1,01 +/- 0,03	0,69 +/- 0,01	69 +/- 4
Déformation à la rupture (%)	57 +/- 3	72 +/- 2	128 +/- 11

II.1.2-Influence des paramètres de réparation

Afin d'étudier les paramètres de réparation, à savoir la température, le temps et la pression, un endommagement par fissure est considéré.

Influence de la température de réparation

Après un traitement thermique de 16 heures à 120 °C, des matériaux hybrC (1 : 2) sont fissurés sur la moitié de leur longueur, puis traités à la presse chauffante pendant 15 minutes sous 60 bars. Seule la température est modifiée (80 °C ou 100 °C).

Des éprouvettes sont ensuite testées en traction afin de déterminer l'efficacité de réparation, présentée sur la *Figure 3-20*.

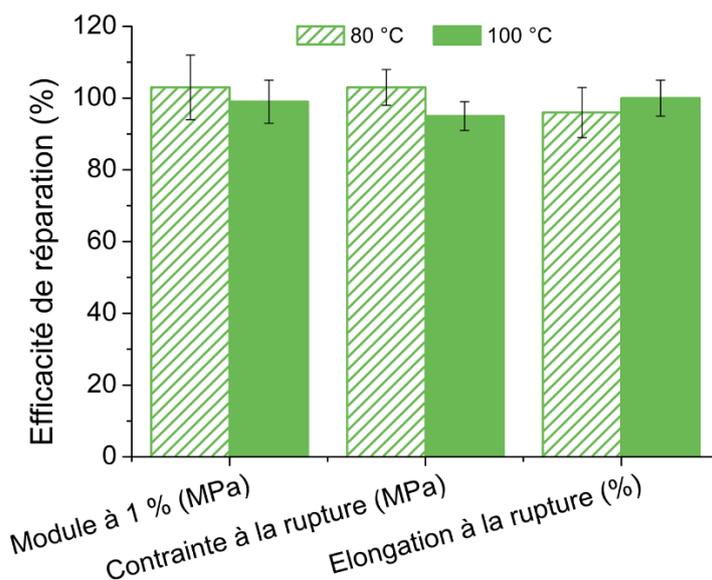


Figure 3-20 : Influence de la température sur l'efficacité de réparation (15 min, 60 bars).

En ce qui concerne les propriétés mécaniques de traction, le matériau hybrC (1 : 2) recouvre totalement ses propriétés à partir de 80 °C. Augmenter la température de réparation n'a donc pas d'influence. Malgré les tests quantitatifs montrant une température d'activation de 60 °C, il serait intéressant de faire des tests de traction en-dessous de 60 °C, et en particulier à l'ambiante.

Influence du temps de réparation

Après un traitement thermique de 16 heures à 120 °C, des matériaux hybrC (1 : 2) sont fissurés sur la moitié de leur longueur, puis traités à la presse chauffante à 110 °C sous 60 bars. Seul le temps sous presse varie entre 1, 5 et 15 min. Visuellement, la fissure disparaît progressivement avec le temps de presse.

Des éprouvettes sont ensuite testées en traction afin de déterminer l'efficacité de réparation, présentée sur la *Figure 3-21*.

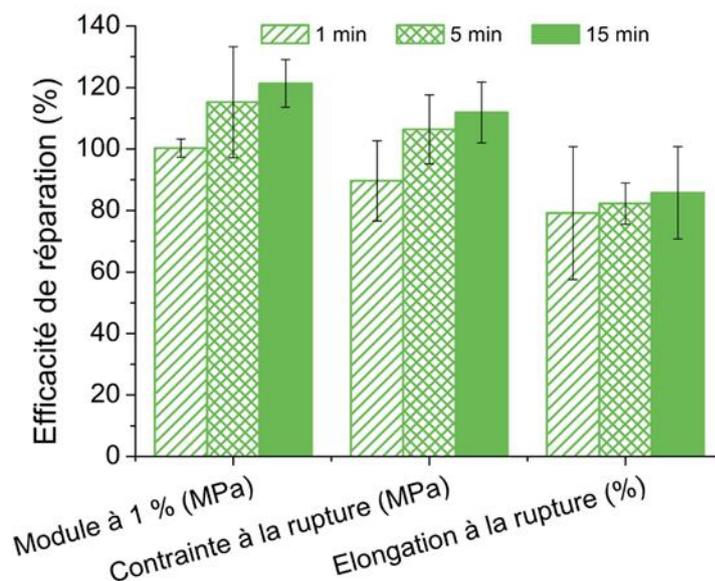


Figure 3-21 : Influence du temps sur l'efficacité de réparation (100 °C, 60 bars).

En ce qui concerne le module à 1 %, à cette température, le matériau recouvre totalement sa rigidité quel que soit le temps. Quant aux propriétés mécaniques à la rupture, une durée plus longue de réparation permet une efficacité de réparation plus importante, tendant vers 100 %. Plus précisément, en ce qui concerne la contrainte à la rupture et la déformation, en considérant les barres d'erreur, l'efficacité de réparation est proche de 100 % quelles que soient les conditions. Par ailleurs, le fait que la valeur moyenne de l'efficacité de réparation dépasse les 100 % pour le module d'Young pourrait être expliqué par une réorganisation au sein du matériau lors de la réparation, entraînant un gain de la rigidité.

Ainsi, le matériau présente une recouvrance de ses propriétés après un traitement sous presse à compression (60 bars) à 100 °C et à partir d'une minute. Il serait intéressant de reproduire cette expérience à une température plus critique, par exemple à 60 °C ou 80 °C, afin de visualiser une influence plus marquée du temps.

Influence de la pression

Après un traitement thermique de 16 heures à 120 °C, des matériaux hybrC (1 : 2) sont fissurés sur la moitié de leur longueur, puis traités à la presse chauffante à 100 °C pendant 15 minutes. Seule la pression appliquée varie entre 40, 60 et 100 bars.

Des éprouvettes sont ensuite testées en traction afin de déterminer l'efficacité de réparation, présentée sur la *Figure 3-22*.

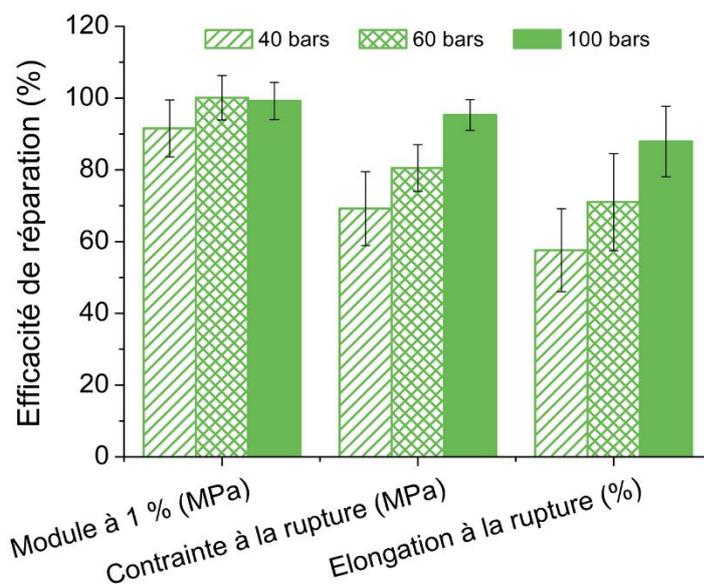


Figure 3-22 : Influence de la pression sur l'efficacité de réparation (100 °C, 15 min).

En ce qui concerne le module à 1 %, à partir de faibles pressions (60 bars), le matériau recouvre totalement sa rigidité. Quant aux propriétés mécaniques à la rupture, une augmentation de la pression permet une efficacité de réparation plus importante, tendant vers 100 %.

II.2- Une réparation infinie ?

Lors d'un endommagement, tout type de liaison (liaison covalente, liaison hydrogène, liaison métal-ligands) peut être rompu. Ainsi, même si le réseau tridimensionnel se reconstruit avec une bonne efficacité de réparation, comme on l'a vu précédemment, il est légitime de se demander si avec le temps et des endommagements successifs, le matériau ne va pas connaître une perte d'efficacité de réparation.

Un premier test effectué consiste à endommager par fissure le matériau hybride sur la moitié, comme il avait été fait dans la *partie II.1.1*, et de le réparer sous presse à 110 °C pendant 15 min sous 60 bars. En ce qui concerne un endommagement unique de ce type, ces conditions de réparation conduisent à une efficacité de réparation de 100 %. Ensuite, ce cycle est répété 7 fois sous presse, en faisant la fissure en biais et toujours au même endroit. Puis, des éprouvettes haltères de ce matériau sont testées en traction uniaxiale (*Figure 3-23*). La moitié des éprouvettes correspond à des éprouvettes endommagées et réparées sept fois, tandis que

l'autre moitié correspond au matériau non endommagé ayant subi exactement les mêmes traitements. Même après 7 cycles d'endommagement/réparation, le matériau hybrC (1 : 2) présente toujours une efficacité de réparation proche de 100 %. Aucune des éprouvettes endommagées et réparées ne s'est rompue au niveau de la fissure. Ainsi, la réparation n'est pas unique et elle est *a priori* illimitée.

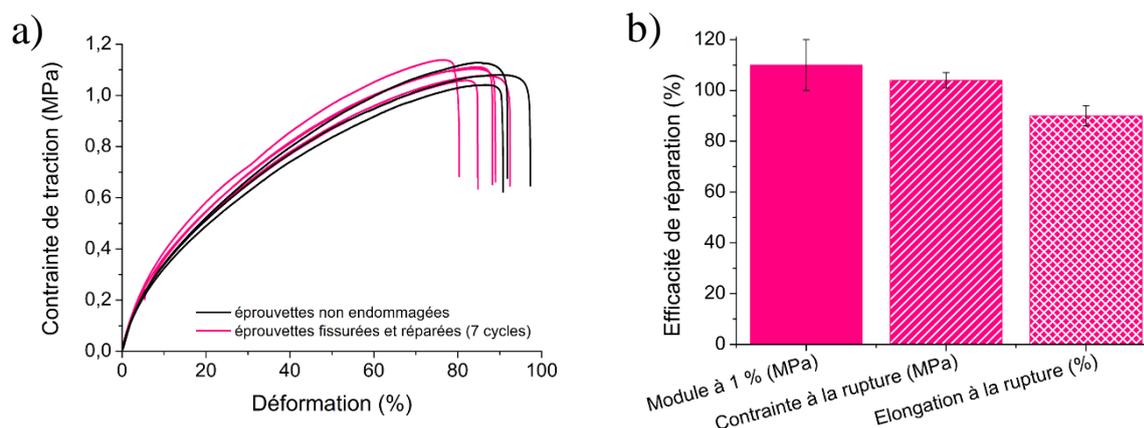


Figure 3-23 : a) Courbes élancement/rupture du matériau hybrC (1 : 2), après 7 réparations de fissure à 110 °C pendant 15 min sous 60 bars, et de son témoin ; b) Efficacités de réparation correspondantes.

Un second test consiste à tester le matériau hybride hybrC (1 : 2) en traction, après l'avoir pressé à 110 °C pendant 15 min. Puis, tout le matériau est découpé en morceaux et passé sous presse à 110 °C pendant 15 min pour effectuer la réparation. De nouvelles éprouvettes haltères sont faites et testées en traction. Cette manipulation est cyclée 6 fois. La Figure 3-24 présente les courbes d'élancement/rupture obtenues pendant ces cycles, avec uniquement une courbe moyenne par cycle. Au cours des cycles d'endommagement/réparation, le matériau perd de ses propriétés mécaniques en ce qui concerne le module d'Young et la contrainte à la rupture et gagne légèrement en élancement à la rupture. Après 6 cycles, le matériau présente en effet un module d'Young à 1 % de déformation de 1,6 MPa, alors qu'initialement ce dernier valait 9,4 MPa.

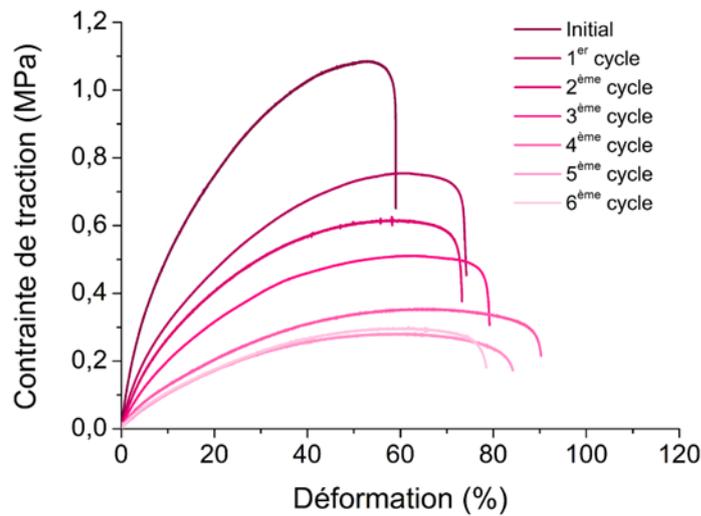


Figure 3-24 : Courbes élongation/rupture du matériau hybrC (1 : 2), initial et après 6 cycles d'endommagement/réparation à 110 °C pendant 15 min sous 60 bars, sollicité à température ambiante à 1 mm/s.

L'efficacité de réparation est également calculée de la façon définie précédemment par l'équation 3.1, à savoir en fonction des valeurs mécaniques du matériau non endommagé, mais également en comparant les valeurs mécaniques d'un cycle à un autre, selon l'équation 3.2.

$$\eta_x = \frac{\text{Valeur mécanique (cycle } x)}{\text{Valeur mécanique (cycle } x - 1)} * 100 \quad (3.2)$$

Les efficacités de réparation calculées sont représentées sur la Figure 3-25. En comparant par rapport au matériau initial, il est clairement visible que l'efficacité diminue au cours des cycles (Figure 3-25 a)). Toutefois, en calculant l'efficacité de réparation par rapport au cycle précédent (Figure 3-25 b)), elle ne diminue pas. La perte d'efficacité entre deux cycles de réparation diminue au fur et à mesure des cycles endommagement/réparation.

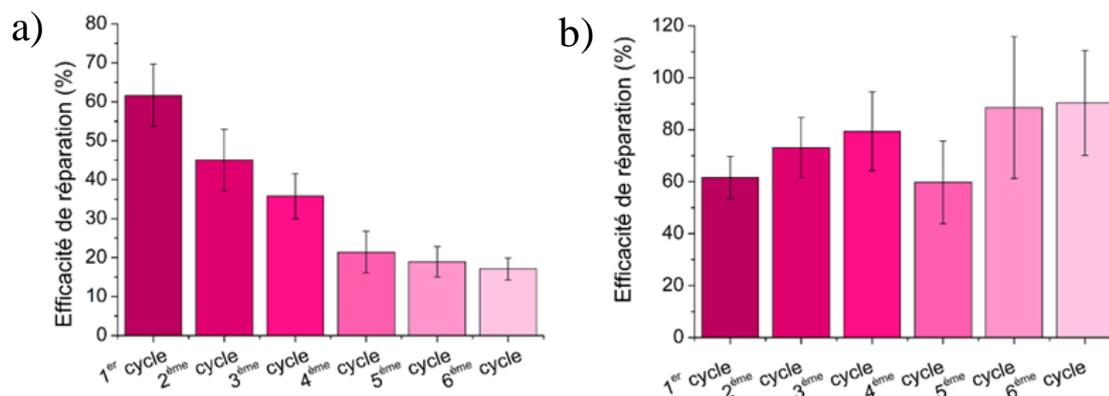


Figure 3-25 : Efficacités de réparation pour le module d'Young du matériau hybrC (1 : 2) en fonction des cycles endommagement/réparation a) par rapport au matériau non endommagé et b) par rapport au cycle précédent.

II.3-Conclusions sur la réparation

Les matériaux hybrides présentent des propriétés de réparation s'ils possèdent des fonctions acides carboxyliques pendantes libres pour permettre l'échange réversible des liaisons hybrides organique-inorganique. Quel que soit l'endommagement (par fissures ou en morceaux), tout type de liaison (liaison covalente, liaison hydrogène, liaison métal-ligands) peut être rompu. Lors du processus de réparation, seules les liaisons métal-ligands à l'interface hybride vont pouvoir, de par leur caractère dynamique, conduire à la formation d'un nouveau réseau tridimensionnel. La réparation est thermo-stimulée. Les différents tests ont en effet mis en valeur une température d'activation, autour de 60 °C.

Après traitement, l'effet observé à l'échelle macroscopique est l'obtention de matériaux d'aspect identique aux matériaux bruts. La recouvrance des modules de conservation et de perte, comme celle des propriétés mécaniques en traction par rapport aux propriétés initiales du matériau, est observée après réparation thermo-stimulée, et ce malgré la coupure irréversible de liaisons chimiques au sein du réseau.

Les propriétés de réparation sont observées pour les matériaux qui présentent une dynamique de chaînes suffisante. De plus, le phénomène de réparation est probablement aidé par les liaisons hydrogènes, intrinsèques au polyuréthane, qui doivent avoir un impact sur la cinétique de réparation.

De par la dynamique des chaînes importante et la présence des liaisons hydrogènes, les matériaux se réparent à des températures modérées et sur des temps courts de quelques minutes.

La réparation est très rapide. En effet, 100 % d'efficacité de réparation est obtenu en 1 min à 110 °C pour le module de traction à 1 %. Par ailleurs, au sein des matériaux hybrides hybrC, la réparation est *a priori* illimitée, puisque l'efficacité de réparation est toujours de 100 % même après sept cycles d'endommagement/réparation.

En ce qui concerne le recyclage, la récupération des propriétés mécaniques est moins efficace, mais elle ne diminue pas au cours des cycles. A chaque cycle, le matériau recyclé récupère environ entre 60 et 90 % de son module d'Young.

III-Remise en forme des matériaux

Le phénomène de réparation a été mis en avant dans la partie précédente, montrant ainsi qu'un matériau endommagé recouvrait ses propriétés mécaniques initiales au-delà d'une température critique, s'il possède des fonctions acides pendantes libres. L'objectif de cette partie est de démontrer que le matériau hybride atteint des propriétés de thermoformage également. Autrement dit, il s'agit de démontrer que le réseau tridimensionnel est dynamique, qu'il peut se réarranger et que le matériau peut être remis en forme à souhait sans moule, propriété inexistante chez les thermodurs ou les élastomères classiques. Cette partie se concentre donc sur un autre effet macroscopique de la dynamique au sein du matériau. La mobilité au sein d'un réseau polymère peut être mise en évidence par le phénomène de relaxation de contrainte.

III.1-Phénomène de relaxation

Pour quantifier le phénomène de relaxation, l'évolution de la contrainte est suivie en fonction du temps sous l'application d'une déformation fixe et à une température donnée. Cette déformation est choisie de façon à se placer dans le régime de viscoélasticité linéaire du matériau. En pratique, sur la machine d'analyse mécanique dynamique (DMA), une déformation constante en tension est appliquée quasi instantanément à t_0 et pendant toute la durée du test. Au cours du temps, la contrainte, ainsi que le module de relaxation $G(t)$, sont mesurés et enregistrés (*Figure 3-26*).

Deux comportements sont alors classiquement attendus.^[1] A t_0 , lorsque la déformation est appliquée, une contrainte élastique apparaît dans tous les cas. Dans le cas de réseaux réticulés, c'est-à-dire de thermodurs ou d'élastomères, la contrainte au sein du matériau diminue

jusqu'à se stabiliser à une valeur non nulle. Ceci est dû à la réponse viscoélastique du matériau. Quant aux polymères non réticulés, la contrainte va diminuer progressivement, de manière non linéaire, jusqu'à atteindre une contrainte quasi-nulle. Les temps de relaxation de contrainte peuvent parfois être extrêmement longs. Cette fois-ci, ceci est dû à la réponse visqueuse du matériau.

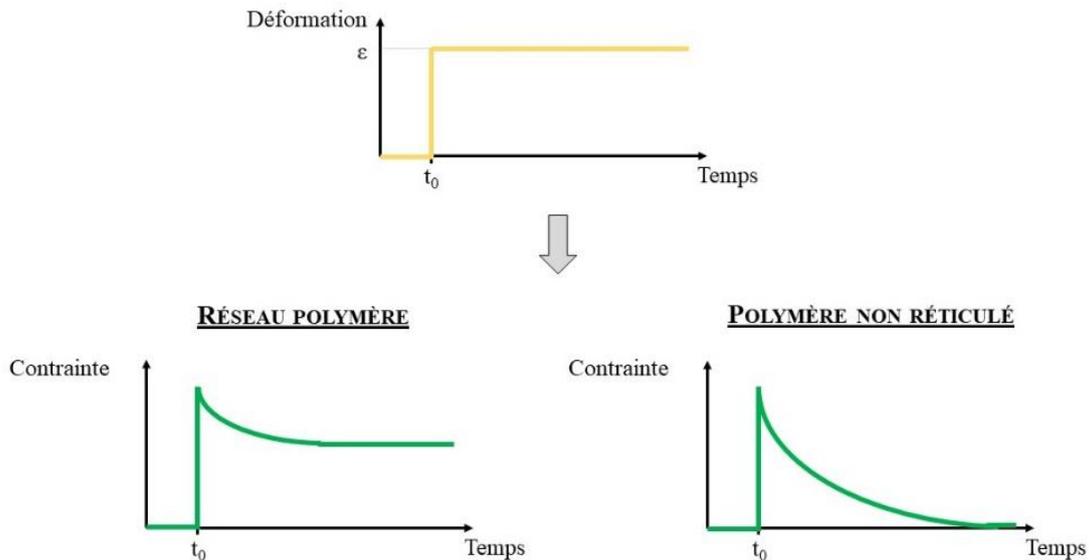


Figure 3-26 : Consigne en déformation (haut) et réponse en contrainte (bas) du test de relaxation de contrainte pour les thermodurs et les thermoplastiques.^[1]

III.1.1-Régime linéaire

Il est important de déterminer une déformation à imposer lors du test de relaxation de contrainte qui permet de rester dans le régime de viscoélasticité linéaire. Pour cela, des tests de balayage en amplitude sont effectués sur la DMA aux températures maximale et minimale du test. L'amplitude de déformation varie de 1 à 400 μm . La fréquence et la force normale de ces tests sont respectivement fixées à 1 Hz et à 0,01 N. Au vu des courbes de balayage en amplitude obtenues (Figure 3-27), tracées en fonction de la déformation, cette dernière sera fixée au maximum à 0,5 %.

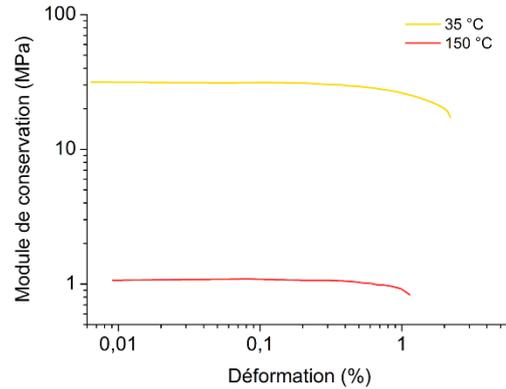


Figure 3-27 : Tests de balayage en amplitude, de 1 à 400 μm , à différentes températures pour des matériaux hybrC (1 : 1,5) (1 Hz, 0,01 N).

III.1.2-Observation du phénomène de relaxation de contrainte

Suite aux tests de balayage en amplitude, une déformation de 0,1 % est choisie afin que le matériau reste dans le domaine de viscoélasticité linéaire. La relaxation de contrainte à différentes températures d'un matériau hybrC (1 : 1,5) est illustrée sur la *Figure 3-28*.

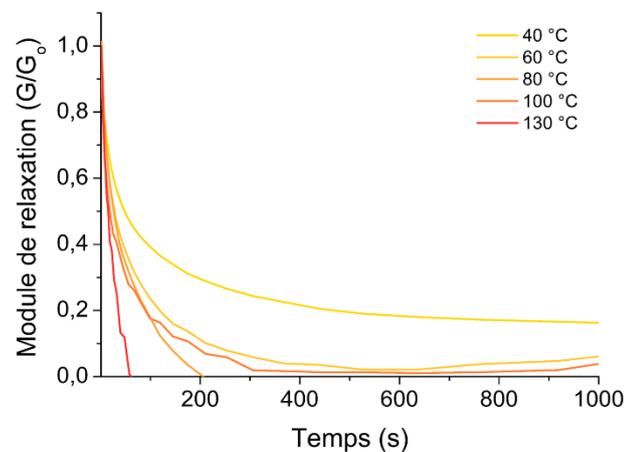


Figure 3-28 : Courbes de relaxation de contrainte pour un matériau hybrC (1 : 1,5) ($\gamma = 0,1 \%$).

Il apparaît clairement que la température accélère le phénomène de relaxation. Pour un même taux d'hybridation, la relaxation à 130 °C est en effet plus rapide qu'à plus basses températures.

A toutes les températures, le comportement du module de relaxation est loin de celui d'un matériau réticulé qui ne relaxe pas. À partir de 80 °C, le module de relaxation diminue

jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle, se rapprochant ainsi du comportement d'un matériau non réticulé. Sollicité à 40 °C, le matériau présente un module de relaxation qui se rapproche d'un réseau polymère avec un plateau, comme présenté sur la *Figure 3-26*. Le comportement à 60 °C semble être intermédiaire. On retrouve ici l'hypothèse de la **température d'activation de la dynamique**. En-dessous de cette température, le comportement du matériau se rapproche de celui d'un réseau, tandis qu'au-delà, il se comporte comme un polymère non réticulé.

III.1.3-Modélisation du phénomène de relaxation de contrainte

Dans le cas d'un matériau viscoélastique, le comportement en relaxation de contrainte peut être modélisé par le **modèle de Maxwell**.^[1] Ce modèle associe dans un montage en série un ressort de module E pour la composante élastique et un amortisseur de viscosité η pour la composante visqueuse (*Figure 3-29*).

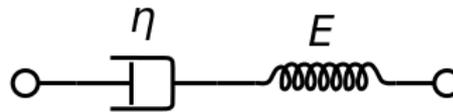


Figure 3-29 : Représentation schématique du modèle de Maxwell pour un matériau viscoélastique.^[1]

Dans le cas d'un matériau simple, la réponse à une expérience de relaxation de contrainte d'un matériau viscoélastique s'écrit comme le montre l'équation 3.3. Le terme τ représente le **temps de relaxation du matériau**. Les détails de l'obtention de cette équation sont donnés en *Annexe 6*. Dans ce cas simple, le temps de relaxation unique correspond à une contrainte initiale relaxée à 63 % (pour $t = \tau$, $G(t) = 0,37 * G_0$).

$$G(t) = G_0 * \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.3)$$

Dans le cas de matériaux plus complexes, le modèle de Maxwell généralisé permet de modéliser le comportement du système. Ce modèle associe un nombre fini de branches du modèle de Maxwell simple, ainsi qu'un ressort seul sans amortisseur, en parallèle. Le module de relaxation résultant (ou la contrainte) est alors la somme des contributions de chaque branche (équation 3.4).

$$G(t) = \sum_{n=1}^N G_{0n} * \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right) + G_{\infty} \quad (3.4)$$

Le terme G_∞ correspond à la possibilité de la présence d'un ressort sans amortisseur en série ; il doit être utilisé uniquement dans le cas d'un réseau tridimensionnel.^[1]

Dans un premier temps, considérons un modèle simple sur nos courbes expérimentales. Prenons pour exemple la courbe de relaxation de contrainte obtenue à 100 °C. La *Figure 3-30* montre la courbe $G(t)/G_0$ expérimentale, ainsi que le modèle simple défini ci-dessus.

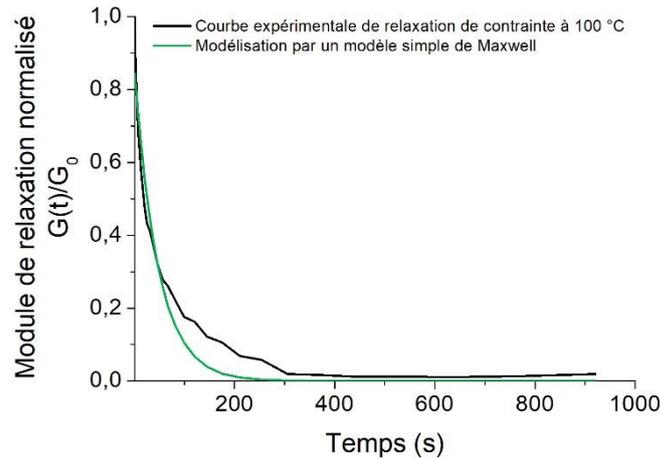


Figure 3-30 : Modélisation de la relaxation de contrainte à 100 °C du matériau hybrC (1 : 1,5) par un modèle simple de Maxwell.

Le coefficient de détermination R^2 nous permet de juger la pertinence du modèle. Dans le cas du modèle simple (équation 3.3), le coefficient vaut 0,9336, ce qui est faible pour une modélisation, comme on peut également le voir sur la *Figure 3-30* par la différence entre les courbes expérimentale et modélisée.

Ainsi, dans cette étude, plusieurs phénomènes de relaxation seraient effectivement à prendre en compte. Un modèle simple ne suffisant pas pour modéliser les données expérimentales, le modèle généralisé de Maxwell est testé en considérant une somme de deux ou trois exponentielles décroissantes pour commencer. Les courbes modélisées s'ajustent bien aux courbes expérimentales, comme le montre la *Figure 3-31* qui représente le phénomène de relaxation de contrainte à une température de 100 °C. Les coefficients de détermination du *Tableau 3-4* viennent appuyer cette observation. Toutefois, au vu des coefficients de détermination donnés dans le *Tableau 3-5*, le modèle de Maxwell généralisé avec trois exponentielles est arbitrairement choisi. Toutefois, gardons à l'esprit que le modèle à deux exponentielles était déjà très satisfaisant.

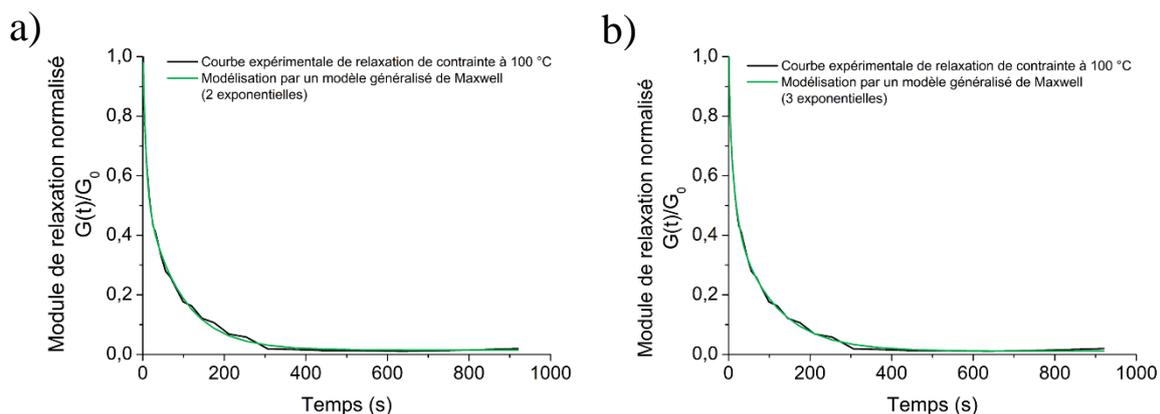


Figure 3-31 : Modélisation de la relaxation de contrainte à 100 °C du matériau hybride C ($Ti : -CO_2H = 1 : 1,5$) par un modèle généralisé de Maxwell à a) deux ou b) trois exponentielles.

Tableau 3-4 : Modélisations de Maxwell généralisées à deux ou trois exponentielles de la courbe de relaxation de contrainte obtenue à 100 °C.

	Modélisation à deux exponentielles	Modélisation à trois exponentielles
Coefficient de détermination R^2	0,9989	0,9995
Temps de relaxation τ_1 (s)	87 +/- 9	101 +/- 11
Temps de relaxation τ_2 (s)	7 +/- 1	13 +/- 5
Temps de relaxation τ_3 (s)	/	3 +/- 1

Tableau 3-5 : Coefficients de détermination R^2 pour les modèles à deux ou trois exponentielles de courbes de relaxation de contrainte.

Température de la relaxation de contrainte	Modélisation à deux exponentielles	Modélisation à trois exponentielles
40 °C	0,9989	1
60 °C	0,9996	0,9998
80 °C	0,9997	0,9999
100 °C	0,9989	0,9995
130 °C	0,9958	0,9956

Ainsi, à partir des courbes expérimentales, les temps de relaxation du système peuvent être déterminés (Tableau 3-6).

Tableau 3-6 : Evolution des temps de relaxation de Maxwell avec la température pour le matériau hybride hybrC (1 : 1,5).

Température du test de relaxation de contrainte	Temps de relaxation τ_1 (s)	Temps de relaxation τ_2 (s)	Temps de relaxation τ_3 (s)
40 °C	216 +/- 12	32 +/- 4	6 +/- 1
60 °C	127 +/- 28	31 +/- 21	7 +/- 2
80 °C	121 +/- 45	15 +/- 7	4 +/- 2
100 °C	101 +/- 11	13 +/- 5	3 +/- 1

Comme attendu avec l'allure des courbes expérimentales de la *Figure 3-28*, l'augmentation de la température engendre globalement une diminution des temps caractéristiques de relaxation (*Tableau 3-6*). Ces temps de relaxation sont relativement faibles, de l'ordre de quelques secondes à quelques dizaines de minutes. Les temps obtenus sont en accord avec la rapidité à laquelle se réparent les matériaux. Pour rappel, le matériau hybrC (1 : 2) se répare en 1 minute à 110 °C. A titre de comparaison, les premiers vitrimères de type résine époxy acide ont un temps de relaxation d'environ 58 heures à 100 °C.^[2]

Grâce à la détermination de ces temps de relaxation, une énergie d'activation peut être associée à chacun de ces temps par une relation d'Arrhénius (*équation 3.5*), où A est une constante et R la constante des gaz parfaits.

$$\frac{1}{\tau} = A * \exp\left(\frac{-E_a}{R * T}\right) \quad (3.5)$$

La *Figure 3-32* représente l'évolution de ces temps caractéristiques *via* $\ln(1/\tau)$ en fonction de $1/T$. Des droites d'Arrhénius sont tracées à partir des points expérimentaux afin de déterminer leurs pentes, valant E_a/R . Les énergies d'activation correspondant aux trois temps caractéristiques τ_1 , τ_2 et τ_3 valent respectivement 12,8 kJ/mol, 14,6 kJ/mol et 16,2 kJ/mol. Une fois de plus, on obtient des valeurs faibles d'énergie d'activation, en accord avec les temps de réparation et de relaxation de contrainte faibles obtenus précédemment.

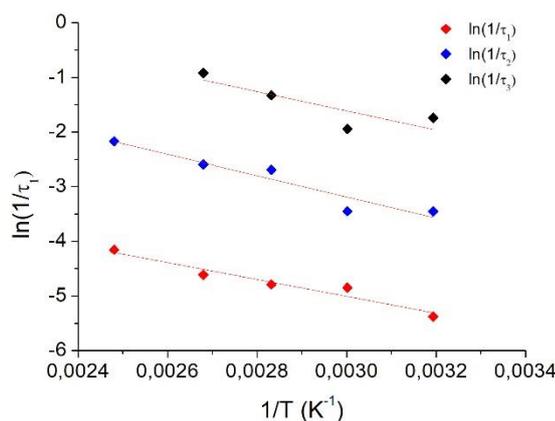


Figure 3-32 : Evolution de $\ln(1/\tau_1)$ en rouge, $\ln(1/\tau_2)$ en bleu et $\ln(1/\tau_3)$ en noir en fonction de l'inverse de la température et représentations des droites d'Arrhénius.

III.1.4-Discussion

Représentant bien l'allure expérimentale des courbes de relaxation de contrainte, une modélisation de Maxwell généralisée à trois exponentielles met en lumière trois temps de relaxation du matériau. Ainsi, cela signifie que plusieurs phénomènes au sein du système peuvent être responsables de la relaxation.

Tout d'abord, nos matériaux hybrides ont une température de transition vitreuse due aux segments souples proche de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, soit sub-ambiante. Ainsi, la **dynamique de chaînes**, constituées en grande proportion de segments souples, permet aux matériaux de relaxer partiellement la contrainte à toutes les températures testées, observé sur la *Figure 3-28*. En plus de la dynamique de chaînes, les **liaisons hydrogènes** intrinsèques au polyuréthane jouent certainement un rôle dans la relaxation. Dans le *Chapitre 1*, certains systèmes présentent également des doubles contributions dans la dynamique, comme par exemple la métathèse des disulfures et les liaisons hydrogènes.^[3]

Ensuite, la différence de comportement du matériau en-dessous et au-dessus de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ peut être expliquée par la **dynamique des échanges** entre les composantes organique et inorganique. Cette dynamique qui se produit à partir de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a déjà été mise en avant dans le phénomène de réparation. A $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, la mobilité des chaînes est limitée par les points de réticulation fixes, d'où la présence d'un plateau du module de relaxation à une valeur non nulle aux temps longs. Au contraire, les modules de relaxation testés à des températures supérieures à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ atteignent une valeur quasi nulle. Ceci est dû à la dynamique des points de réticulation

qui permet, en addition de la dynamique des chaînes et des liaisons hydrogènes, de relaxer complètement les contraintes.

Enfin, on suppose que la **mobilité des segments rigides**, dont la température T_g se situe autour de 90 °C, joue un rôle secondaire dans la relaxation du fait que l'échange des points de réticulation, présents au niveau des segments rigides, se fait à une température plus faible.

La mobilité des chaînes, et plus précisément la mobilité d'une part des segments souples et d'autre part des segments rigides, l'échange des points de réticulation au niveau des liaisons hybrides organique/inorganique et enfin, les liaisons hydrogènes sont des phénomènes accélérés par la température, en accord avec la diminution des temps de relaxation lors de l'élévation de température.

Tous ces phénomènes sont à l'origine de la relaxation, ne nous permettant pas d'attribuer un temps de relaxation à chaque phénomène.

Ainsi, ces expériences nous ont permis de mettre en avant, en plus des tests qualitatifs de remise en forme et des tests de réparation, **la dynamique et la redistribution des liaisons hybrides** au sein du matériau de façon quantitative.

III.2-Phénomène de fluage

Dans cette partie est développé le fluage, phénomène caractéristique des matériaux viscoélastiques. Cette méthode, complémentaire à l'étude des phénomènes de relaxation de contrainte, doit permettre également de mettre en évidence le comportement dynamique des matériaux hybrides, en particulier pour des applications de thermoformage.

Pour quantifier le phénomène de fluage, il est possible de suivre l'évolution de la déformation en fonction du temps sous l'application d'une contrainte fixe et à une température donnée. Cette contrainte est choisie de façon à se placer dans le régime de viscoélasticité linéaire du matériau. En pratique, sur la machine d'analyse mécanique dynamique, une contrainte en torsion constante est appliquée à t_0 et pendant toute la durée du test. Au cours du temps, la déformation est mesurée et enregistrée (*Figure 3-33*).

Deux comportements sont alors classiquement attendus.^[1] D'une part, lors de ce test, les réseaux polymères subissent seulement une déformation élastique (*Figure 3-33, en bas à*

gauche). Cette dernière se décompose en général en une déformation élastique instantanée entre les points A et B et une déformation élastique différée entre les points B et C. La déformation n'évolue plus au cours du temps à partir du point C. Lorsque la contrainte est relâchée, cette déformation est recouvrée et le matériau n'a pas de déformation résiduelle. D'autre part, les polymères non réticulés subissent la déformation élastique décrite précédemment, mais également un fluage visqueux. Après le point C, la déformation continue à augmenter de façon linéaire (Figure 3-33, en bas à droite). En relâchant la contrainte, la déformation ne sera pas totalement recouvrée : le matériau a subi une déformation irréversible pendant le fluage visqueux.

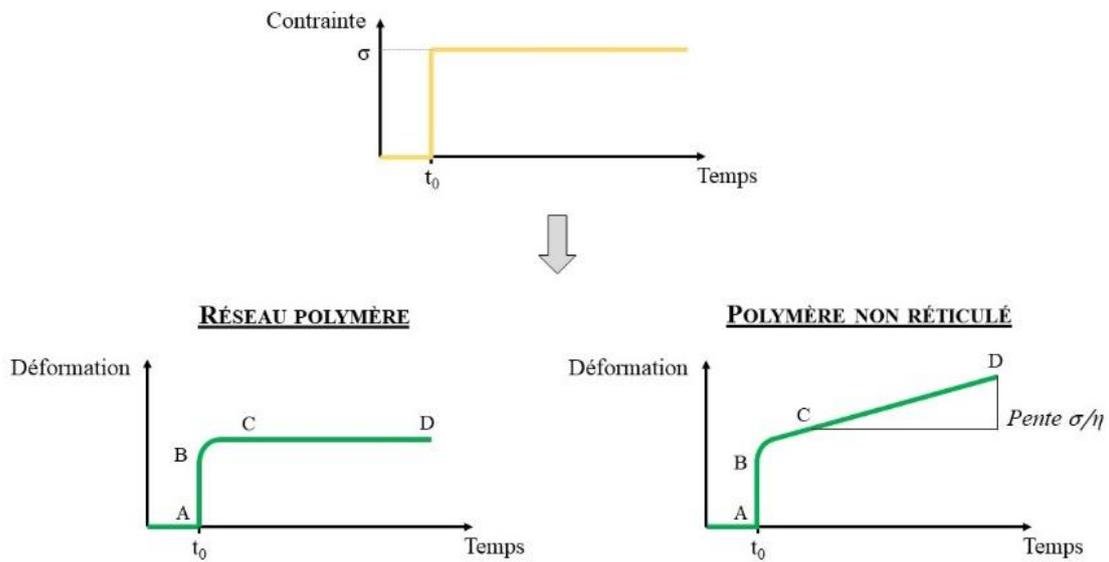


Figure 3-33 : Consigne en contrainte (haut) et réponse en déformation (bas) du test de fluage pour les thermodurs et les thermoplastiques.^[1]

En réponse à une sollicitation en cisaillement, la déformation d'un solide parfaitement élastique suit la loi de Hooke (équation 3.6), alors que celle d'un liquide idéal suit la loi de Newton (équation 3.7). Si le principe de superposition de Boltzmann est vérifié, la déformation d'un matériau viscoélastique linéaire suit l'équation 3.8. G , σ , γ et η représentent respectivement le module de cisaillement, la contrainte, la déformation de cisaillement et la viscosité.^[1]

$$\sigma = G * \gamma \quad (3.6)$$

$$\gamma = \frac{\sigma}{\eta} * t \quad (3.7)$$

$$\gamma = \frac{\sigma}{G} + \frac{\sigma}{\eta} * t \quad (3.8)$$

III.2.1-Régime linéaire

Il est important de déterminer une contrainte à imposer lors du test de fluage qui permet de rester dans le régime de viscoélasticité linéaire. Pour cela, des tests de balayage en amplitude sont effectués sur la DMA à la température maximale et à des températures intermédiaires du test de fluage. L'amplitude de déformation varie de 0,01 à 10 %. La fréquence et la force normale de ces tests sont respectivement fixées à 1 Hz et à 0,25 N. Au vu des courbes de balayage en amplitude obtenues (*Figure 3-34*), tracées en fonction de la contrainte de cisaillement, cette dernière sera fixée à 2 000 Pa pour des taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 et 1 : 1,5. Elle sera augmentée à 10 000 Pa pour le matériau avec un taux d'hybridation de 1 : 1.

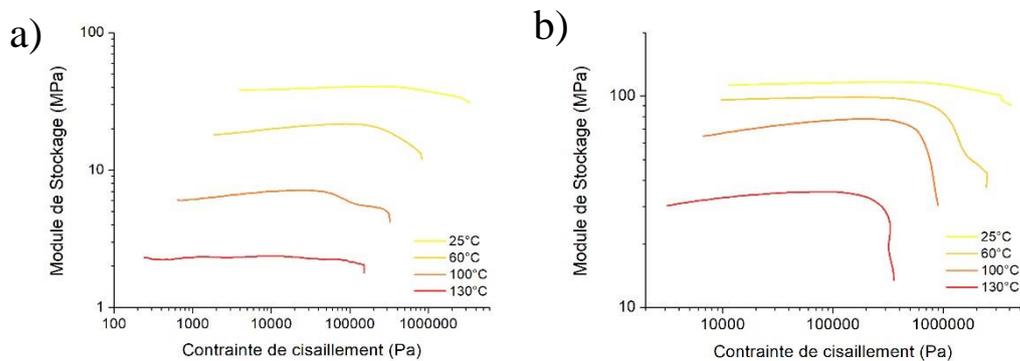


Figure 3-34 : Tests de balayage en amplitude, de 0,01 à 10 %, à différentes températures pour des matériaux a) hybrC (1 : 1,5) et b) hybrC (1 : 1) (droite).

III.2.2-Fluage et détermination de l'énergie d'activation

Afin de quantifier la capacité du matériau à s'adapter à une contrainte imposée, des tests de fluage sont effectués. La contrainte, déterminée précédemment par les tests de balayage en amplitude, est imposée à partir de $t_0 = 600$ s et est gardée constante au cours du temps. Les tests de fluage sont effectués à différentes températures, entre -20 °C et 130 °C.

La Figure 3-35 représente les courbes de fluage pour trois matériaux hybrides hybrC (1 : 1), hybrC (1 : 1,5) et hybrC (1 : 2). Ces matériaux ont subi un traitement thermique de 16 heures à 100 °C.

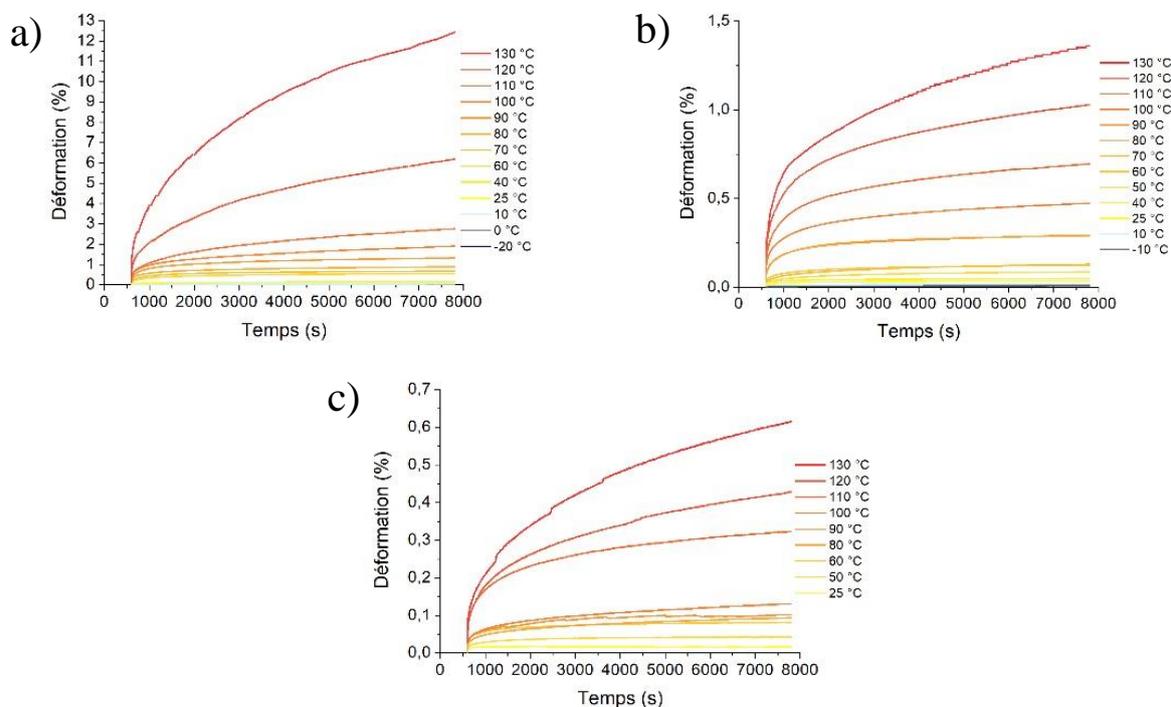


Figure 3-35 : Courbes de fluage pour les matériaux hybrides a) hybrC (1 :2) ($\sigma = 2\ 000\ Pa$), b) hybrC (1 : 1,5) ($\sigma = 2\ 000\ Pa$) et c) hybrC (1 : 1) ($\sigma = 10\ 000\ Pa$).

Il apparaît clairement que le matériau hybride flue à haute température et que ce fluage est nettement plus marqué pour des taux d'hybridations plus faibles. À une température de 130 °C et pour une contrainte imposée de 2 000 Pa, le matériau avec un taux Ti : -CO₂H de 1 : 2 atteint une déformation de cisaillement d'environ 12,4 % au bout de 7 200 s, tandis que celui d'un taux de 1 : 1,5 ne se déforme qu'à 1,4 %. Quant au matériau avec un taux de 1 : 1, il se déforme très peu, atteignant une déformation de 0,6 % avec une contrainte cinq fois plus élevée.

Toutes les courbes présentent le même profil, constitué de deux régimes. Pour des températures relativement basses, les courbes de fluage se rapprochent de celle d'un réseau polymère. Pour des températures relativement élevées, le matériau flue et les courbes de fluage se rapprochent de celle d'un polymère non réticulé ou d'un thermoplastique. Il est intéressant de noter que l'on retrouve l'existence d'une température critique autour de 60 °C, présente

également dans les phénomènes de réparation et de relaxation de contrainte, qualifiée de température d'activation et assimilée à la température d'échange des liaisons métal-ligands.

Le comportement en fluage des matériaux hybrides synthétisés est alors schématisé sur la *Figure 3-36*.

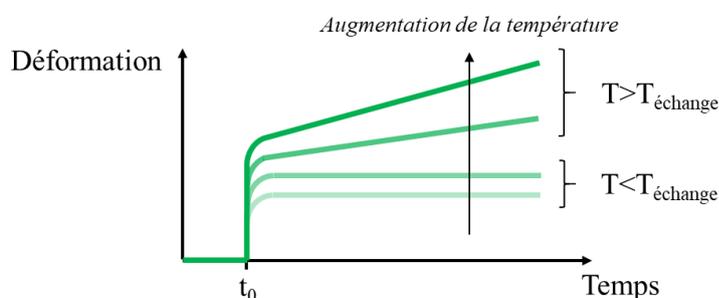


Figure 3-36 : Comportement en fluage des matériaux hybrides synthétisés.

Ces courbes de fluage nous permettent de remonter à une grandeur importante, la viscosité η du matériau. D'après l'équation 3.8, elle est déterminée via la pente qui suit la déformation élastique, comme indiquée sur la *Figure 3-33*. Le diagramme d'Angell présenté sur la *Figure 3-37* représente la viscosité des trois matériaux précédents en fonction du rapport T_g/T , la T_g étant la température de transition vitreuse des segments souples du matériau considéré.

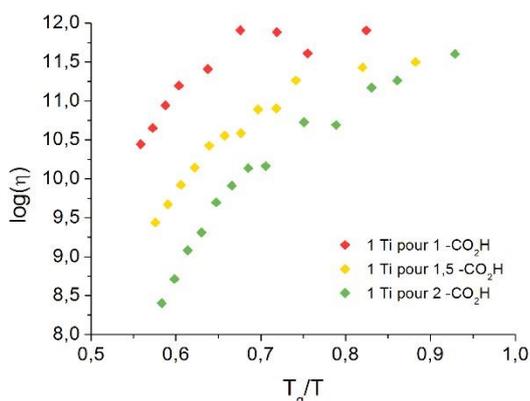


Figure 3-37 : Diagramme d'Angell des matériaux hybrides hybrC.

Les deux régimes décrits précédemment sont retrouvés sur l'évolution de la viscosité en fonction de la température, avec une rupture de pente autour de 60 °C. Ceci est en accord avec l'évolution des courbes de déformation en fonction du temps. Comme la température de

transition vitreuse pour les trois matériaux présentés varie entre -48 °C et -38 °C, une température de 60 °C correspond à un rapport T_g/T compris entre 0,68 et 0,71.

Pour des valeurs de T_g/T élevées, c'est-à-dire supérieures à 0,70 environ, la viscosité varie légèrement avec l'augmentation de température, voire très peu pour le taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1. Pour des températures comprises entre -20 °C et 60 °C, la viscosité η est comprise entre 10^{10} et 10^{12} pour tous les matériaux. Lorsque la température tend vers la température de transition vitreuse du matériau, soit T_g/T tendant vers 1, la viscosité tend vers 10^{12} .^[4,5] Pour des valeurs de T_g/T inférieures à 0,70 environ, la viscosité varie plus fortement.

Le profil de la courbe $\log(\eta) = f(T_g/T)$ sur la seconde phase semble linéaire. En se rapprochant de l'étude sur les vitrimères présentée dans le *Chapitre 1 (partie II.2.3)* et en supposant que la viscosité suit une loi d'Arrhénius (*équation 3.9*), une énergie d'activation E_a peut être déterminée (*Tableau 3-7*). Les valeurs pour la première phase sont également renseignées, malgré leur faible coefficient de corrélation.

$$\eta = \eta_0 * \exp\left(\frac{E_a}{R * T}\right) \quad (3.9)$$

Tableau 3-7 : Valeurs des énergies d'activation calculées à partir de l'évolution de la viscosité en fonction de T_g/T et celles du coefficient de corrélation R^2 .

Taux d'hybridation	« E_a » (kJ/mol) $T_g/T \gtrsim 0,70$	E_a (kJ/mol) $T_g/T \lesssim 0,70$
1 Ti pour 2 -CO₂H	24 ($R^2=0,91$)	77 ($R^2=0,98$)
1 Ti pour 1,5 -CO₂H	14 ($R^2=0,65$)	63 ($R^2=0,98$)
1 Ti pour 1 -CO₂H	3 ($R^2=0,88$)	52 ($R^2=0,97$)

Pour des températures faibles, soit pour $T_g/T \gtrsim 0,70$, l'énergie d'activation calculée augmente, lorsque le taux d'hybridation diminue. Pour des températures plus élevées, soit $T_g/T \lesssim 0,70$, et en considérant l'accumulation des énergies d'activation, une énergie d'activation d'environ 49-53 kJ/mol est calculée quel que soit le taux d'hybridation.

En ce qui concerne les premiers vitrimères époxy développés par Leibler,^[6,7] les courbes de $\log(\eta)$ en fonction de T_g/T ont un profil linéaire, suivant une loi d'Arrhénius (*Chapitre 1, Figure 1-39*). De plus, les valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues pour le matériau hybrC. Pour une valeur T_g/T de 0,65, $\log(\eta)$ vaut en effet environ 8 pour le

vitrimère époxy-acide, alors qu'il est supérieur à 9,5 pour nos matériaux hybrides, quel que soit le taux d'hybridation regardé. Par ailleurs, l'énergie d'activation obtenue pour ces vitrimères est de 80 kJ/mol pour la résine époxy-acide et de 88 kJ/mol pour la résine thermodur époxy-anhydride. L'énergie calculée dans le cas des matériaux hybrides synthétisés est d'environ 50 kJ/mol. Cette différence peut être due à la contribution des liaisons hydrogènes.

III.2.3-Modélisation du phénomène de fluage

Dans le cas d'un matériau viscoélastique, le comportement en fluage peut être modélisé par le **modèle de Kelvin-Voigt**.^[1] Ce modèle associe dans un montage en parallèle un ressort de module E pour la composante élastique et un amortisseur de viscosité η pour la composante visqueuse (Figure 3-38). Le modèle de Maxwell n'est pas satisfaisant dans le cas du fluage.^[1]

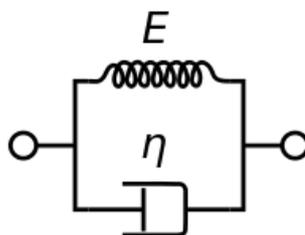


Figure 3-38 : Représentation schématique du modèle de Kelvin-Voigt pour un matériau viscoélastique.^[1]

Dans le cas d'un matériau simple, la réponse à une expérience de fluage en tension d'un matériau viscoélastique s'écrit comme le montre l'équation 3.10, qui détermine la fonction fluage $\mathcal{F}(t)$, valant $\varepsilon(t)/\sigma$. La constante τ est appelée le **temps de retard**, que l'on peut exprimer également à l'aide de la viscosité $\tau = \eta/E$. La constante J_r , valant $1/E$, est définie comme une complaisance. Les détails de l'obtention de cette équation sont donnés en Annexe 7. Dans ce cas simple, ce temps de retard unique correspond à une fonction de fluage valant 37 % de la complaisance J_r .

$$\mathcal{F}(t) = J_r * \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right) \quad (3.10)$$

Dans le cas de matériaux plus complexes, le modèle de Kelvin-Voigt généralisé permet de modéliser le comportement du système. Ce modèle associe un nombre fini de branches du modèle de Kelvin-Voigt simple en série, ainsi qu'un ressort et un amortisseur, schématisé en

Annexe 7. La fonction de fluage résultante est alors la somme des contributions de chaque branche (équation 3.11).

$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{E_0} + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{n=1}^N J_{rn} * \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right) \right] \quad (3.11)$$

Le terme η_0 représente la viscosité newtonienne de l'amortisseur isolé ; il doit être omis dans le cas d'un réseau tridimensionnel.^[1]

Dans un premier temps, considérons un modèle simple pour nos courbes expérimentales de fluage, même si plusieurs phénomènes sont attendus comme évoqué au cours de l'expérience de relaxation de contrainte. Prenons pour exemple la courbe de fluage obtenue à 110 °C pour le matériau présentant un taux Ti : -CO₂H de 1 : 2. La Figure 3-39 montre la courbe $\gamma(t)$ expérimentale, ainsi que le modèle simple.

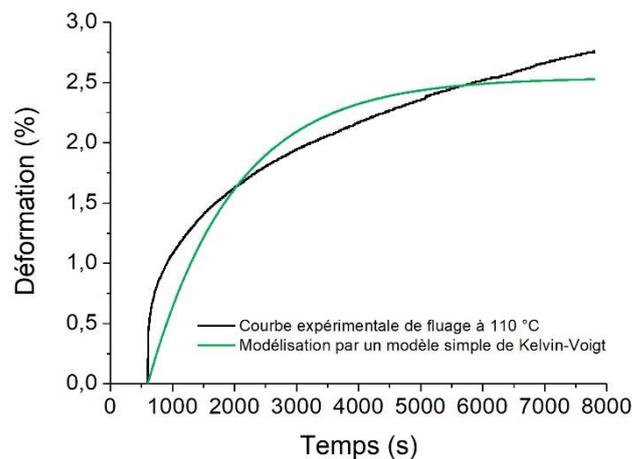


Figure 3-39 : Modélisation du fluage à 110 °C du matériau hybrC (1 : 2) par un modèle simple de Kelvin-Voigt.

Les courbes expérimentale et modélisée par un modèle simple ne s'ajustent pas. Le coefficient de détermination R^2 vaut seulement 0,8735, ce qui n'est pas satisfaisant. Comme attendu après les relaxations de contrainte, plusieurs phénomènes se passent pendant le fluage également. De même que pour la relaxation de contrainte, les modèles généralisés à deux ou trois exponentielles sont testés (Figure 3-40). Le modèle à trois exponentielles s'ajuste bien à la courbe expérimentale, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,9997.

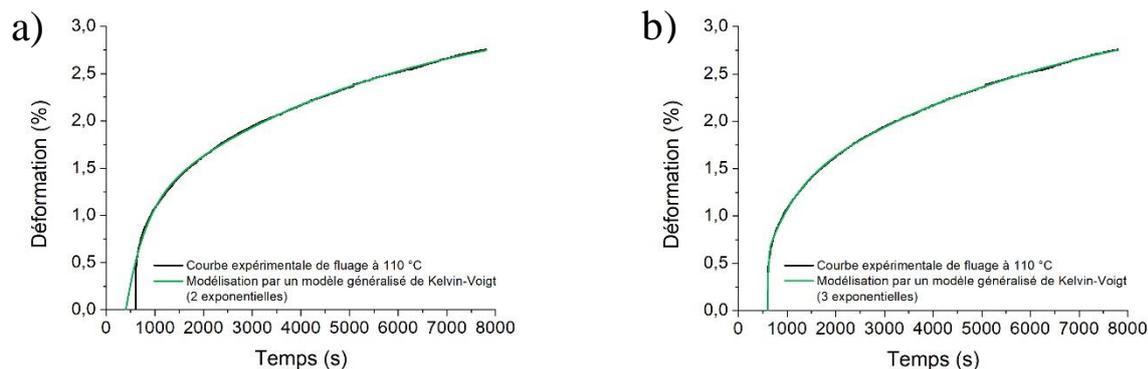


Figure 3-40 : Modélisation du fluage à 110 °C du matériau hybrC (1 : 2) par un modèle généralisé de Kelvin-Voigt à a) deux ou b) trois exponentielles.

Ce modèle est alors appliqué pour toutes les courbes expérimentales de fluage pour le matériau hybride de taux $Ti : -CO_2H$ de 1 : 2, dont les valeurs du coefficient de détermination sont supérieures à 0,998. Les trois temps de retard sont de l'ordre de grandeur de quelques secondes (τ_1), quelques centaines de secondes (τ_2) et plusieurs milliers de secondes (τ_3).

Les courbes $\ln(\eta) = \ln(\tau^*E)$, tracées en fonction de $1/T$, ne suivent pas une loi d'Arrhénius, contrairement à ce qui était attendu au vu de la littérature sur les vitrimères desquels nos systèmes semblaient se rapprocher. Elles présentent une tendance à suivre une loi de William-Landel-Ferry. Pour des thermoplastiques, au-dessus de leur température de transition vitreuse, la viscosité diminue selon une loi de William-Landel-Ferry lorsque la température augmente. Cependant, il a été largement montré au cours des *Chapitres 2 et 3* que les matériaux hybrides synthétisés sont des réseaux polymères possédant une stabilité dimensionnelle à toute température. Ainsi, les phénomènes dynamiques apporteraient une contribution de type thermoplastique pour un matériau réticulé. Il est difficile de se rapprocher de la bibliographie existante sur les vitrimères ici, puisque la modélisation du fluage n'est pas décrite dans les rapports^[2,8-10] et que le phénomène dynamique était décrit seulement avec un modèle simple pour la relaxation de contrainte. Ici, la modélisation à trois exponentielles correspond aux courbes expérimentales, ce qui signifie plusieurs contributions dans la dynamique. Par ailleurs, il ne faut pas oublier que le modèle de Kelvin-Voigt est décrit dans la littérature pour des sollicitations en tension, contrairement à la sollicitation en torsion imposée à nos matériaux, et ce malgré la très bonne correspondance entre les courbes expérimentales et les modélisations.

III.2.4-Discussion

Une modélisation de Kelvin-Voigt généralisée à trois exponentielles représente bien l'allure expérimentale des courbes de fluage. Ainsi, à l'instar du phénomène de relaxation de contrainte, cela signifie que plusieurs phénomènes au sein du système peuvent être responsables du fluage. Ce point va nous permettre de comprendre et d'expliquer l'allure des courbes de déformation et de la viscosité en fonction de la température.

Pour des températures inférieures à 60 °C, le matériau se comporte comme un réseau polymère. Peu de fluage est observé sur les courbes de déformation en fonction du temps. Quant à elle, la viscosité varie légèrement avec la température. Cette évolution est due ici aux segments souples, dynamiques à ces températures qui sont supérieures à leur température de transition vitreuse. Le mouvement des chaînes est accru avec la température et ceci est d'autant plus marqué que les chaînes sont moins contraintes par les points de réticulation, soit pour un taux d'hybridation plus faible. Ceci explique également pourquoi la valeur de l'énergie calculée pendant ce régime diminue avec l'augmentation du taux d'hybridation. Cette **dynamique de chaînes** n'est pas suffisante pour observer un important fluage sur les courbes de déformation en fonction du temps, ce qui est en accord avec la présence d'un réseau. En plus de cette dynamique de chaînes, les liaisons hydrogènes ne sont pas innocentes dans ce phénomène dynamique.

Autour de 60 °C, un changement de régime est observé sur les courbes de fluage, aussi visible par la rupture de pente dans l'évolution de la viscosité en fonction de la température. Une température de 60 °C n'est pas inconnue sur nos matériaux hybrides. En effet, nous l'avons déjà au préalable qualifiée de **température d'activation** des échanges à l'interface hybride pour la réparation (*partie I*) et pour la relaxation de contrainte (*partie III.1*). Le déclenchement des échanges explique cette rupture de pente. Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de chute drastique de la viscosité, comme il est décrit pour des échanges dissociatifs tels que Diels-Alder^[11-14] par exemple (*Chapitre 1, partie II.2.2*). L'évolution de la viscosité vient alors conforter l'idée d'un **échange associatif** au sein de ces matériaux hybrides. Les matériaux conservent l'intégrité de leur réseau à toute température.

Pour des températures supérieures à 60 °C, l'évolution plus marquée de la viscosité en fonction de la température est alors attribuée aux échanges se produisant au niveau des liaisons

métal-ligands. Il est alors important de noter le double rôle de la température, de déclencheur des réactions d'échange sur le titane et d'accélérateur de ces dernières.

Pour le taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1, ce phénomène de fluage est aussi visible malgré les conclusions de non-échange possible, faites dans la *partie II* à propos de la réparation. Cela pourrait être expliqué par un écart à la stœchiométrie entre le titane et les fonctions carboxyliques, le taux réel de fonctions engagées dans les liaisons métal-ligands et un léger fluage dû à la dynamique des segments souples qui représentent une part importante du matériau.

Ne dépendant pas du taux d'hybridation, l'énergie d'activation de l'écoulement visqueux calculée pendant ce régime, d'environ 50 kJ/mol, est attribuée à la dynamique d'échange. Cette énergie se situe dans les mêmes ordres de grandeur que les premiers vitrimères, résines thermodurs époxy (~80 kJ/mol). La différence est certainement due à la contribution des liaisons hydrogènes dans la dynamique pour les matériaux hybrides.

Les temps de retard obtenus par la modélisation ne peuvent pas être attribués précisément à un des phénomènes cités précédemment, qui sont la mobilité des chaînes, les liaisons hydrogènes et l'échange des liaisons dynamiques. La modélisation met en lumière des contributions se rapprochant du comportement de thermoplastiques, bien que nos matériaux soient des réseaux polymères.

III.2.5-Fluage et thermoformage

Un matériau torsadé

Le même test de fluage est effectué en appliquant un couple plus élevé tout en restant dans le domaine linéaire. Ainsi, un couple de 50 µN.m est imposé à partir de $t_0 = 600$ s et gardé constant au cours du temps. Les tests sont effectués sur des matériaux hybrC (1 : 1) et hybrC (1 : 2). Les résultats du fluage sont présentés sur la *Figure 3-41*.

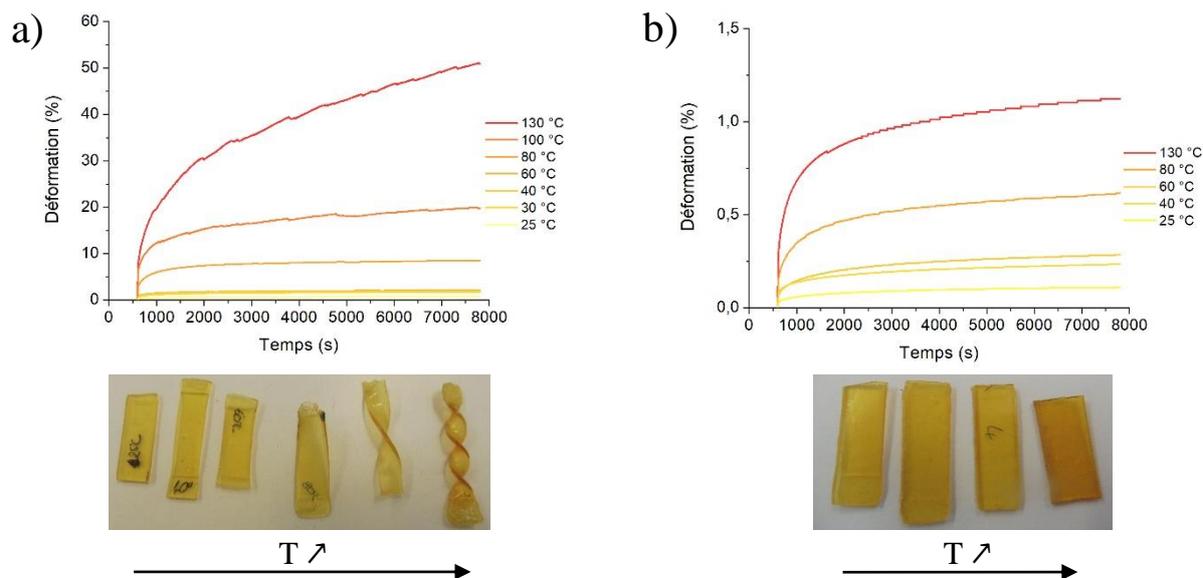


Figure 3-41 : Courbes de fluage, avec un couple imposé de $50 \mu\text{N.m}$, pour les matériaux hybrides a) hybrC (1 : 2) et b) hybrC (1 : 1).

Les mêmes observations que précédemment sont faites sur le comportement des deux matériaux, à savoir le double régime de la déformation en fonction de la température et le fluage important du matériau hybrC (1 : 2) comparé au matériau hybrC (1 : 1). Toutefois, le couple imposé étant plus important, certains échantillons ont visuellement changé de forme. Pour un taux d'hybridation $T_i : -\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 1, les échantillons fluent très peu et ne changent pas de forme. Quant au matériau avec un taux d'hybridation de 1 : 2, les échantillons n'ont pas changé de forme pour des tests de fluage faits à des températures inférieures à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, mais ceux testés à des températures supérieures à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ se sont torsadés. La forme torsadée est due à une réorganisation du réseau *via* les échanges au niveau des liaisons organique/inorganique sous contrainte et à une température supérieure à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Lorsqu'on observe les torsades obtenues, on remarque que les bords de celles-ci sont toujours droits et nets, signifiant que les matériaux n'ont pas coulé et que la forme obtenue est bien due à une réorganisation du réseau. Le matériau présente une grande stabilité dimensionnelle et peut ainsi être thermoformé. On retrouve ici l'idée d'une dynamique avec température d'activation autour de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et qui a lieu si le matériau possède des fonctions acides pendantes libres. Plus la température du test est élevée, plus le matériau est torsadé pour une durée identique du test. La dynamique est donc plus rapide lorsque la température est augmentée.

Une question légitime alors est de savoir si les matériaux gardent cette forme torsadée. Les torsades sont alors mises à l'étuve à 130 °C pendant plusieurs jours sans contrainte. Les matériaux conservent leur forme torsadée (Figure 3-42). La forme obtenue après les tests de fluage est donc une nouvelle forme permanente du matériau. En conclusion, les matériaux hybrides avec un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 ont des **propriétés de thermoformage**.

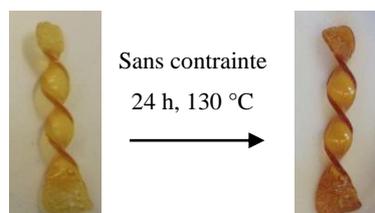


Figure 3-42 : Devenir des matériaux torsadés lors d'un traitement thermique à 130 °C pendant 24 heures sans contrainte imposée.

A titre de comparaison, le prépolymère initial, non hybridé, est également testé en fluage. Comme attendu, le matériau flue et se torsade à température ambiante (Figure 3-43), tout comme les thermoplastiques avec une T_g sub-ambiante. Le matériau ne garde pas sa forme torsadée ; il s'affaisse sur lui-même en quelques jours à température ambiante (Figure 3-43).

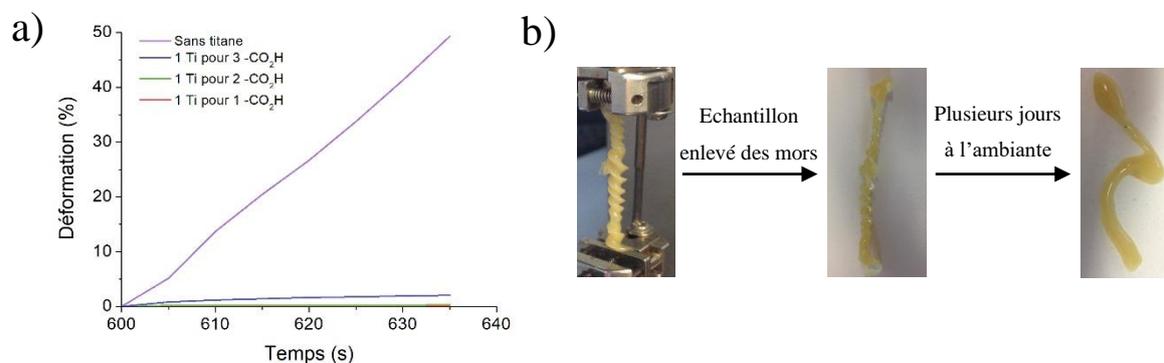


Figure 3-43 : a) Courbes de fluage obtenues à 25 °C pour le prépolymère C et les matériaux hybrides avec différents taux d'hybridation ($M = 50 \mu\text{N.m}$) et b) devenir de la torsade obtenue pour le prépolymère sans titane.

Le thermoformage a également été observé à 130 °C en imposant une contrainte de 2 000 Pa, mais pendant une durée beaucoup plus longue (supérieure à 11 heures). La forme obtenue ressemble à celle obtenue à 80 °C avec un couple de 50 $\mu\text{N.m}$ imposé pendant 7 200 s.

Une torsade détorsadée

Une autre question serait de savoir si cette forme est réversible. Pour cela, un couple de $50 \mu\text{N.m}$ est imposé au matériau hybride de taux Ti : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 2 pendant 7 200 s à 130°C afin d'obtenir une torsade à ce stade, comme étudié précédemment. Puis, le couple inverse de $-50 \mu\text{N.m}$ est imposé à son tour pendant la même durée de 7 200 s. Enfin, une dernière phase est effectuée en imposant un couple nul. La courbe de fluage obtenue *via* cette expérience est présentée sur la *Figure 3-44*.

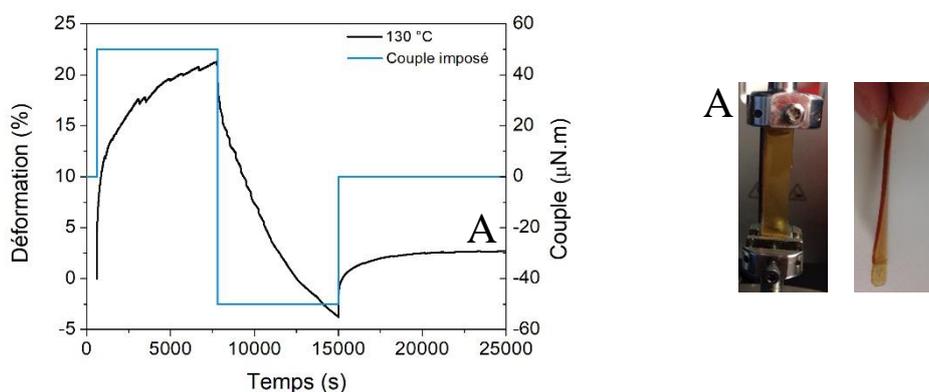


Figure 3-44 : Test de fluage à 130°C , avec un couple imposé de $50 \mu\text{N.m}$, puis $-50 \mu\text{N.m}$ et enfin un couple de $0 \mu\text{N.m}$, avec un matériau hybrC (1 : 2).

Qualitativement, le matériau hybride possède la forme qu'il avait initialement, soit un barreau DMA non torsadé. L'application d'un couple inverse au précédent a permis de contraindre l'échantillon dans l'autre sens et de réorganiser le réseau pour revenir à la forme initiale. Le fait qu'à la fin de l'application du couple $-50 \mu\text{N.m}$ la déformation soit négative peut être dû à la déformation élastique. Le temps passé avec un couple nul permet la recouvrance de la déformation élastique, bien qu'il reste une déformation irréversible (autour de 2,5 %) au matériau. Ce test a permis de montrer que la forme torsadée n'est pas une forme irréversible. Le matériau hybride avec fonctions pendantes peut donc être **thermoformé de façon réversible**.

Hors régime linéaire

Le couple imposé de 1 mN.m pendant ce test sollicite le matériau hors de sa zone de viscoélasticité linéaire à 25°C (*Figure 3-45 a*). Après avoir contraint le matériau pendant 7 200 s, une torsade est obtenue. La déformation mesurée par la DMA vaut environ 12 % (*Figure 3-45 b*), déformation proche de celle obtenue pendant le test effectué à 80°C avec un

couple de 50 $\mu\text{N.m}$ sur un matériau de même formulation et de même taux d'hybridation. La forme de la torsade semble elle-aussi similaire. Toutefois, la différence réside dans le fait que le matériau testé ici n'a pas gardé sa forme torsadée lorsqu'il a été laissé sans contrainte pendant la nuit (Figure 3-45 c)). Il n'y a donc pas eu de **réorganisation du réseau** contrairement au test mené à 80 °C avec un couple de 50 $\mu\text{N.m}$, correspondant au régime de viscoélasticité linéaire. Cette réorganisation du réseau repose bien sur l'échange au niveau des liaisons hybrides.

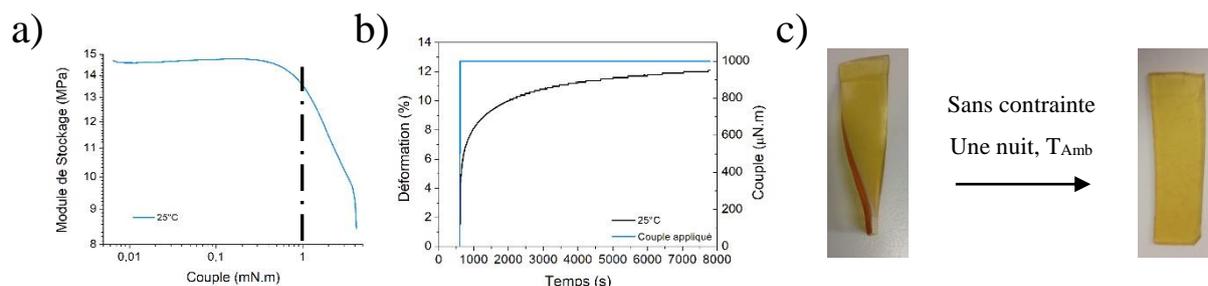


Figure 3-45 : Pour un matériau hybride hybrC (1 : 2), a) test de balayage en amplitude (1 à 10 %) à 25 °C ; b) courbe de fluage à 1 mN.m à 25 °C et c) devenir du matériau à température ambiante sans contrainte.

IV-Conclusion

Les propriétés dynamiques des matériaux hybrides, élaborés *via* des prépolymères uréthanes réticulés par un oxo-oligomère de titane dans le *Chapitre 2*, ont été décrites dans ce chapitre. Tout d'abord, elles ont été appréhendées par des tests qualitatifs. Puis, par la suite, les propriétés dynamiques ont été quantifiées *via* l'efficacité de réparation, des tests de relaxation de contrainte et de fluage.

Cette liaison métal-ligands entre les fonctions acides carboxylates et le titane, vue comme étant suffisamment forte pour réticuler les chaînes de polyuréthane dans le *Chapitre 2*, est également suffisamment labile pour assurer la dynamique et une redistribution des liaisons au sein du matériau hybride au-delà d'une certaine température.

Cette liaison hybride confère au matériau des propriétés de réparation à une température supérieure à 60 °C, avec une efficacité de réparation rapide et proche de 100 %. L'augmentation de la température permet d'accélérer le phénomène de réparation. En effet, sous presse à 60 bars, le matériau hybride hybrC (1 : 2) peut récupérer 100 % de son module en traction en

seulement 1 min. Les tests de relaxation de contrainte et de fluage ont également mis en évidence la possibilité de réarrangement du réseau, toujours pour une température supérieure à 60 °C. En plus de pouvoir se réparer, les matériaux hybrides peuvent être thermoformés à souhait sous l'application d'une contrainte à des températures modérées. Les nouvelles formes sont permanentes à toute température, mais réversibles en appliquant une nouvelle contrainte et en chauffant.

La dynamique d'échange dans ces matériaux hybrides repose sur les liaisons métal-ligands. Il a été démontré dans ce chapitre que l'échange des liaisons métal-ligands à l'interface hybride se fait de façon associative, permettant de garder à tout moment et à toute température un nombre de points de réticulation constant. Cet échange associatif permet au matériau de garder l'intégrité de son réseau. La viscosité diminue en effet avec l'augmentation de la température, mais ne présente pas de chute drastique lors du passage de la température d'activation des échanges.

Les phénomènes dynamiques sont complexes à expliquer dans le cas de ces matériaux hybrides. Plusieurs phénomènes entrent en jeu pour aider ce phénomène de réparation : la dynamique des chaînes et la présence de liaisons hydrogènes dues à la nature même du polyuréthane. La température de transition vitreuse des segments souples étant autour de -40 °C, la dynamique des chaînes est importante à considérer dans ces phénomènes dynamiques. Par ailleurs, les polyuréthanes présentent intrinsèquement un nombre important de liaisons hydrogènes, non négligeables dans la dynamique. De plus, à partir de 60 °C, l'échange au niveau des liaisons hybrides apporte la contribution la plus importante à la dynamique. Sans ces échanges, les matériaux ne présentent pas de propriétés de réparation et de thermoformage. Les matériaux synthétisés avec un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1 ne montrent pas en effet ces propriétés. Enfin, la dynamique des chaînes des segments rigides, dont la T_g est autour de 90 °C, pourrait également rentrer en jeu. L'hypothèse est qu'elle est peu contributive du fait que les échanges au niveau de certains segments rigides se produisent à des températures plus faibles. Trois phénomènes majeurs participeraient donc à la dynamique au sein du matériau, ce qui est en accord avec les modélisations des phénomènes de relaxation de contrainte et de fluage par des modèles généralisés de Maxwell et de Kelvin-Voigt à trois exponentielles. Ces contributions supplémentaires expliquent alors les temps courts de réparation, de relaxation de contrainte et de fluage.

De par l'échange associatif et le nombre de points de réticulation constant, un parallèle pourrait être fait entre les matériaux hybrides synthétisés ici et les vitrimères,^[2] dont la description a été faite dans le *Chapitre 1*. Un des avantages de ce système hybride est l'absence de catalyseur, nécessaire à la dynamique d'échange, contrairement à certains vitrimères.^[2,15]

Pour compléter cette étude, il serait intéressant de synthétiser un matériau témoin, réseau covalent, à partir du même prépolymère initial mais réticulé avec par exemple un diol ou un diisocyanate au niveau des fonctions acides carboxyliques pendantes.

Le concept a été démontré sur des matériaux hybrides « idéaux », en particulier grâce à leur grande souplesse et leur dynamique de chaînes importante. Les matériaux hybrides synthétisés et caractérisés dans les *Chapitres 2* et *3* ont des modules peu élevés. Afin de viser un large éventail d'applications et d'obtenir des modules plus élevés, voire des modules atteignant le gigapascal, ce concept doit être transposé à d'autres types de polyuréthanes.

Références

- [1] J. L. Halary, F. Lauprêtre, L. Monnerie, *Mécaniques Des Matériaux Polymères*, Belin, **2008**.
- [2] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- [3] A. Rekondo, R. Martin, A. Ruiz de Luzuriaga, G. Cabañero, H. J. Grande, I. Odriozola, *Mater. Horizons* **2014**, *1*, 237–240.
- [4] C. A. Angell, *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- [5] J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 953–972.
- [6] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- [7] M. Capelot, D. Montarnal, F. Tournilhac, L. Leibler, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664–7667.
- [8] D. Montarnal, *Use of Reversible Covalent and Non-Covalent Bonds in New Recyclable and Reprocessable Polymer Materials (Thèse)*, **2012**.
- [9] M. Roettger, *Associative Exchange Reactions of Boron or Nitrogen Containing Bonds and Design of Vitrimers (Thèse)*, **2016**.
- [10] M. Capelot, *Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères (Thèse)*, **2013**.
- [11] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, T. Joncheray, Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40234–40240.
- [12] P. Du, H. Jia, Q. Chen, Z. Zheng, X. Wang, D. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43971–43978.
- [13] Y. Zhong, X. Wang, Z. Zheng, P. Du, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41944–41952.
- [14] P. Du, M. Wu, X. Liu, Z. Zheng, X. Wang, P. Sun, T. Joncheray, Y. Zhang, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 770–776.
- [15] J. P. Brutman, P. A. Delgado, M. A. Hillmyer, *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 607–610.

Chapitre 4

**Conservation des propriétés en
conditions « extrêmes »**

Sommaire

I- Influence des conditions « extrêmes » sur les propriétés des matériaux	209
I.1- Influence sur les propriétés thermiques des matériaux	210
I.2- Influence sur les propriétés thermo-mécaniques	213
I.3- Influence sur les propriétés mécaniques en traction	214
II- Modifications chimique et structurale des matériaux	218
II.1- Hypothèses	218
II.2- Un réseau tridimensionnel conservé ?	220
II.3- Hydrolyse des liaisons uréthanes et urées	222
II.4- Hydrolyse et condensation de la composante inorganique.....	225
III- Conservation des propriétés dynamiques des matériaux hybrides	230
IV- Une solution possible pour limiter les effets ?	233
V- Conclusion.....	237

Chapitre 4 : Conservation des propriétés en conditions « extrêmes »

Pour de nombreuses applications, il est important de connaître l'influence des facteurs environnementaux sur les propriétés des matériaux, et en particulier leur résistance à l'humidité. L'humidité peut avoir des effets significatifs sur la structure des matériaux et leurs propriétés. Ainsi, ce chapitre développe l'influence de conditions « extrêmes », allant jusqu'à un taux d'humidité relative (HR) de 90 % pendant 24 heures à 50 °C, et tente d'expliquer ce qui se produit au sein des matériaux hybrides dans ces conditions, ainsi que les conséquences sur les propriétés dynamiques décrites dans le *Chapitre 3*.

Dans ce chapitre, une seule formulation de matériau hybride sera testée, correspondant au matériau hybride de type C (47 wt% de segments rigides *versus* 53 wt% de segments souples) avec deux taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1 et de 1 : 2. La même notation que précédemment sera conservée, à savoir hybrC (1 : X), avec X le taux de ligands complexants par rapport au titane.

I-Influence des conditions « extrêmes » sur les propriétés des matériaux

Afin d'observer l'influence de l'humidité sur les matériaux hybrides (dimensions 14 cm sur 9 cm), ces derniers sont coupés en deux. La première moitié est traitée dans une enceinte climatique à 50 °C dans laquelle est fixé et contrôlé le taux d'humidité relative. La seconde partie de l'échantillon est traitée dans une étuve à la même température sans contrôle d'humidité. Dans ce dernier cas, le taux d'humidité relative mesuré est inférieur à 40 %. Ces derniers matériaux seront appelés « témoins ».

Les tests ont été menés à différents taux d'humidité relative (50 % et 90 %) pour différents temps d'exposition (5 ou 24 heures). Pour toutes les conditions testées, la composition des matériaux a été étudiée pour les mêmes deux taux d'hybridation Ti : -CO₂H.

I.1-Influence sur les propriétés thermiques des matériaux

Les Figure 4-1 et Figure 4-2 présentent respectivement les thermogrammes des matériaux hybrC (1 : 2) et hybrC (1 : 1) après un traitement thermique de 24 heures à 50 °C en milieu humide (50 %HR), ainsi que leurs témoins. Pour le matériau hybrC (1 : 2), la température de transition vitreuse relative à la phase souple du matériau est plus élevée de 5 °C après le traitement à 50 % d'humidité relative (Figure 4-1). Quant au matériau hybrC (1 : 1), aucun changement significatif n'est observé (Figure 4-2).

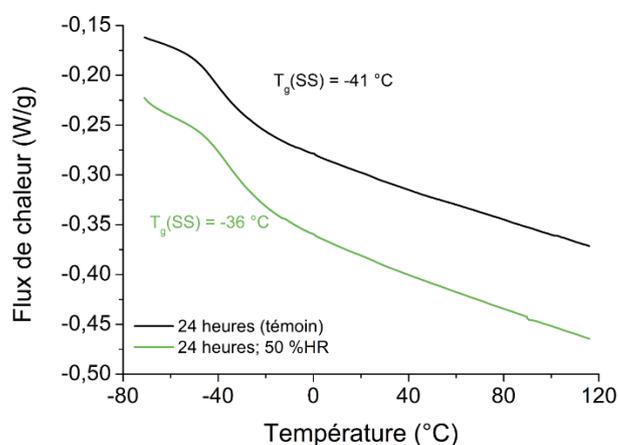


Figure 4-1 : Thermogrammes obtenus par DSC à 10 °C/min des matériaux hybrC (1 : 2) ayant subi un traitement à 50 °C pendant 24 heures, en humidité ambiante inférieure à 40 % (en noir) ou en humidité contrôlée à 50 % (en vert) (exo up).

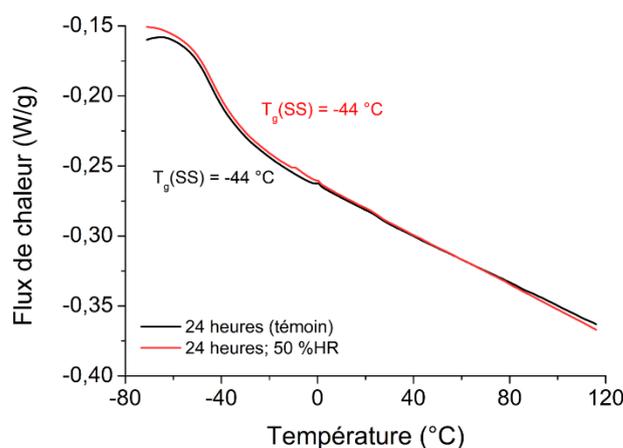


Figure 4-2 : Thermogrammes obtenus par DSC à 10 °C/min des matériaux hybrC (1 : 1) ayant subi un traitement à 50 °C pendant 24 heures, en humidité ambiante inférieure à 40 % (en noir) ou en humidité contrôlée à 50 % (en rouge) (exo up).

Quel que soit le taux d'hybridation du matériau, la température de transition vitreuse des segments souples du matériau augmente avec l'augmentation du taux d'humidité relative (Figure 4-3). En effet, pour le matériau hybrC (1 : 2), la température T_g des segments souples vaut $-41\text{ }^\circ\text{C}$ pour le matériau témoin (taux d'humidité relative inférieure à 40 %), alors qu'elle augmente à $-36\text{ }^\circ\text{C}$ et $-33\text{ }^\circ\text{C}$ lors d'une exposition à un taux d'humidité relative respectivement de 50 % et 90 %. Cette augmentation de la valeur de T_g est plus marquée pour un taux d'hybridation T_i : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 2.

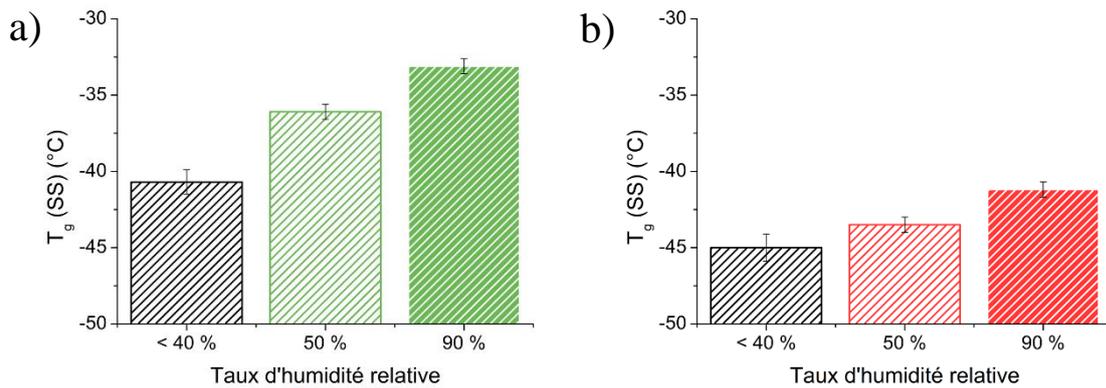


Figure 4-3 : Influence du taux d'humidité relative sur les valeurs des températures de transition vitreuse, obtenues par DSC à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, des matériaux a) hybrC (1 : 2) et b) hybrC (1 : 1) ayant subi un traitement thermique pendant 24 heures à $50\text{ }^\circ\text{C}$ (HR non contrôlée, HR = 50 % et HR = 90 %).

Pour un taux d'humidité relative fixé à 50 %, la durée d'exposition à une humidité relative élevée a également une influence sur les propriétés thermiques des matériaux. En ce qui concerne le matériau hybrC (1 : 2), l'augmentation de la température de transition vitreuse des segments souples, observée précédemment, est plus importante lorsque le matériau est laissé plus longtemps dans l'enceinte climatique (Figure 4-4 a)). Peu de différences sont observées pour le matériau hybrC (1 : 1) sur la Figure 4-4 b). Pour un taux d'humidité relative fixé à 90 %HR dans l'enceinte climatique à $50\text{ }^\circ\text{C}$, le temps a beaucoup moins d'influence sur la valeur de la température de transition vitreuse (Figure 4-5) quel que soit le taux d'hybridation. Ainsi, l'humidité relative aurait un effet maximal.

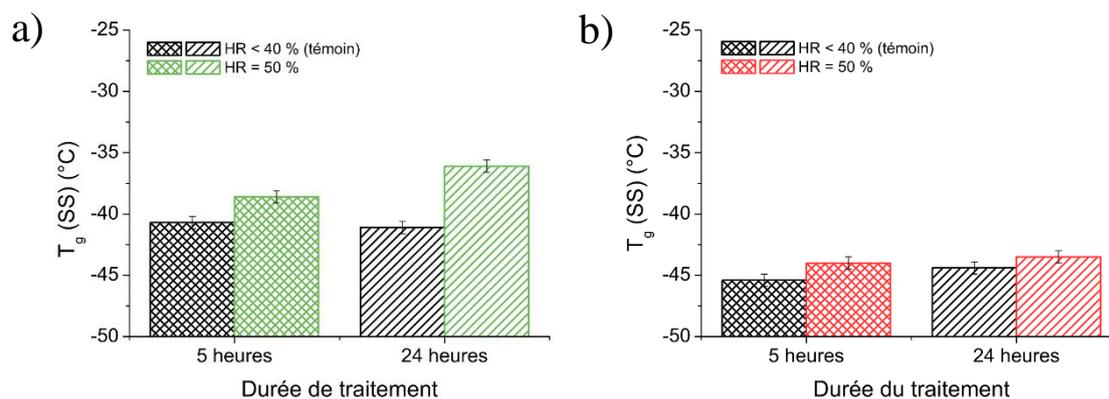


Figure 4-4 : Valeurs des températures de transition, obtenues par DSC à 10 °C/min, des matériaux a) *hybrC* (1 : 2) et b) *hybrC* (1 : 1), ayant subi un traitement thermique à 50 °C, pendant 5 ou 24 heures, à un taux d'humidité relative contrôlé de 50 %.

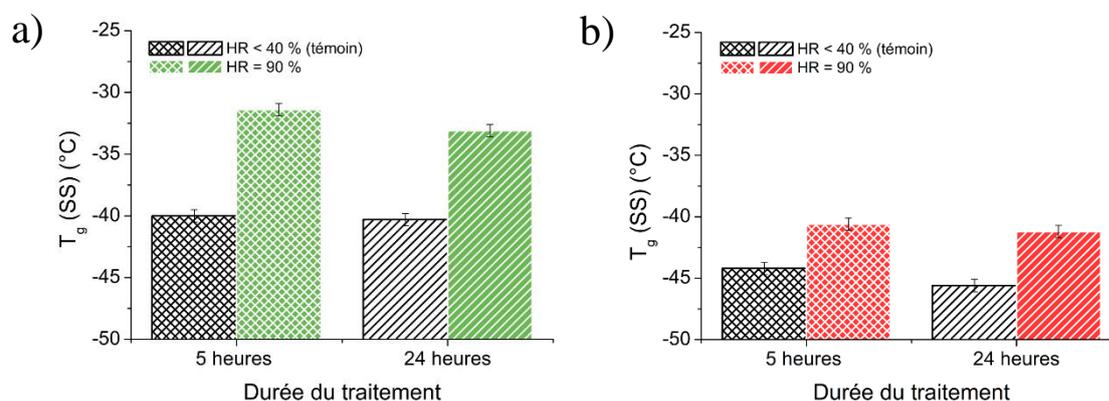


Figure 4-5 : Valeurs des températures de transition, obtenues par DSC à 10 °C/min, des matériaux a) *hybrC* (1 : 2) et b) *hybrC* (1 : 1), ayant subi un traitement thermique à 50 °C, pendant 5 ou 24 heures, à un taux d'humidité relative contrôlé de 90 %.

Quelles que soient les conditions en humidité testées, la température de transition vitreuse des segments souples reste inférieure à celle du prépolymère C seul, autour de -10 / -25 °C selon les synthèses.

Seule la température de transition vitreuse des segments souples est visible en DSC, l'évolution de la température de transition vitreuse des segments rigides lors d'une exposition à une humidité importante est observée par DMA dans la partie suivante.

I.2-Influence sur les propriétés thermo-mécaniques

Au préalable de ces tests en enceinte climatique, des tests similaires avaient été effectués en comparant un échantillon hybrC (1 : 1) traité dans une étuve à 60 °C, avec un taux d'humidité relative mesuré à 28 %, et un autre échantillon traité dans un dessiccateur avec un sel de chlorure de sodium positionné dans l'étuve à 60 °C, dans lequel le taux d'humidité relative est mesuré à 70 %. Les échantillons ont été testés en analyse mécanique dynamique à 1 Hz avec une déformation imposée de 0,01 %. La *Figure 4-6* présente les courbes de modules de conservation et de perte, ainsi que le $\tan \delta$ pour les deux matériaux. Tout d'abord, il est intéressant de retrouver sur ces courbes l'augmentation de la température de transition vitreuse des segments souples, étant ici de -28 °C contre -31 °C pour le témoin. Quant à elle, la température de transition vitreuse des segments rigides, non visible en DSC, diminue de 134 °C pour le témoin à 126 °C lors de l'exposition aux conditions extrêmes.

A faibles déformations, un taux d'humidité élevé n'a pas d'influence significative sur les modules de conservation et de perte du matériau testé hybrC (1 : 1). Quelles que soient les conditions testées, les modules de conservation des matériaux ont la même tendance à tendre vers un plateau.

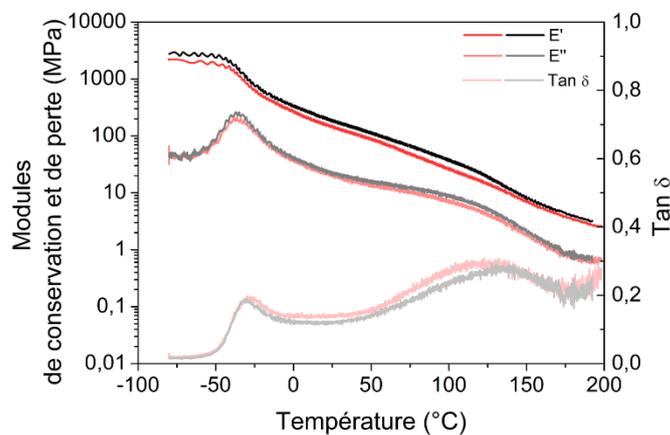


Figure 4-6 : Modules de conservation E' , de perte E'' et $\tan \delta$ des matériaux hybrC (1 : 1) témoin (en nuances de noir) et ayant subi des conditions d'humidité importante (en nuances de rouge) (test DMTA à 1 Hz et avec $\gamma = 0,01$ %).

I.3-Influence sur les propriétés mécaniques en traction

Obtenues à partir des tests de traction uniaxiale, la *Figure 4-7* présente les courbes d'élongation/rupture du matériau hybrC (1 : 2) après traitement (vert), ainsi que son témoin (noir). Les données numériques sont données dans le *Tableau 4-1* pour ce même lot d'éprouvettes.

Le module d'Young, pris à 1 % de déformation, est diminué. En effet, un module d'Young de 6,8 MPa après 24 heures à 50 % d'humidité relative dans une enceinte climatique à 50 °C est obtenu, tandis que le matériau témoin présente un module de 14,9 MPa. Pour le matériau ayant subi les conditions d'humidité plus importantes, la contrainte à la rupture est plus faible et l'élongation à la rupture plus élevée. Ce dernier présente en effet une contrainte et une élongation à la rupture respectivement de 1,02 MPa et de 66 %, tandis que ces mêmes grandeurs pour le matériau témoin valent respectivement 1,50 MPa et 45 %. Ainsi, les conditions d'humidité ont également une influence sur les propriétés mécaniques qui va dans le sens d'une **perte des propriétés mécaniques en termes de rigidité**.

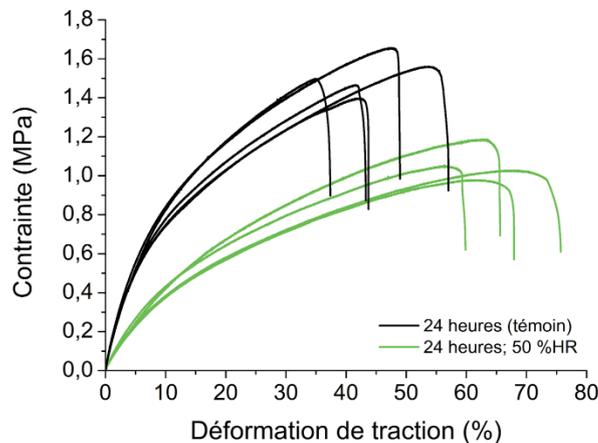


Figure 4-7 : Courbes d'élongation/rupture des matériaux hybrC (1 : 2) ayant subi un traitement à 50 °C pendant 24 heures, en humidité ambiante inférieure à 40 % (en noir) ou en humidité contrôlée à 50 % (en vert), sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

Tableau 4-1 : Grandeurs mécaniques des matériaux hybrC (1 : 2), traités sans contrôle d'humidité (HR < 40 %) ou en humidité contrôlée (HR = 50 %), tirées des courbes d'élongation/rupture de la Figure 4-7.

hybrC (1 : 2)	Sans contrôle d'humidité (HR < 40 %)	En humidité contrôlée (HR = 50 %)
Module à 1 % (MPa)	14,9 +/- 0,4	6,8 +/- 0,2
Contrainte à la rupture (MPa)	1,50 +/- 0,05	1,02 +/- 0,05
Elongation à la rupture (%)	45 +/- 4	66 +/- 3

Bien que l'effet soit moindre sur les propriétés thermiques du matériau hybrC (1 : 1), il est nettement plus visible sur le comportement en traction, comme le montre la Figure 4-8 et l'évolution des propriétés mécaniques renseignées dans le Tableau 4-2. En effet, un module d'Young de 27,0 MPa après 24 heures à 50 % d'humidité relative dans une enceinte climatique à 50 °C est obtenu, tandis que le matériau témoin présente un module de 45,4 MPa. De plus, la contrainte à la rupture diminue (2,11 MPa pour le matériau traité en humidité et 2,80 MPa pour le matériau témoin), tandis que l'allongement à la rupture augmente (23 % pour le matériau traité en humidité et 15 % pour le matériau témoin).

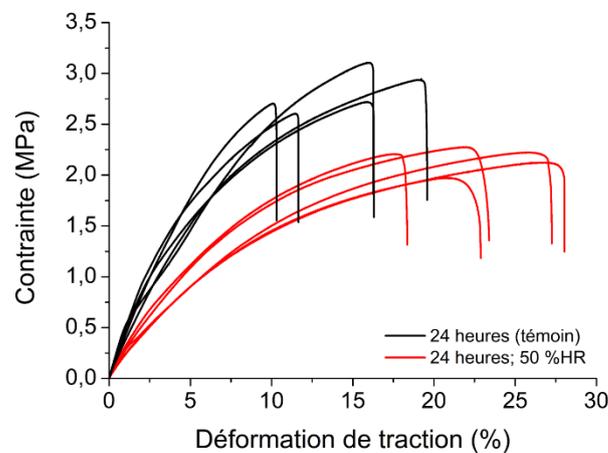


Figure 4-8 : Courbes d'élongation/rupture des matériaux hybrC (1 : 1) ayant subi un traitement à 50 °C pendant 24 heures, en humidité ambiante inférieure à 40 % (en noir) ou en humidité contrôlée à 50 % (en vert), sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

Tableau 4-2 : Grandeurs mécaniques des matériaux hybrC (1 : 1), traités sans contrôle d'humidité (HR < 40 %) ou en humidité contrôlée (HR = 50 %), tirées des courbes d'élongation/rupture de la Figure 4-8.

hybrC (1 : 1)	Sans contrôle d'humidité (HR < 40 %)	En humidité contrôlée (HR = 50 %)
Module à 1 % (MPa)	45,4 +/- 2,8	27,0 +/- 1,7
Contrainte à la rupture (MPa)	2,80 +/- 0,10	2,11 +/- 0,06
Elongation à la rupture (%)	15 +/- 2	23 +/- 2

Le **pourcentage de gain ou de perte** d'une grandeur mécanique X (module de traction à 1 %, contrainte à la rupture ou élongation à la rupture) peut être défini par l'équation 4.1. Les données calculées pour les tests effectués sont données dans le *Tableau 4-3*.

$$\%_{\text{gain ou perte}} = \frac{|X(\text{humidité}) - X(\text{témoin})|}{X(\text{témoin})} * 100 \quad (4.1)$$

Tableau 4-3 : Pourcentages de perte ou de gain des différentes grandeurs mécaniques à partir des données du *Tableau 4-1* et du *Tableau 4-2*.

%gain ou perte	hybrC (1 : 2)	hybrC (1 : 1)
Module à 1 % (MPa)	55 +/- 3 (%perte)	40 +/- 7 (%perte)
Contrainte à la rupture (MPa)	32 +/- 5 (%perte)	24 +/- 5 (%perte)
Elongation à la rupture (%)	48 +/- 19 (%gain)	60 +/- 34 (%gain)

Dans ces conditions, les pourcentages de gain ou de perte sont relativement élevés, reflétant un effet important de l'humidité sur les propriétés des matériaux, et ce quel que soit le taux d'hybridation des matériaux. Lors d'une exposition à un taux d'humidité relative de 50 % pendant 24 heures dans une étuve à 50 °C, les matériaux hybrC (1 : 2) et hybrC (1 : 1) perdent au minimum 40 % de leur module d'Young, 24 % de leur contrainte à la rupture et gagnent 48 % de leur allongement à la rupture. On retrouve ici l'idée d'un effet plus marqué pour un taux d'hybridation plus faible, en ce qui concerne le module et la contrainte à la rupture.

Tout comme pour les propriétés thermiques des matériaux, le taux d'humidité relative a également une influence sur les propriétés mécaniques de traction. Quel que soit le taux d'hybridation, le pourcentage de perte (ou de gain pour l'allongement à la rupture) est accru

lors d'une exposition à une humidité contrôlée à 90 %, par rapport à un taux d'humidité de 50 % ou par rapport à une humidité ambiante (< 40 %HR) (Figure 4-9).

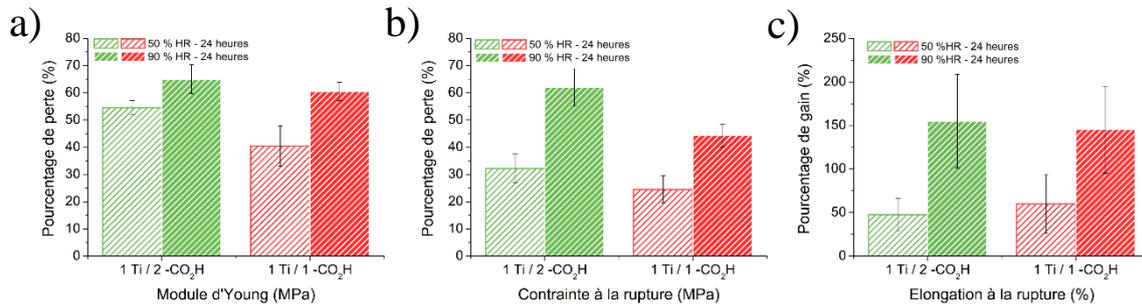


Figure 4-9 : Pourcentages de perte ou de gain (représentés en valeur absolue) en fonction du taux d'humidité relative en ce qui concerne a) le module de traction à 1 % de déformation, b) la contrainte à la rupture et c) l'élongation à la rupture.

En traction, pour un taux d'humidité relative de 50 %, le temps passé dans l'enceinte climatique a également un effet négatif sur le module de traction à 1 % de déformation et sur la contrainte à la rupture pour le matériau hybrC (1 : 2) (Figure 4-10). Le module présente une perte de 27 % lors d'une exposition pendant 5 heures et de 55 % lors d'une exposition pendant 24 heures. L'influence est moindre pour le matériau hybrC (1 : 1). En ce qui concerne l'élongation à la rupture, le matériau hybrC (1 : 2) présente peu de changement, tandis que le pourcentage de gain passe de 16 % à 60 % pour le matériau hybrC (1 : 1).

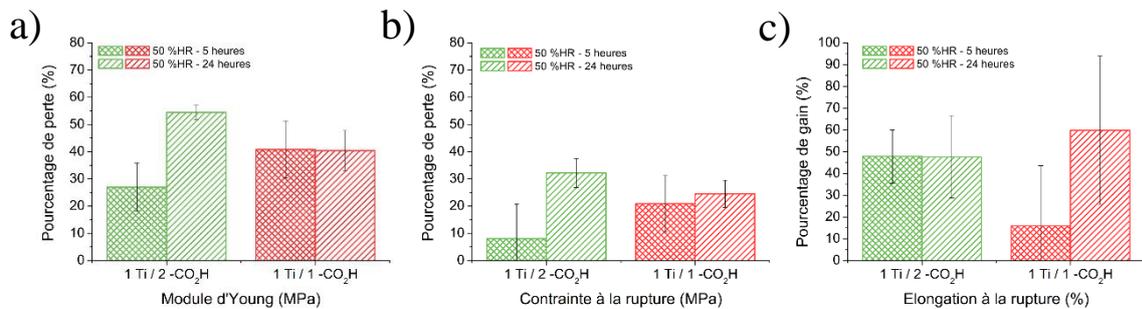


Figure 4-10 : Pourcentages de perte ou de gain (représentés en valeur absolue) en fonction de la durée passée dans l'enceinte climatique à 50 %HR en ce qui concerne a) le module de traction à 1 % de déformation, b) la contrainte à la rupture et c) l'élongation à la rupture.

Lorsque le taux d'humidité relative est fixé à 90 %, le temps a beaucoup moins d'influence sur les propriétés mécaniques (Figure 4-11) quel que soit le taux d'hybridation. L'humidité relative aurait un effet maximal.

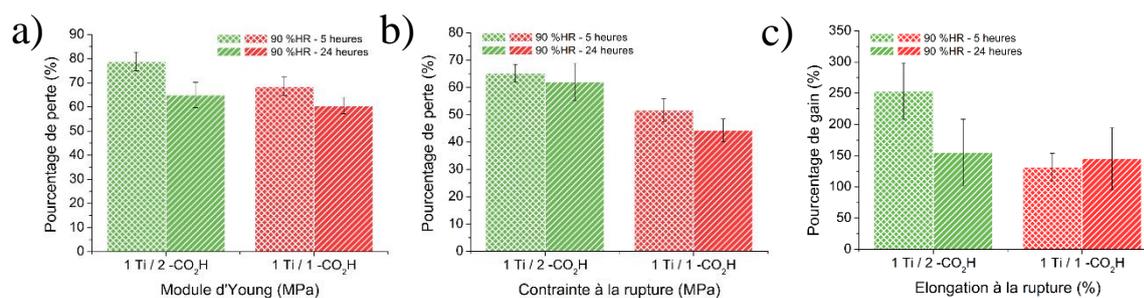


Figure 4-11 : Pourcentages de perte ou de gain (représentés en valeur absolue) en fonction de la durée passée dans l'enceinte climatique à 90 %HR en ce qui concerne a) le module de traction à 1 % de déformation, b) la contrainte à la rupture et c) l'élongation à la rupture.

Ainsi, le comportement en traction des matériaux hybrides est largement modifié lors d'une exposition à un fort taux d'humidité à 50 °C. En effet, en élevant le taux d'humidité relative dans l'enceinte climatique, les matériaux hybrides vont perdre leurs propriétés mécaniques en termes de rigidité, et ce quel que soit leur taux d'hybridation. L'effet de l'humidité est plus ou moins marqué selon les paramètres. Il semblerait qu'il atteigne un maximum à partir d'un certain taux d'humidité relative et d'une durée d'exposition dans l'enceinte climatique.

II-Modifications chimique et structurale des matériaux

II.1-Hypothèses

L'humidité relative élevée, et par conséquent la présence d'eau, ont un effet non négligeable sur les propriétés thermiques et mécaniques des matériaux hybrides hybrC. Pour des visées industrielles, cet effet ne peut être ignoré. Il est important de comprendre le(s) phénomène(s) qui se passe(nt) en présence d'eau d'un point de vue chimique, ou du moins d'émettre des hypothèses sur le(s) phénomène(s) possible(s). Il est également important de déterminer si les propriétés désirées, à savoir les propriétés dynamiques, sont modifiées, mais également de diminuer, voire d'annihiler l'effet de l'eau sur les matériaux.

A ce stade, différentes hypothèses peuvent être formulées sur l'influence d'un taux d'humidité relative élevé. L'eau pourrait en effet agir sur les différentes composantes des matériaux hybrides, puisqu'elles sont toutes intrinsèquement sensibles à l'hydrolyse.

Considérons tout d'abord la composante organique. Comme présenté dans les *Chapitres 1* et *2*, les polyuréthanes présentent de nombreuses liaisons hydrogènes intermoléculaires formées par les fonctions uréthanes ou urées au détriment des liaisons hydrogènes inter-chaînes, qui ne sont pas sans effet sur les propriétés mécaniques et dynamiques des matériaux. L'eau pourrait venir perturber ces liaisons hydrogènes en en créant de nouvelles avec les uréthanes (ou urées), et de ce fait modifierait la structure des matériaux hybrides. D'autant plus que le polyol utilisé dans la synthèse, à savoir le poly(oxyde de propylène), est relativement hydrophile. L'eau piégée en interaction avec les fonctions uréthanes et urées pourrait plastifier les segments rigides, là où la concentration de liaisons hydrogènes est la plus importante. Une seconde hypothèse serait la réaction de l'eau avec les liaisons uréthanes (ou urées). La réaction d'hydrolyse^[1] (*Figure 4-12*) conduirait à la formation de nouvelles fonctions et modifierait également la nature et la longueur des segments de chaînes entre points de réticulation. Ainsi, l'hydrolyse des fonctions uréthanes et urées, ainsi que la perturbation des liaisons hydrogènes intermoléculaires pourraient être envisagées. Ces deux hypothèses concernant la composante organique entraîneraient une perte des propriétés mécaniques, comme observé précédemment dans la *partie I.1*.

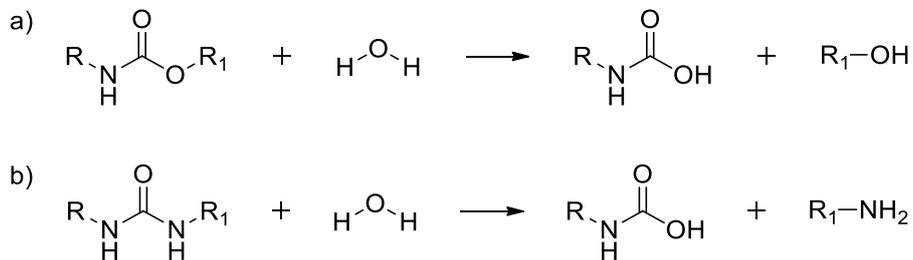
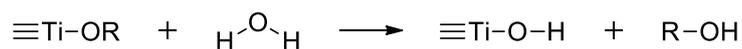


Figure 4-12 : Réactions d'hydrolyse des fonctions a) uréthanes et b) urées.^[1]

D'autre part, la composante inorganique, à base de titane, peut également être modifiée par l'eau. L'eau n'est pas inerte vis-à-vis des alcoxydes de titane et favorise les réactions de polymérisation inorganique par hydrolyse-condensation.^[2,3] Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont présentées sur la *Figure 4-13*. Le polydibutyltitanate est commercialisé avec un taux de condensation de 50 %, taux qui a déjà pu évoluer lors du processus de complexation par les acides carboxyliques (*Chapitre 2*). Une condensation supplémentaire du titane, provoquée par un taux d'humidité relative élevé, pourrait être envisagée. Ainsi, en ce qui concerne la composante inorganique est formulée une hypothèse, qui est l'hydrolyse des alcoxydes résiduels avec libération de butanol suivie de l'augmentation du taux de condensation du titane.

Hydrolyse :



Condensation :

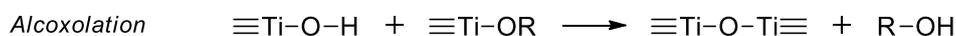
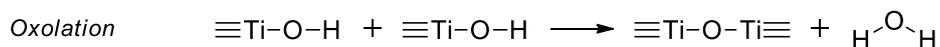


Figure 4-13 : Polymérisation inorganique via les réactions d'hydrolyse et de condensation.

Enfin, l'eau pourrait avoir une influence à l'interface hybride organique-inorganique, en venant rompre totalement ou partiellement les liaisons métal-ligands, ce qui mènerait à une dé-réticulation totale ou partielle du réseau tridimensionnel, et par conséquent à une perte des propriétés mécaniques. Ainsi, l'hypothèse de l'effet de l'eau à l'interface est l'hydrolyse des acétates engagés dans les liaisons métal-ligands avec le cation métallique. Toutefois, les courbes de module de conservation semblent être identiques pour le matériau ayant subi des conditions « extrêmes » et son témoin, d'où une même densité de réticulation.

L'évolution des températures des deux transitions vitreuses des prépolymères uréthanes, étudiée dans la *partie I*, suggère une autre hypothèse, qui ne sera pas incompatible avec les hypothèses précédemment formulées. Dans le *Chapitre 2*, il a été montré que la diminution de la T_g des segments souples et l'augmentation de celle des segments rigides des matériaux hybrides, par rapport au prépolymère seul et lors de l'augmentation du taux d'hybridation, sont dues à une meilleure ségrégation de phase entre segments souples et segments rigides. Ainsi, pendant un traitement en humidité élevée, il est possible d'imaginer que les matériaux hybrides subissent des changements de microstructure. Suite à ces modifications de microstructure, les segments de chaînes seraient plus ou moins contraints par rapport au matériau qui n'a pas subi les conditions d'humidité élevée.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons tenter de comprendre l'influence de l'eau et de vérifier ou réfuter ces différentes hypothèses.

II.2-Un réseau tridimensionnel conservé ?

Lors d'une exposition à un fort taux d'humidité relative, supérieur à 50 %, la température de transition vitreuse des segments souples augmente significativement, en

particulier pour le matériau pour lequel les fonctions acides carboxyliques sont en excès par rapport au titane (*Figure 4-1, Figure 4-3, Figure 4-4 et Figure 4-5*). L'évolution de la T_g pourrait aller dans le sens d'une dé-réticulation du réseau. En effet, en rompant le réseau, les segments souples auraient tendance à être plus mobiles et moins contraints par les points de réticulation. La température de transition vitreuse devrait alors augmenter, pour tendre vers celle du prépolymère non hybride mesurée autour de -13 °C par DSC dans le *Chapitre 2*. Toutefois, pour les matériaux testés en humidité ambiante ou à taux d'humidité élevé, les analyses mécaniques dynamiques présentées dans la *partie I (Figure 4-6)* permettaient de noter la même tendance des modules de conservation à tendre vers un plateau, supposant ainsi une réticulation conservée.

Pour réfuter de façon certaine l'hypothèse d'une perte du réseau tridimensionnel, un test de gonflement est effectué. Les matériaux hybrC (1 : 2) et hybrC (1 : 1), ayant subi un traitement thermique à 50 °C avec un taux d'humidité relative contrôlé à 50 % et 90 %, ainsi que les témoins ayant subi le même traitement à un taux ambiant d'humidité relative ($HR < 40\%$), sont immergés dans le tétrahydrofurane, bon solvant du prépolymère initial, à température ambiante pendant plusieurs jours. Les matériaux gonflent et ne se solubilisent pas, preuve d'un réseau tridimensionnel conservé malgré les conditions « extrêmes » d'humidité (*Figure 4-14*).

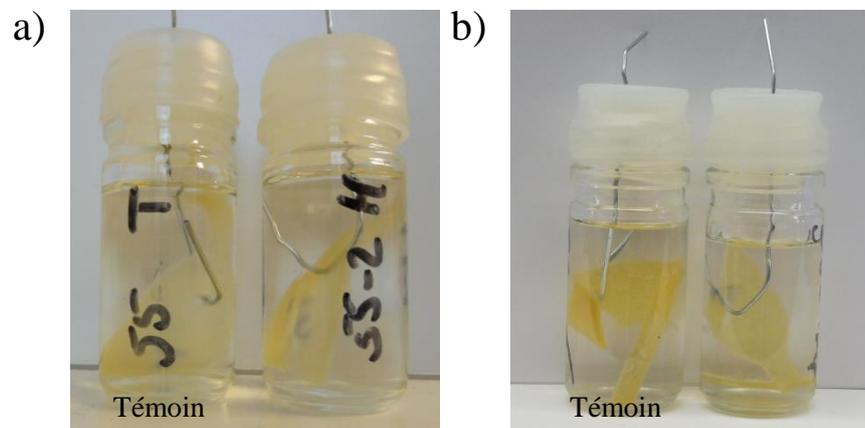


Figure 4-14 : Test de solubilité dans le THF a) du matériau hybrC (1 : 2) testé à 50 %HR (à droite) et b) du matériau hybrC (1 : 1) testé à 90 %HR (à droite), pendant 24 heures, et leurs témoins testés à taux d'humidité ambiante (à gauche).

Ainsi, le taux d'humidité relative très élevé à 50 °C ne détruit pas le réseau tridimensionnel des matériaux hybrides. De plus, le fait que les matériaux ne coulent pas sur le banc Köfler jusqu'à une température d'environ 150 °C (*Figure 4-15*), température à laquelle le

prépolymère seul coule (Chapitre 2), démontre également la conservation d'un réseau tridimensionnel.

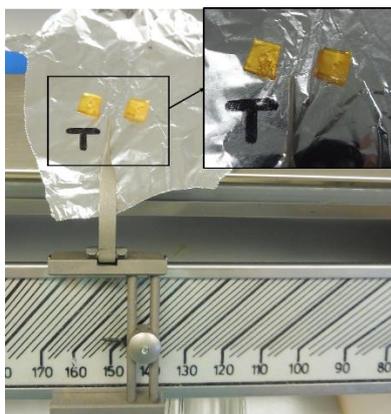


Figure 4-15 : Comportement du matériau hybrC (1 : 2) témoin (noté T) et de celui testé à fort taux d'humidité relative à une température autour de 150 °C.

L'évolution de la température de transition vitreuse des segments souples vers des températures plus élevées n'est donc pas expliquée par une perte du réseau. L'évolution des deux températures de transition vitreuse pourrait alors correspondre à une micro-ségrégation de phase différente, à savoir une phase souple et une phase rigide riche en composante inorganique moins bien ségréguées, comme il a été évoqué dans les hypothèses. Toutefois, l'augmentation de la température de transition vitreuse des segments souples pourrait tout de même être due à une réticulation différente et à des segments de chaînes plus contraints.

II.3-Hydrolyse des liaisons uréthanes et urées

Une autre hypothèse était un effet de l'eau sur les fonctions uréthanes et urées. Les réactions d'hydrolyse attendues sont présentées sur la Figure 4-12. Dans le cas de l'hydrolyse de la fonction uréthane ou urée, il y a formation d'acide carbamique et respectivement d'alcool ou d'amine. Les acides caramiques sont connus pour être instables et peuvent se décomposer en dioxyde de carbone et amine selon la réaction présentée sur la Figure 4-16.

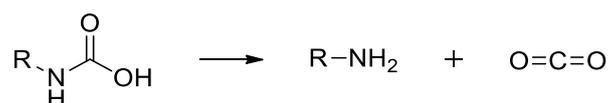


Figure 4-16 : Décomposition de l'acide carbamique en amine et dioxyde de carbone.^[1]

A ce stade, il est primordial de noter qu'en cas d'hydrolyse des fonctions uréthanes ou urées présentes dans les matériaux hybrides, les produits en résultant sont des composés organiques qui possèdent des doublets d'électrons non-liants. Ce sont donc des bases de Lewis qui peuvent réagir avec les cations métalliques, pour créer de nouvelles liaisons métal-ligands qui pourront intervenir dans la formation du réseau. Ainsi, cela ne causerait sans doute pas la perte du réseau tridimensionnel des matériaux hybrides.

Par infrarouge, il est possible de vérifier simplement la présence de fonctions uréthanes grâce aux bandes de vibration d'élongation caractéristiques des liaisons C=O de la fonction uréthane à environ 1730 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} . Deux échantillons hybrC (1 : 2) sont comparés, après avoir été mis dans une étuve à 60 °C pendant 24 heures. Le premier a été positionné tel quel dans l'étuve, tandis que le second a été traité dans un dessiccateur, lui-même introduit dans l'étuve. Le taux d'humidité relative mesuré dans le dessiccateur est supérieur à 90 % de par la présence d'un sel de chlorure de sodium. La *Figure 4-17* présente les spectres infrarouges de ces deux matériaux. Les deux spectres sont comparables. Ainsi, les liaisons uréthanes et urées sont toujours présentes. La présence d'amines est difficile à détecter en infrarouge, puisque leurs signaux sortent autour de $3550 - 3350\text{ cm}^{-1}$, aux mêmes nombres d'onde que les fonctions acides carboxyliques et les liaisons N-H de l'uréthane ou l'urée.

En regardant plus précisément les bandes de vibration d'élongation des bandes C=O, une légère différence peut être notée. Le pic correspondant aux bandes C=O des fonctions uréthanes liées par liaisons hydrogènes à 1709 cm^{-1} semble en effet moins important pour le matériau qui a subi le fort taux d'humidité relative. Bien que l'eau piégée dans le matériau crée de nouvelles liaisons hydrogènes avec les uréthanes, il se pourrait que ces dernières soient légèrement perturbées. Cela est difficile à confirmer avec l'infrarouge.

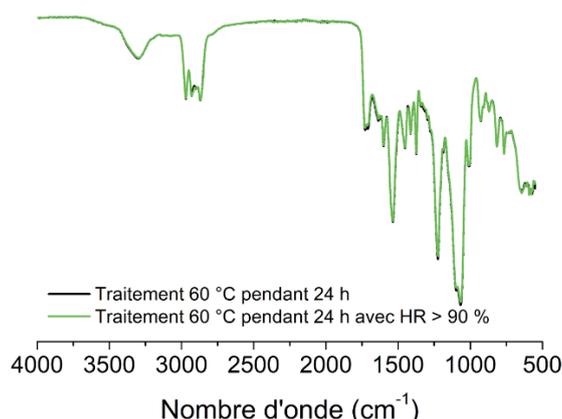


Figure 4-17 : Spectres infrarouges des matériaux hybrC (1 : 2), ayant subi un traitement à 60 °C sans contrôle d'humidité (noir) et dans un dessiccateur avec un taux d'humidité relative supérieur à 90 % (vert).

Pour des taux d'humidité relative de 90 %, les thermogrammes obtenus par DSC des matériaux hybrC, quel que soit le taux d'hybridation, présentent un léger décalage dans la température de transition vitreuse vers les températures inférieures, comme il est visible sur la Figure 4-18 pour le matériau hybrC (1 : 2) testé à 90 %HR pendant 24 heures. En effet, la température de transition vitreuse des segments souples vaut -31,1 °C lors du premier cycle et -33,4 °C lors du second. Cette évolution pourrait être due au départ de l'eau piégée en chauffant, entraînant l'effet inverse de celui observé en *partie I.1*. Ce phénomène n'étant pas observé pour les taux d'humidité de 50 %, il est sans doute plus marqué pour un taux d'humidité relative plus élevé et concomitant avec d'autres effets abordés dans le reste de ce chapitre.

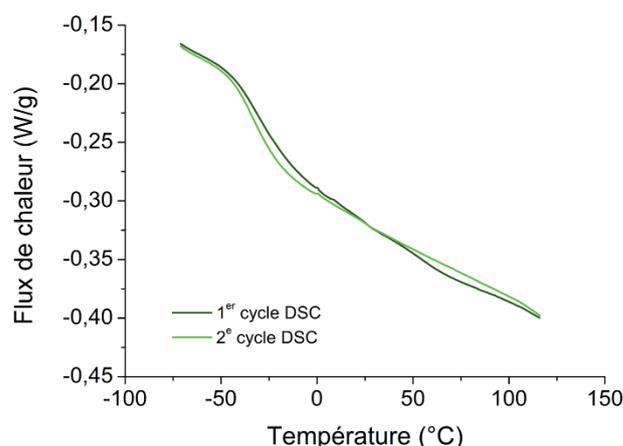


Figure 4-18 : Thermogrammes obtenus pour le matériau hybrC (1 : 2) testé à 90 %HR pendant 24 heures à 50 °C (1^{er} et 2^e cycles) (exo up).

Ainsi, l'eau présente dans le milieu à fort taux d'humidité relative ne vient *a priori* pas hydrolyser les liaisons uréthanes, mais pourrait venir perturber le réseau de liaisons hydrogènes présentes entre les motifs uréthanes et urées. L'eau piégée dans le réseau viendrait plastifier les segments rigides. Ceci pourrait expliquer la perte des propriétés mécaniques étudiées en traction et la diminution de la température de transition vitreuse des segments rigides. La perturbation des liaisons hydrogènes intermoléculaires des fonctions uréthanes/urées pourrait également entraîner une déségrégation partielle du réseau, expliquant les évolutions des deux températures de transition vitreuse.

II.4-Hydrolyse et condensation de la composante inorganique

Dans cette partie, deux tests sont effectués afin de déterminer l'influence de la présence d'eau sur la composante inorganique. Le premier consiste à ajouter de l'eau sur le polydibutyltitanate seul. Le second consiste à faire réagir l'acide acétique avec le polydibutyltitanate, pour simuler l'interface organique-inorganique au sein des matériaux hybrides, puis de rajouter de l'eau dans le milieu.

D'une part, sont introduits dans un flacon le polydibutyltitanate, l'eau et le butanol en tant que solvant dans différentes proportions molaires (*Tableau 4-4*). Des observations sont faites au cours du temps à température ambiante, comme le montre la *Figure 4-19*. On observe que le milieu se trouble, qu'un gel se forme et que cela est plus rapide quand la quantité d'eau dans le milieu est plus grande.

Tableau 4-4 : Rapports molaires polydibutyltitanate / eau / butanol des différents tests.

	Rapports molaires		
	PbTi	H ₂ O	Butanol
Flacon 1	1	1,4	36
Flacon 2	1	2	36
Flacon 3	1	5,8	36

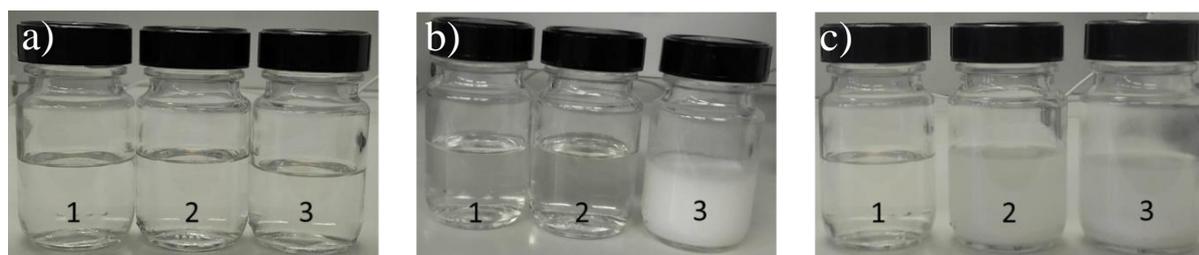


Figure 4-19 : Observations du polydibutyltitanate dans le butanol a) avant l'ajout d'eau et b) et c) en présence d'eau, respectivement à $t = 1$ h et $t = 17$ h, dans les rapports molaires définis dans le Tableau 4-4.

Ainsi, l'eau réagit bien avec le polydibutyltitanate, à l'instar d'un alcoxyde non partiellement condensé $Ti(OR)_4$. Des analyses en RMN 1H ont été faites en ajoutant du polydibutyltitanate et de l'eau en proportion molaire 1 : 1 dans du chloroforme deutéré $CDCl_3$. Les spectres sont donnés sur la Figure 4-20. L'apparition du triplet à 3,65 ppm, signal correspondant au groupement $-CH_2-$ en alpha de la fonction $-OH$ du butanol, montre que l'eau réagit avec le polydibutyltitanate en libérant du butanol, comme l'attestent les réactions d'hydrolyse-condensation décrites sur la Figure 4-13. En utilisant de l'eau enrichie en ^{17}O , pour un test dans la proportion molaire $PbTi : H_2O$ de 1 : 2, la disparition de l'eau est observée (Figure 4-21). En ce qui concerne la gamme de déplacement chimique des $Ti-O-Ti$ (à savoir 400 ppm pour les μ_4-O , 500 ppm pour les μ_3-O et 700 ppm pour les $\mu_2-O^{[4]}$), il n'y a aucun signal visible, sans doute dû à une distribution de sites trop importante, qui conduit à des pics trop larges et noyés dans le bruit de fond.

Ainsi, l'eau réagit avec le polydibutyltitanate en libérant du butanol, selon les réactions d'hydrolyse et de condensation impliquées dans la polymérisation des alcoxydes métalliques. Le titane doit alors voir son taux de condensation augmenter.

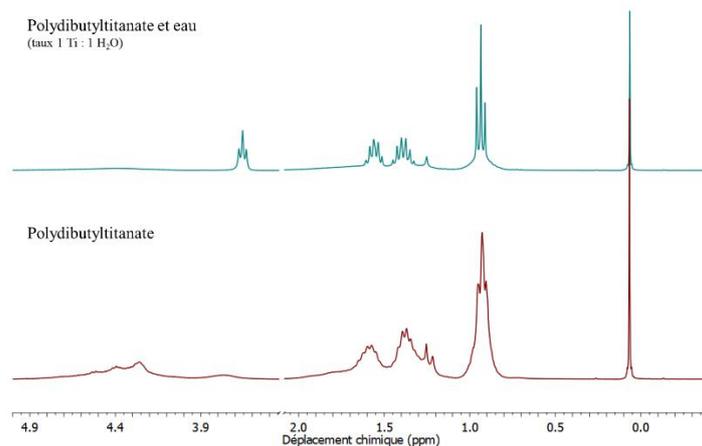


Figure 4-20 : Spectres RMN ^1H du polydibutyltitanate et du polydibutyltitanate en présence d'eau dans les proportions molaires 1 : 1 dans le CDCl_3 (300,13 MHz).

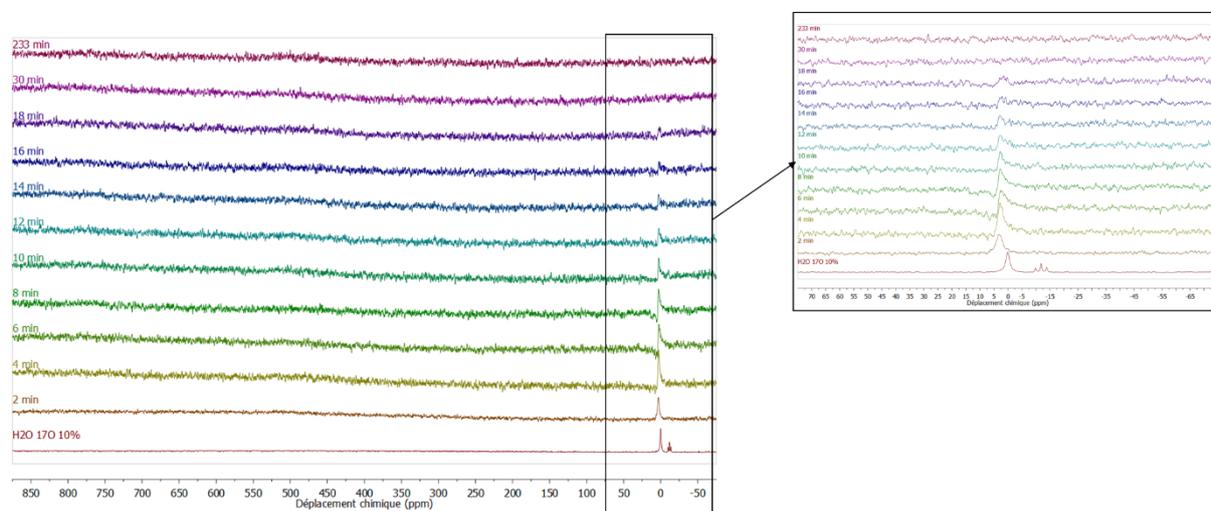


Figure 4-21 : Spectres RMN ^{17}O du milieu en présence de polydibutyltitanate, d'eau enrichie en oxygène 17 dans le CDCl_3 (40,7 MHz).

La stabilité des ligands carboxylates est connue pour être supérieure à celle des ligands alcoxos qui seront préférentiellement hydrolysés en présence d'eau.^[5,6] Néanmoins, de par le caractère attracteur d'électrons des ligands carboxylates, l'hydrolyse de ces ligands bidentates peut également être envisagée lorsque plusieurs ligands sont engagés dans le processus de complexation avec les cations métalliques. Ainsi, par exemple dans l'étude du précurseur d'oxyde $[\text{Ti}(\text{OBU})_3(\text{OOCMe})]_n$, obtenu à partir d'un équivalent d'acide acétique pour un équivalent de $\text{Ti}(\text{OBU})_4$, des acides carboxyliques libres sont observés suite à l'hydrolyse partielle des ligands acétates lors d'un ajout d'eau. Environ 50 % des carboxylates en interaction avec le titane se retrouvent dans le xérogel, même dans le cas d'un fort taux d'hydrolyse, à savoir un taux $\text{H}_2\text{O} : \text{Ti}$ de 4.^[6]

Il est donc important d'étudier si l'eau a un effet au niveau de l'interface hybride organique-inorganique au sein des matériaux hybrides. L'eau peut agir par hydrolyse sur les butoxys (*Figure 4-22*) ou bien sur les acétates (*Figure 4-23*). L'hydrolyse des acétates est loin d'être un effet négatif de l'eau sur les matériaux. En effet, des acides carboxyliques pendants sont reformés, ce qui pourrait être intéressant dans les phénomènes dynamiques, puisque des fonctions pendantes sont nécessaires pour les phénomènes dynamiques d'après l'étude du *Chapitre 3*. Issus de l'hydrolyse, les $-Ti-OH$ vont quant à eux se condenser par oxolation ou alcoxolation (*Figure 4-13*).

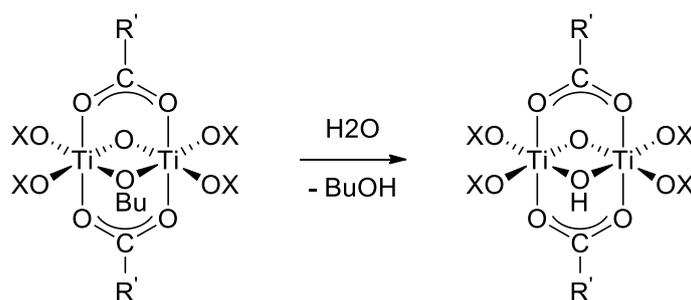


Figure 4-22 : Hydrolyse des groupements butoxys du polydibutyltitanate avec $X = Ti$, $-Bu$ ou H (transposition au $PbTi$ des études sur les alcoxys^[51]).

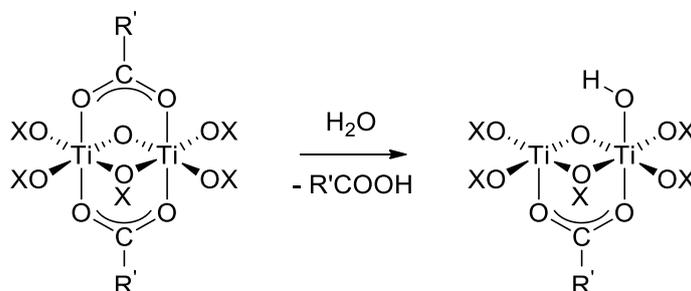


Figure 4-23 : Hydrolyse des groupements acétates du polydibutyltitanate avec $X = Ti$, $-Bu$ ou H (transposition au $PbTi$ des études sur les alcoxys^[51]).

Pour étudier de façon expérimentale l'influence de l'eau au niveau de l'interface hybride, on fait réagir de l'acide acétique et du polydibutyltitanate dans la proportion molaire 1 : 1 dans du THF deutéré, puis deux gouttes d'eau sont ajoutées dans le milieu. Le milieu est chauffé pendant 1 heure à 60 °C. Les spectres RMN 1H et ^{13}C obtenus sont respectivement présentés sur les *Figure 4-24* et *Figure 4-25*.

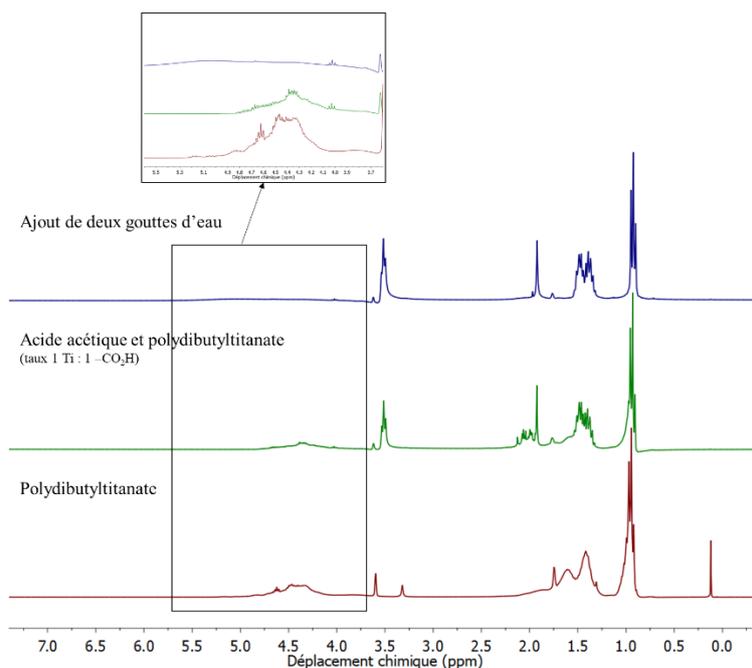


Figure 4-24 : Spectres RMN ^1H du polydibutyltitanate, du mélange acide acétique / PbTi et du mélange acide acétique / PbTi / H₂O dans THF-d₈ (300,13 MHz).

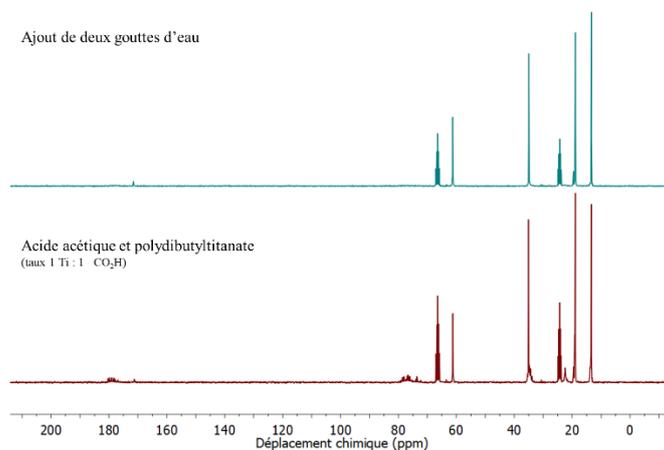


Figure 4-25 : Spectres RMN ^{13}C du mélange acide acétique / PbTi et du mélange acide acétique / PbTi / H₂O dans THF-d₈ (75,47 MHz).

La seule différence majeure est l'allure du pic correspondant au -CH₂- en alpha de la fonction -OTi du polydibutyltitanate sur le spectre RMN ^1H . Celui-ci est beaucoup plus large et pas très bien défini en présence d'eau. Cette expérience ne nous donne pas d'information sur l'hydrolyse des acétates, mais permet toutefois de montrer que l'eau devrait préférentiellement aller hydrolyser les groupements -OBU comme attendu et former ainsi du butanol. Une

expérience similaire en présence d'une quantité d'eau plus importante nous permettrait peut-être de voir si on reforme l'acide libre à condition de pouvoir le distinguer de l'acide lié.

Enfin, en présence d'un fort taux d'eau, il ne faut pas exclure une éventuelle redistribution des ligands oxos au sein de la composante inorganique, selon la réaction présentée sur la *Figure 4-26*. Toutefois, cette action ne devrait *a priori* pas avoir de conséquences ni sur la réticulation ni sur le taux de condensation.

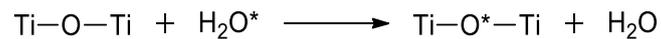


Figure 4-26 : Redistribution des ligands oxos au sein de la composante inorganique en présence d'eau.

Ainsi, l'eau aurait un effet sur la composante inorganique en venant hydrolyser les groupements butoxys, comme le montrent les études RMN, ou en condensant le titane, comme le suggèrent les tests moléculaires entre l'eau et le polydibutyltitanate. Les études menées ne nous permettent pas de mieux caractériser cet effet, mais les études bibliographiques nous apportent quelques éléments de réponse comme nous avons pu le constater. Ainsi, l'hydrolyse des ligands acétates n'est pas à exclure.

III-Conservation des propriétés dynamiques des matériaux hybrides

Les matériaux hybrides subissent des changements en termes de micro-structuration et en termes de nature chimique des constituants et de leurs interactions, qui modifient leurs propriétés thermiques et mécaniques, lors d'une exposition à un taux d'humidité élevé sur une longue durée à 50 °C. Toutefois, il est essentiel de savoir si ces derniers conservent leurs propriétés dynamiques.

Il est important de rappeler ici que la stabilité dimensionnelle des échantillons est observée, comme il a été montré précédemment avec le test sur le banc Köfler (*Figure 4-15*).

Les tests qualitatifs, présentés dans le *Chapitre 3*, sont réalisés de nouveau dans ce chapitre pour étudier si les matériaux testés en humidité, deux mois au préalable, possèdent toujours leurs capacités de réparation et de thermoformage.

D'une part, les échantillons testés en conditions d'humidité élevée et leurs témoins sont découpés en morceaux, puis passés sous presse à compression pendant 15 minutes à une température de 110 °C et sous 60 bars dans un moule de 15 mm * 15 mm * 1,5 mm. D'après l'étude qualitative du *Chapitre 3*, ces conditions sont favorables à la réparation des matériaux hybrides sous presse. Les résultats obtenus sont présentés sur la *Figure 4-27*. Le matériau hybrC (1 : 2), testé à 50 %HR à 50 °C pendant 24 heures, se répare tout comme le matériau témoin correspondant. Le traitement à un taux d'humidité relative supérieure, à savoir 90 %HR, n'est pas un frein à la réparation (*Figure 4-28*). Les capacités de réparation sont conservées malgré le traitement en atmosphère humide subi par le matériau.



Figure 4-27 : Matériaux hybrC (1 : 2) témoin (à gauche) et ayant subi les conditions d'humidité élevée (50 °C, 50 %HR, 24 heures) (à droite) réparés sous presse à compression (110 °C / 15 min / 60 bars).



Figure 4-28 : Matériaux hybrC (1 : 2) témoin (à gauche) et ayant subi les conditions « extrêmes » d'humidité (50 °C, 90 %HR, 5 heures) (à droite) réparés sous presse à compression (110 °C / 15 min / 60 bars).

Quant au thermoformage, les mêmes matériaux que précédemment subissent l'expérience du « fusilli ». Sous contrainte, ils sont laissés 4 heures à 130 °C. Une fois la contrainte relâchée, la forme torsadée obtenue tient ainsi plusieurs jours (*Figure 4-29*). Le matériau hybrC (1 : 2), testé à 50 %HR à 50 °C pendant 24 heures, peut être thermoformé tout comme l'échantillon témoin correspondant.



Figure 4-29 : Matériaux hybrC (1 : 2) témoin noté « T » (à gauche) et ayant subi les conditions d'humidité élevée (50 °C, 50% HR, 24 heures) (à droite) suite à une déformation imposée.

Ainsi, malgré l'effet de conditions d'humidité élevée sur leurs propriétés thermiques et mécaniques, les matériaux hybrides conservent leurs propriétés dynamiques, tout en conservant une structure réticulée.

La capacité de réparation est mise à profit pour vérifier une hypothèse énoncée précédemment, à savoir que de l'eau serait piégée dans le matériau. Un traitement des matériaux dans une étuve a été effectué pour la confirmer ou l'infirmer. Le matériau hybrC (1 : 2) traité à 90 %HR pendant 24 heures dans une enceinte climatique à 50 °C et son témoin, précédemment testés en traction, ont été traités de nouveau dans une étuve à 110 °C pendant une nuit (HR < 40 %), puis remis en forme sous presse à 130 °C pendant 30 minutes sous 100 bars. Les courbes d'élongation/rupture des deux matériaux testés en traction et les pourcentages de perte ou de gain par rapport aux matériaux testés sans traitement thermique post-traitement en humidité sont présentés sur la Figure 4-30.

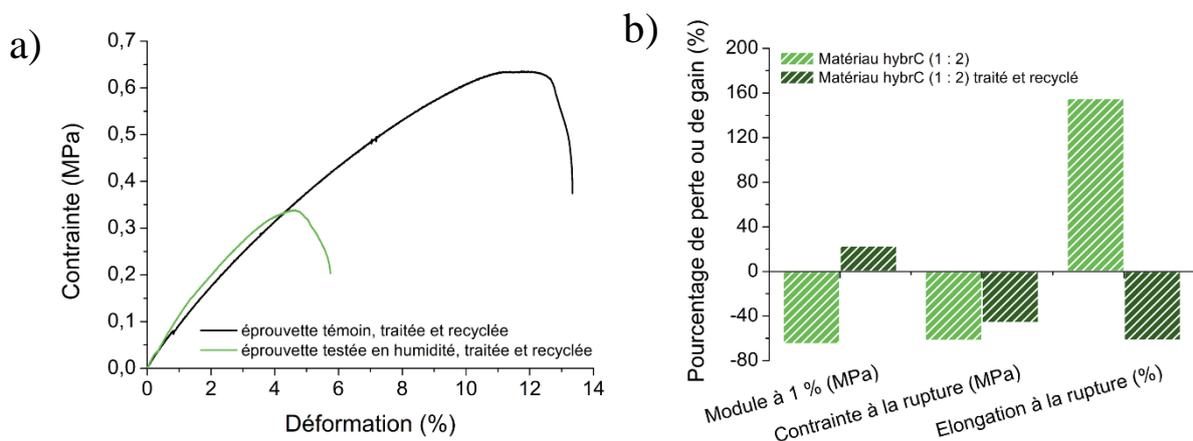


Figure 4-30 : Courbes élongation/rupture des matériaux hybrC (1 : 2) après traitement à l'étuve (110 °C pendant une nuit) et recyclage sollicités à 1 mm/min et b) pourcentages de perte et de gain comparé aux matériaux hybrC (1 : 2) non traités et recyclés.

Le traitement à l'étuve permet de recouvrer en partie la perte du module d'Young observée lors du traitement en humidité élevée. Ainsi, il est possible de confirmer la présence d'eau piégée dans le matériau, qui plastifie les segments rigides et qui est éliminée grâce au traitement. Le fait que le matériau ayant connu des conditions d'humidité élevée et ayant été traité et recyclé possède un module supérieur au matériau témoin traité et recyclé pourrait être dû à des changements de microstructure et de condensation au niveau de la composante inorganique. Quant à la contrainte et l'élongation à la rupture, les valeurs si différentes pourraient être dues à la réparation non optimisée.

IV- Une solution possible pour limiter les effets ?

Comme il a été évoqué dans les hypothèses formulées précédemment, le poly(oxyde de propylène) est un polyol très hydrophile. Même si nous venons de démontrer, au moins qualitativement, que les propriétés dynamiques des matériaux étudiés ne sont pas fortement impactées par des conditions importantes en humidité, une des questions soulevées pendant cette étude est de savoir si l'effet d'un taux d'humidité relative important peut être atténué en changeant le polyol dans la synthèse initiale du prépolymère pour un polyol moins hydrophile. Le choix s'est porté sur le poly(oxyde de butylène) (PTHF) de masse molaire moyenne 2 000 g/mol (*Figure 4-31*). En effet, sur la *Figure 4-32*, Szycher décrit la résistance à l'hydrolyse de polyuréthanes synthétisés à partir de MDI, de butane-1,4-diol (BDO) et de différents polyols, montrant que celui synthétisé à partir du PTHF (ou PTMEG) présente la meilleure résistance.^[1]

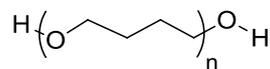


Figure 4-31 : Formule semi-développée du poly(oxyde de butylène) (PTHF).

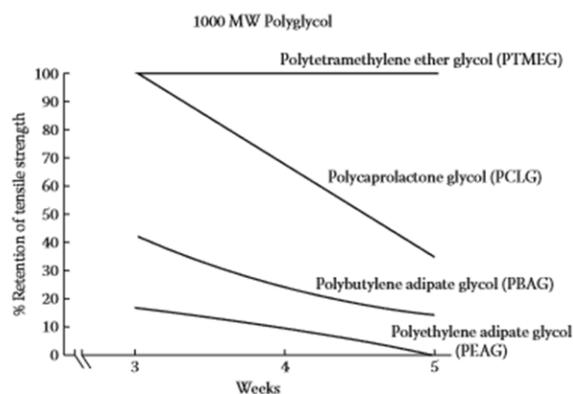


Figure 4-32 : Résistance à l'hydrolyse de matériaux polyuréthanes (MDI / BDO / polyol) en fonction du polyol utilisé, testé une semaine après un traitement à 80 °C et 95 %HR pendant 2 semaines.

La synthèse du matériau hybride avec un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 se fait de la même façon que dans le *Chapitre 2*. 27,27 g (0,157 mol) de TDI sont pesés dans un réacteur de 100 mL. Ensuite, sont ajoutés 52,28 g (0,026 mol) de PTHF et 10,49 g (0,078 mol) de DMPA, préalablement dissous dans environ 36 g de DMF. Enfin, dans une seconde étape, 8,81 g (0,120 mol) de butylamine sont ajoutés pour neutraliser les bouts de chaînes. Après évaporation du solvant de synthèse, 19,95 g de prépolymère sec sont mélangés pendant 6 heures à 60 °C avec 1,68 g de polydibutyltitanate (8,4 mmol) dans le THF afin d'hybrider le matériau. On notera ce matériau hybride **hybrC1 (1 : 2)** par la suite.

Ce matériau hybrC1 (1 : 2) subit les mêmes tests en enceinte climatique à 50 °C avec contrôle du taux d'humidité relative à 50 ou 90 %HR pendant 5 ou 24 heures. Considérons un taux d'humidité relative de 50 % et une durée de 24 heures. Les courbes de traction obtenues avec ces matériaux sont présentées sur la *Figure 4-33*. Il est intéressant de noter le comportement plastique très marqué du matériau hybrC1 (1 : 2), dû au caractère semi-cristallin du polyol utilisé, contrairement au matériau hybrC (1 : 2). L'effet des conditions d'humidité semble moins important, ce qui est confirmé par le calcul des pourcentages de perte ou de gain (*Figure 4-34*). En effet, l'utilisation du PTHF permet d'avoir un pourcentage de perte diminué (par rapport au matériau hybrC (1 : 2)) de 13 % en termes de module d'Young à 1 % de déformation, 6 % en ce qui concerne la contrainte à la rupture et d'avoir un pourcentage de gain diminué de 30 % pour l'allongement à la rupture.

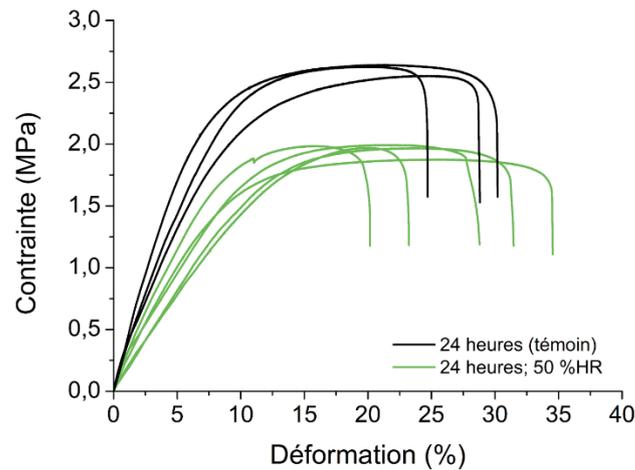


Figure 4-33 : Courbes d'élongation/rupture des matériaux hybrC1 (1 : 2), ayant subi un traitement à 50 °C pendant 24 heures, en humidité ambiante inférieure à 40 % (en noir) ou en humidité contrôlée à 50 % (en vert), sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

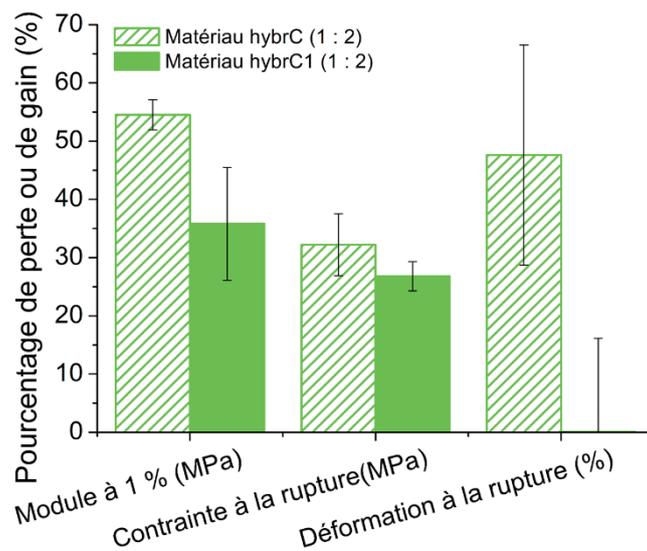


Figure 4-34 : Pourcentages de perte (pour le module à 1 % de déformation et la contrainte à la rupture) et de gain (pour l'allongement à la rupture) pour les matériaux hybrC (1 : 2) et hybrC1 (1 : 2) pour un test en enceinte climatique à 50 °C à 50 %HR pendant 24 heures.

Toutefois, lorsqu'on considère les résultats pour une exposition pendant 24 heures à un taux d'humidité relative de 90 %, les pourcentages de perte et de gain, en ce qui concerne les propriétés mécaniques en traction du matériau hybrC1 (1 :2), sont très similaires à ceux obtenus pour le matériau hybrC (1 : 2), excepté pour l'élongation à la rupture (Figure 4-35).

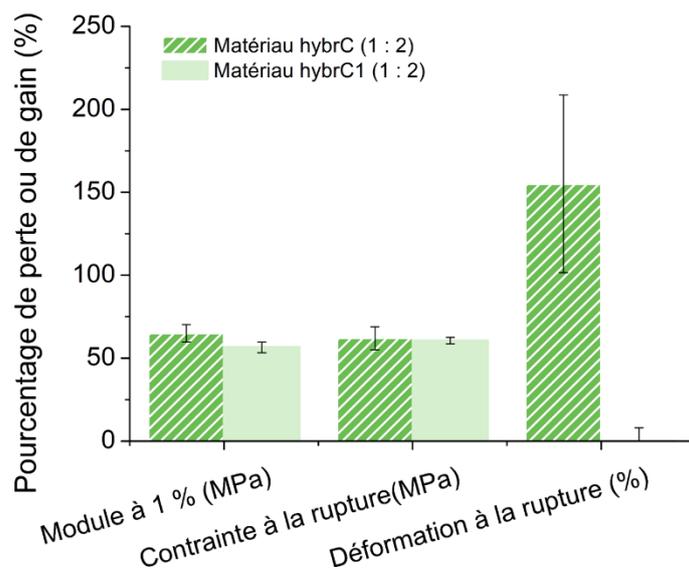


Figure 4-35 : Pourcentages de perte (pour le module à 1 % de déformation et la contrainte à la rupture) et de gain (pour l’allongement à la rupture) pour les matériaux hybrC (1 : 2) et hybrC1 (1 : 2) pour un test en enceinte climatique à 50 °C à 90 %HR pendant 24 heures.

Ainsi, l’utilisation d’un polyol plus hydrophobe n’est pas la bonne solution pour annihiler les effets des conditions d’humidité importante. Toutefois, il semble que cette solution permet, de par l’hydrophobie du PTHF, d’en retarder les effets. Il est important de vérifier que le changement dans la formulation n’entraîne pas la perte des propriétés dynamiques, propriétés d’intérêt dans ce sujet. Pour cela, le matériau hybrC1 (1 : 2) ayant subi les conditions d’humidité élevée (90 %HR pendant 24 heures à 50 °C) et son témoin sont découpés en morceaux et passés sous presse dans un moule de 15 mm * 15 mm * 1,5 mm, pendant 15 minutes à 110 °C sous 60 bars comme les matériaux précédents. La *Figure 4-36* montre que les matériaux ont toujours leur propriété de réparation malgré l’utilisation du PTHF.

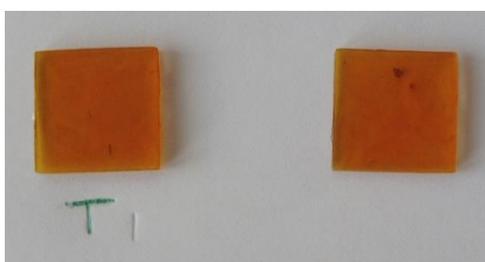


Figure 4-36 : Matériaux hybrC1 (1 : 2) témoin (à gauche) et ayant subi les conditions d’humidité élevée (50 °C, 90 %HR, 24 heures) (à droite) réparés sous presse à compression (110 °C / 15 min / 60 bars).

V-Conclusion

Des conditions « extrêmes » appliquées aux matériaux hybrides, à savoir de forts taux d'humidité relative à 50 °C (ou 60 °C) pendant de longues périodes, ont des effets non négligeables sur les propriétés thermiques et mécaniques à grande déformation. Pendant une exposition de 24 heures à 50 %HR à 50 °C, les matériaux hybrC (1 : 1) et hybrC (1 : 2) perdent en effet au minimum 40 % de leur module d'Young, 24 % de leur contrainte à la rupture et gagnent 48 % de leur allongement à la rupture. Ces résultats ne peuvent pas être ignorés pour des visées industrielles.

Après avoir formulé des hypothèses sur l'action que l'eau pouvait avoir sur les matériaux hybrides, les pistes ont été explorées. L'impact de l'eau est probablement multiple d'un point de vue chimique. En effet, elle peut agir sur les composantes organique et inorganique, mais également à l'interface hybride, puisqu'elles sont toutes sensibles à l'hydrolyse. Cet effet peut conduire à une modification de la microstructure du matériau et donc de ses propriétés.

Néanmoins, l'approche développée dans le cadre de cette étude, qui consiste à élaborer un réseau tridimensionnel permanent en mettant à profit des liaisons métal-ligands réversibles pour atteindre des propriétés de réparation et de thermoformage, peut également être mise à profit lorsque le matériau subit des contraintes environnementales importantes comme un taux d'humidité élevé. En effet, malgré une modification drastique des propriétés mécaniques en termes de rigidité, la stabilité dimensionnelle, de par la présence d'un réseau maintenu même si modifié, et les propriétés dynamiques des échantillons étudiées dans le *Chapitre 3* sont conservées.

Bien que de nouvelles liaisons métal-ligands se soient peut-être formées avec de nouvelles bases de Lewis et que ce ne soient pas les mêmes liaisons mises en jeu, le réseau est conservé avec possibilité d'échange à l'interface. Si l'eau est piégé par des liaisons hydrogènes dans le matériau, il est possible d'envisager qu'elle serve de « relais » pour les réactions d'échange à l'interface, comme pour les hydrogels auto-réparants.^[7]

Si l'effet principal de l'eau sur les matériaux hybrides se situe au niveau de la composante inorganique qui tendrait à se condenser davantage, il serait envisageable, afin d'éliminer les effets d'un fort taux d'humidité relative, de la modifier en s'assurant qu'il ne soit

pas possible d'augmenter le taux de condensation, par exemple en s'affranchissant des groupements alcoxydes résiduels.

Quels que soient les effets de l'eau sur les matériaux hybrides, le réseau tridimensionnel est conservé, bien que certainement modifié. De même, les matériaux testés en conditions d'humidité relative élevée possèdent toujours leurs propriétés dynamiques. L'humidité n'est donc pas *a priori* un frein au concept des matériaux nanocomposites réparants. Toutefois, il serait nécessaire de caractériser de façon plus approfondie chaque phénomène afin de discriminer le rôle de l'eau sur chacun des constituants du matériau hybride.

Une solution envisagée pour diminuer ou au moins retarder les effets des conditions importantes d'humidité est d'utiliser un polyol plus hydrophobe dans la synthèse. Ce changement dans la formulation ne semble pas annihiler la perte des propriétés mécaniques, mais semble toutefois effectivement la retarder.

Références

- [1] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, **2013**.
- [2] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem.* **1988**, *18*, 259–341.
- [3] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau, *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, *100*, 65–76.
- [4] S. Le Calvé, *Etude Du Cluster Oxo-Métallique Ti₁₆O₁₆(OEt)₃₂ Par RMN : Objet Modèle Pour La Compréhension de La Réactivité D'interface (Thèse)*, **2004**.
- [5] U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3701–3715.
- [6] S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, *Mat. Res. Bull.* **1994**, *29*, 1–13.
- [7] S. Rose, A. Prevoteau, P. Elzière, D. Hourdet, A. Marcellan, L. Leibler, *Nature* **2014**, *505*, 382–385.

Chapitre 5

**Vers des matériaux de module plus
élevé**

Sommaire

I- Synthèse et caractérisation de thermoplastiques polyuréthanes hybrides.....	246
I.1- Synthèse des matériaux hybrides	246
I.1.1- Synthèse de thermoplastiques polyuréthanes.....	246
I.1.2- Caractérisation des thermoplastiques polyuréthanes synthétisés.....	248
I.1.3- Hybridation.....	250
I.2- Mise en évidence et influence de la réticulation.....	251
I.2.1- Aspects des matériaux hybrides	251
I.2.2- Un réseau résistant au solvant et à l'augmentation de température.....	252
I.3- Caractérisation des matériaux obtenus	255
I.3.1- Propriétés thermiques.....	255
I.3.2- Propriétés thermo-mécaniques	257
I.3.3- Comportement en traction	262
I.4- Conservation des propriétés dynamiques du matériau	266
I.4.1- Phénomène de réparation.....	266
I.4.2- Phénomène de thermoformage.....	267
II- Synthèse et caractérisation de copolymères polyuréthane-polystyrène : les	
« PUPS ».....	271
II.1- Synthèse des « PUPS » hybrides	272
II.2- Caractérisation des matériaux « PUPS » obtenus.....	275
II.3- Conservation des propriétés dynamiques du matériau	278
III- Conclusion	280

Chapitre 5 : Vers des matériaux de module plus élevé

Afin d'élargir le champ d'application de ces matériaux hybrides, l'élaboration de matériaux possédant des modules élastiques plus élevés que ceux précédemment obtenus a été envisagée. Les prépolymères polyuréthanes synthétisés, même réticulés par la composante inorganique, sont en effet peu rigides. Des modules élastiques, de l'ordre du mégapascal jusqu'à quelques dizaines de mégapascal, ont été obtenus.

Dans ce chapitre sera tout d'abord développée l'étude de thermoplastiques uréthanes (TPUs), matériaux utilisés dans l'industrie du polyuréthane. Les élastomères en polyuréthane représentaient 9 % de la production européenne du polyuréthane en 2011.^[1] Si le concept est validé avec les TPUs, il pourrait être étendu aux mousses polyuréthanes, représentant 68 % de la production européenne.^[1] Cette première étude a pour but d'observer la conservation ou la modification des propriétés d'intérêt de matériaux qui présentent une rigidité plus importante. Une seconde approche consiste en l'étude de copolymères polyuréthane/polystyrène qui devrait permettre d'augmenter drastiquement le module grâce au bloc polystyrène.

Dans les deux approches, il s'agit d'élaborer des copolymères à blocs, afin de mettre à profit les propriétés propres à chacun des blocs, à savoir le bloc rigide et le bloc souple, pour atteindre des rigidités plus élevées tout en conservant les propriétés dynamiques. Quelle que soit l'approche, une bonne micro-ségrégation de phases entre les blocs non miscibles est souhaitée.

Dans le cas de l'élaboration de TPUs, lors de l'allongement des chaînes par un diol court sur le prépolymère porteur de ligands complexants, un nombre accru de fonctions uréthanes devrait augmenter la rigidité, ce qui doit conjointement favoriser la micro-ségrégation de phases et augmenter le taux de liaisons hydrogènes. Pour les matériaux hybrides à base de TPU, la composante inorganique, agent réticulant *via* les ligands complexants, est localisée au niveau des phases rigides du TPU.

Dans le cas de l'élaboration de copolymères polyuréthane/polystyrène, il est attendu que la présence de blocs polystyrènes augmente drastiquement le module élastique du nanocomposite, moyennant une bonne ségrégation de phases entre les composantes PU et PS. Le prépolymère hybride est alors considéré comme le bloc souple du copolymère segmenté, source de la propriété dynamique désirée.

Les résultats décrits dans ce chapitre se basent entièrement sur une unique composition de prépolymère, synthétisé dans le *Chapitre 2*, le prépolymère C, qui se caractérise par 53 wt% de phase souple *versus* les segments rigides.

I-Synthèse et caractérisation de thermoplastiques polyuréthanes hybrides

L'idée développée dans cette partie est d'augmenter le module grâce à l'obtention de thermoplastiques polyuréthanes (TPUs). En effet, ces derniers sont obtenus en allongeant les chaînes des prépolymères, précédemment obtenus après la première étape de la synthèse dans le *Chapitre 2*. Cet allongement de chaînes est réalisé avec des diols de faible masse molaire qui créent des segments rigides avec l'isocyanate.

Dans le *Chapitre 2* ont été rapportées les notions de base sur la famille des polyuréthanes, et en particulier sur la structure et la ségrégation de phases, qui seront réutilisées dans cette partie.

I.1-Synthèse des matériaux hybrides

I.1.1-Synthèse de thermoplastiques polyuréthanes

Deux voies de synthèse peuvent être envisagées pour former les thermoplastiques élastomères polyuréthanes (TPUs). La première est le **procédé « one shot »**, qui se base sur la polyaddition de tous les réactifs en une seule étape. Ce procédé est utilisé entre autres dans l'industrie des mousses polyuréthanes. Toutefois, la réactivité vis-à-vis des isocyanates des diols courts et des macrodiols, classiquement utilisés dans l'élaboration des TPUs, rend cette synthèse en une étape difficile à contrôler. L'utilisation d'un procédé en deux étapes, appelé **méthode du prépolymère**, permet de s'affranchir de ce problème de réactivité et de mieux contrôler les propriétés du matériau final.^[2]

Dans cette étude, une **synthèse en deux étapes** est réalisée.^[2,3] Au cours de la première étape, un prépolymère terminé par des fonctions isocyanates en bouts de chaîne et portant des fonctions acides carboxyliques pendantes est formé en suivant le même mode opératoire que

celui décrit dans le *Chapitre 2* (prépolymère C). La seconde étape consiste en l'ajout d'un allongeur de chaînes qui réagit avec les fonctions –NCO du prépolymère pour former des segments rigides *via* des fonctions uréthanes. Des allongeurs bifonctionnels sont utilisés pour obtenir des chaînes linéaires uniquement réticulées post-synthèse par la composante inorganique. Le butane-1,4-diol (BDO), très usité dans les synthèses de TPU, et l'isosorbide, composé cyclique qui doit apporter de la rigidité aux segments de chaîne, sont utilisés comme allongeurs (*Figure 5-1*).

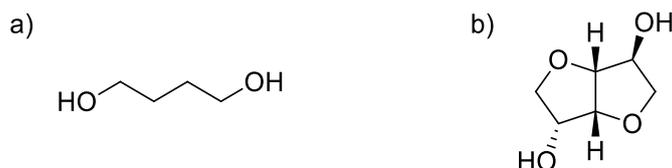


Figure 5-1 : Formules semi-développées des allongeurs de chaînes utilisés, a) le butane-1,4-diol et b) l'isosorbide.

Ainsi, en pratique, la première étape est identique à celle du prépolymère C décrite dans le *Chapitre 2*. La seconde étape de la synthèse du TPU consiste en l'ajout de butane-1,4-diol ou d'isosorbide pour allonger les chaînes. La quantité ajoutée est ajustée en fonction du dosage en retour précédemment effectué. À partir des 90,20 g de prépolymère C, dont les fonctions –NCO terminales ont été dosées, 4,91 g de BDO sont ajoutés. La fin de la synthèse est également déterminée par le dosage en retour avec une teneur faible en fonctions isocyanates stable. Cette seconde étape a été fixée à 4 heures pour atteindre des degrés de conversion élevés. Le solvant de synthèse (DMF) est éliminé et son absence est vérifiée par infrarouge avant l'hybridation, de la même façon que dans le *Chapitre 2*.

Les échantillons seront notés **TPU F ou G** en fonction de l'allongeur de chaînes choisi (F pour le BDO et G pour l'isosorbide). Les compositions molaires et massiques expérimentales des différents thermoplastiques polyuréthanes synthétisés sont renseignées dans le *Tableau 5-1*.

Tableau 5-1 : Compositions massiques et molaires des thermoplastiques polyuréthanes synthétisés.

	wt% / mol%			
	PPG	TDI	DMPA	Allongeur de chaîne
TPU F	55 / 8	29 / 50	11 / 25	5 / 17
TPU G	53 / 8	28 / 50	11 / 25	8 / 17

Le thermoplastique polyuréthane attendu est alors un **polyuréthane segmenté**, c'est-à-dire un système biphasique (*Figure 2-10*). L'ensemble diisocyanate et allongeur de chaînes forme des segments rigides dont l'agrégation en micro-domaines est favorisée par des liaisons hydrogènes. Le même phénomène de ségrégation de phases que dans les prépolymères à base de DMPA est attendu, mais plus marqué du fait que l'allongeur de chaînes est ajouté dans un second temps.

I.1.2-Caractérisation des thermoplastiques polyuréthanes synthétisés

L'infrarouge nous permet de visualiser la présence des bandes de vibration d'élongation et de déformation dues aux fonctions uréthanes et des autres bandes dues aux fonctions des réactifs initiaux telles que les liaisons C-O par exemple. On peut noter également l'absence de bande de vibration de la fonction isocyanate. Contrairement à la synthèse de prépolymères, il devrait rester des fonctions –NCO, dû au rapport $n_{(NCO)}/n_{(OH)}$ de 1,05 utilisé lors de la synthèse. Toutefois, l'échantillon a été manipulé sans précaution particulière, par conséquent l'humidité atmosphérique a pu réagir avec les fonctions pour former de l'acide carbamique, instable qui se transforme en amine et dioxyde de carbone. Les données infrarouges sont rassemblées dans le *Tableau 5-2*.

Tableau 5-2 : Données issues de l'étude infrarouge du TPU F.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Attribution
3 297	Elongation	Liaison N-H (Liaison uréthane N-aryle secondaire associée)
1 728 (épaulement) et 1 709	Elongation	Liaison C=O (Liaisons uréthanes N-aryles liée et libre)
1 600 - 1 500	Elongation	Liaison C=C
1 531	Déformation	Liaison N-H (Liaison uréthane N-aryle secondaire associée)
1 224	Elongation	Liaisons C-N et C-O (Liaisons uréthane)
1 066	Elongation	Liaison C-O (Polyéther PPG)

Pour déterminer la masse molaire en nombre des thermoplastiques polyuréthanes synthétisés et le nombre moyen de fonctions pendantes –CO₂H par chaîne, le calcul développé dans le *Chapitre 2 (partie II.3.2)* est repris.

Dans le cas de cette synthèse de thermoplastique polyuréthane, quatre réactifs sont présents : le polyol PPG di-OH, le diol acide DMPA, l'allongeur de chaînes diol et le diisocyanate TDI avec les fonctions –NCO (A) en défaut par rapport aux fonctions alcools (B). Pour la synthèse avec le BDO en tant qu'allongeur de chaînes, les fonctionnalités en A et en B moyennes en nombre du mélange initial de monomères valent respectivement 0,994 et 1,006. Pour la synthèse du TPU G, avec l'isosorbide comme allongeur de chaînes, elles valent 0,997 et 1,003. Les fonctionnalités moyennes des TPU F et G diffèrent uniquement de par la pesée des réactifs. En faisant l'hypothèse que toutes les fonctions isocyanates ont réagi à la fin de la synthèse, la conversion p_A est fixée à 1. Ici, il n'y a pas d'extrémités de chaînes qui se distinguent des unités monomères, soit $M_{\text{extrémités}} = 0$ g/mol. Ainsi, les masses molaires moyennes en nombre attendues, calculées à partir de la pesée des réactifs, sont résumées dans le *Tableau 5-3*.

Contrairement aux prépolymères synthétisés dans le *Chapitre 2*, les chromatographies d'exclusion stérique montrent une seule population de dispersité 1,78 dans le cas du thermoplastique polyuréthane TPU F (*Figure 5-2 a*) et de dispersité 1,88 pour le TPU G (*Figure 5-2 b*). À partir des dispersités obtenues par SEC et en considérant une dispersité théorique qui tendrait vers $1+p$, la conversion en monomère est de l'ordre de 80 %, ce qui explique les faibles masses molaires obtenues. Elles sont néanmoins supérieures au prépolymère C (d'environ 2 000 g/mol). L'allongement des chaînes a bien eu lieu, mais la synthèse n'a pas été suffisamment avancée pour atteindre des degrés de conversion élevés et donc des masses molaires moyennes élevées. Toutefois, les masses obtenues pourraient être erronées par l'utilisation de colonnes petites masses. Les tests SEC seraient à reproduire sur des colonnes grandes masses.

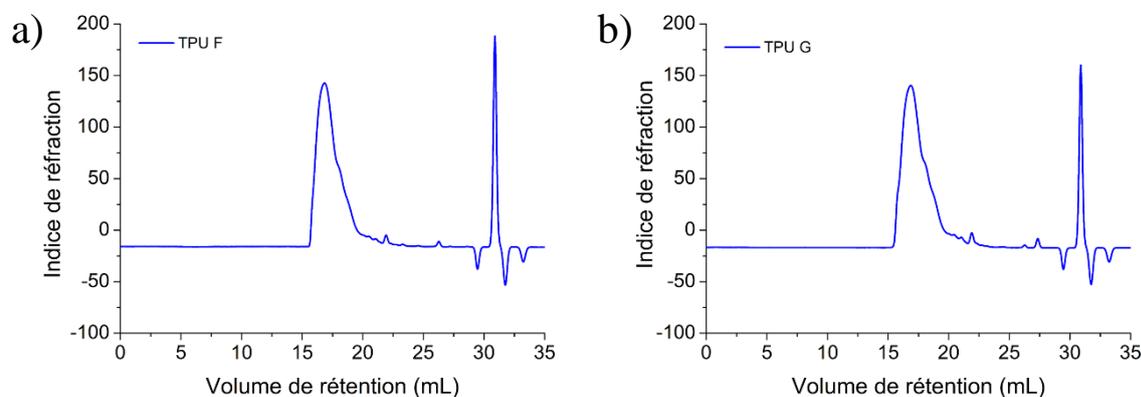


Figure 5-2 : Chromatogrammes obtenus par SEC a) du TPU F et b) du TPU G dans le THF (référence polystyrène).

Tableau 5-3 : Masses molaires moyennes en nombre des différents thermoplastiques polyuréthanes synthétisés.

	M_n (g/mol) Via pesée des réactifs	M_n (g/mol) Via SEC
TPU F	50 196	6 110
TPU G	103 786	4 226

Le nombre moyen de fonctions pendantes $-CO_2H$ par chaîne est également déterminé via l'équation 2.8 (Tableau 5-4). Comme attendu, les chaînes de thermoplastique polyuréthane, de degré de polymérisation plus élevé, présentent en moyenne plus de fonctions pendantes acides carboxyliques par chaîne que dans le cas du prépolymère uréthane. Il est attendu pour le TPU, comme pour le prépolymère, que les chaînes soient engagées dans la création du réseau tridimensionnel à l'issue de l'étape d'hybridation.

Tableau 5-4 : Nombre moyen de fonctions pendantes $-CO_2H$ par chaîne pour les différents thermoplastiques polyuréthanes.

	TPU F	TPU G
Nombre de fonctions pendantes par chaîne	5,0	3,5

La caractérisation des thermoplastiques uréthanes ne serait complète sans la détermination de leurs propriétés thermiques et mécaniques. Ces dernières sont étudiées et présentées par comparaison avec les matériaux hybrides dans la *partie I.3*.

I.1.3-Hybridation

L'hybridation se réalise en suivant le même mode opératoire que dans le *Chapitre 2*. Toutefois, environ 20 g de thermoplastique polyuréthane sec sont dissous dans 430 mL de THF, soit un plus grand volume de solvant afin d'éviter tout phénomène de gélification pendant l'hybridation, phénomène constaté avec le même volume de THF que pour l'hybridation des prépolymères hybrides, à savoir 200 mL.

Ainsi, par exemple, pour le TPU F et pour un taux d'hybridation $T_i : -CO_2H$ de 1 : 2, 20,02 g de TPU (3,3 mmol) sont mélangés avec 1,75 g de polydibutyltitanate (8,7 mmol) dans le THF pendant 6 heures à 60 °C. Le mélange est ensuite coulé dans un moule en papier siliconé

et laissé trois jours sous hotte, puis trois jours dans une étuve à 60 °C pour obtenir un matériau de 9 cm * 15 cm et d'épaisseur 1-1,5 mm environ.

Pour désigner les matériaux hybrides synthétisés, le formalisme suivant sera utilisé : **TPUhybrY (1 : X)**, X étant le taux de ligands par rapport au titane et Y correspondant au type de thermoplastique polyuréthane synthétisé (Y = F pour un allongeur de chaînes de type BDO et Y = G pour un allongeur de chaînes de type isosorbide)

Les taux molaires et massiques de polydibutyltitanate dans le matériau sont renseignés dans le *Tableau 5-5* pour les matériaux TPUhybrF et dans le *Tableau 5-6* pour les matériaux TPUhybrG.

Tableau 5-5 : Pourcentages molaire et massique de polydibutyltitanate dans les matériaux hybrides TPUhybrF.

Matériau TPUhybrF	wt% (PbTi / Matériau)	mol% (PbTi / Matériau)
TPUhybrF (1 : 1)	14,9	83,6
TPUhybrF (1 : 1,5)	10,5	77,2
TPUhybrF (1 : 2)	8,1	71,8

Tableau 5-6 : Pourcentages molaire et massique de polydibutyltitanate dans les matériaux hybrides TPUhybrG.

Matériau TPUhybrG	wt% (PbTi / Matériau)	mol% (PbTi / Matériau)
TPUhybrG (1 : 1)	14,6	77,4
TPUhybrG (1 : 1,5)	10,2	69,5
TPUhybrG (1 : 2)	7,9	63,1

I.2-Mise en évidence et influence de la réticulation

I.2.1-Aspects des matériaux hybrides

Visuellement, il est intéressant de noter que les matériaux TPU F et TPU G sont transparents (*Figure 5-3*), contrairement aux prépolymères qui étaient opaques et qui gagnaient en transparence lors de l'hybridation. Cette observation permet de supposer que la ségrégation

de phase au sein des TPUs est déjà importante, avec des domaines de segments rigides de taille inférieure à 100 nm. De plus, en comparaison des thermoplastiques uréthanes seuls, les matériaux hybrides ont une couleur plus jaunâtre engendrée par la complexation des carboxylates sur le cation métallique, même si la figure ne permet pas de bien le visualiser.

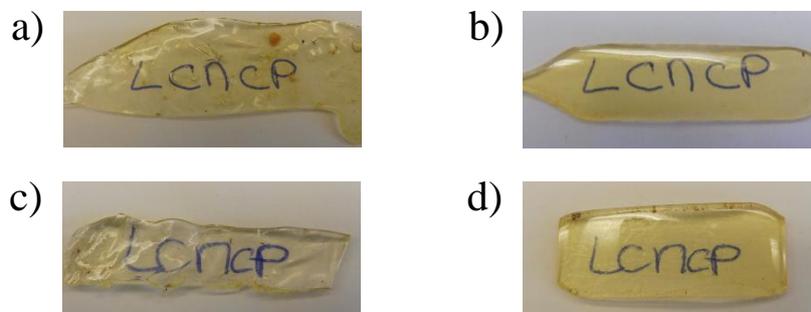


Figure 5-3 : *Transparence des échantillons a) TPU F, b) TPUhydrF (1 : 1,5), c) TPU G et d) TPUhydrG (1 : 2).*

De même que pour les prépolymères hybrides, il est également possible de noter qualitativement un gain de rigidité entre le TPU et le matériau hybride, mais également lorsque le taux d'hybridation au sein des TPUs hybrides augmente. Cette approche qualitative permet également de noter que le TPUhydrF présente, pour un même taux d'hybridation, une rigidité supérieure à celle du matériau hybrC, mais néanmoins inférieure au matériau TPUhydrG, à un même taux d'hybridation.

I.2.2-Un réseau résistant au solvant et à l'augmentation de température

Les matériaux hybrides TPUhydrF (1 : 1) et TPUhydrG (1 : 1) sont immergés dans du THF pendant plusieurs jours à température ambiante. A titre de comparaison, les thermoplastiques polyuréthanes TPU F et TPU G ont également été soumis au test. Les systèmes hybrides ne se dissolvent pas, contrairement aux chaînes linéaires de TPU, comme le montre la *Figure 5-4*. Ainsi, contrairement à leur précurseur thermoplastique polyuréthane, les matériaux hybrides sont bien réticulés.

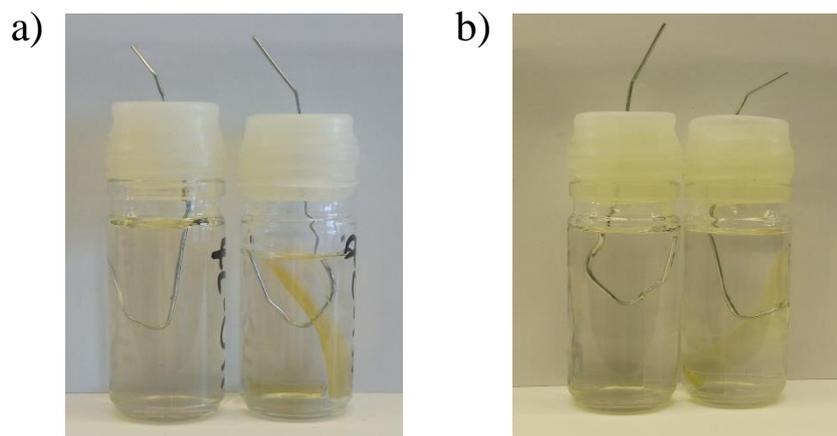


Figure 5-4 : Test de solubilité dans le THF des matériaux a) TPUhybrF (1 : 1) et b) TPUhybrG (1 : 1), ainsi que les TPUs correspondants sans inorganique (à gauche des photos).

Après avoir vérifié la présence du réseau pour les matériaux hybrides, des tests de gonflement quantitatifs sont effectués. Quel que soit le taux d'hybridation, les échantillons TPUhybrF (1 : X) et TPUhybrG (1 : X) (environ 200 - 400 mg) sont immergés dans le THF (30 mL) pendant 24 heures à température ambiante sans agitation. Après 24 heures, les matériaux gonflés sont pesés, avant d'être séchés puis pesés de nouveau une fois séchés.

Ces tests de gonflement et les masses relevées permettent de quantifier la résistance au solvant à travers la détermination du taux de gonflement *via* l'équation 5.1 et de la fraction insoluble à partir de l'équation 5.2. Les données sont résumées dans le Tableau 5-7.

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{\text{Masse de l'échantillon gonflé (g)} - \text{Masse de l'échantillon séché (g)}}{\text{Masse de l'échantillon séché (g)}} \quad (5.1)$$

$$\text{Fraction insoluble} = \left(1 - \frac{\text{Masse de l'échantillon séché (g)}}{\text{Masse de l'échantillon sec (g)}} \right) * 100 \quad (5.2)$$

Tableau 5-7 : Caractéristiques de gonflement des matériaux hybrides TPUhybrF et TPUhybrG.

Matériau hybride F	Taux de gonflement	Fraction soluble (%)
TPUhybrF (1 : 1)	2,7	13
TPUhybrF (1 : 1,5)	4,6	21
TPUhybrF (1 : 2)	5,7	24
Matériau hybride G		
TPUhybrG (1 : 1)	3,2	12
TPUhybrG (1 : 1,5)	4,8	18,3
TPUhybrG (1 : 2)	8,0	27

Comme attendu, quel que soit le TPU considéré, plus le matériau hybride présente un taux de réticulation important, moins il va gonfler dans un bon solvant. En effet, le matériau TPUhybrF (1 : 1) présente un taux de gonflement de 2,7, environ deux fois plus faible que le matériau TPUhybrF (1 : 2). Les matériaux TPUhybrF gonflent moins que les matériaux TPUhybrG, même si cela reste dans le même ordre de grandeur.

Par ailleurs, les matériaux hybrides gardent leur forme lorsqu'ils sont soumis à une augmentation de température, contrairement aux TPUs qui coulent, comme le montre le test fait sur le banc Köfler (*Figure 5-5*). Ce résultat confirme également la présence d'un réseau tridimensionnel suite à l'hybridation.

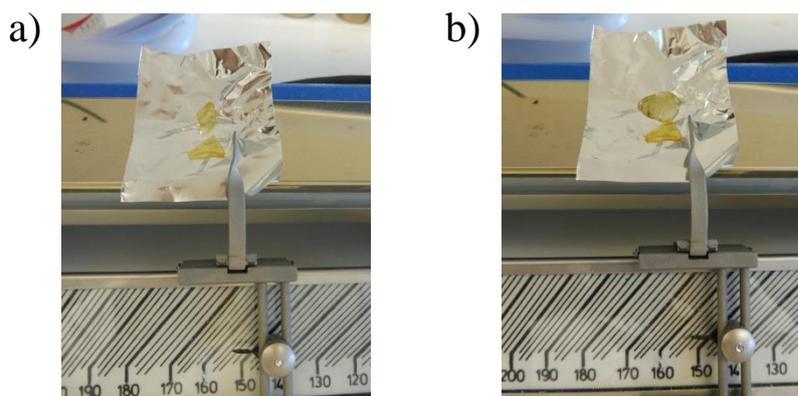


Figure 5-5 : Comportement du TPU F (en haut) et du matériau TPUhybrF (1 : 1) (en bas) à une température supérieure à 150 °C à : a) $t = 0$ min et b) $t = 30$ min.

I.3-Caractérisation des matériaux obtenus

De même que pour les prépolymères hybrides dans le *Chapitre 2*, la réticulation des matériaux hybrides *via* l'hybridation a été démontrée. Cette partie se consacre à la caractérisation des matériaux hybrides obtenus, à l'influence du taux de réticulation et de la nature de l'allongeur de chaînes, mais également à la comparaison avec les TPUs non hybrides.

I.3.1-Propriétés thermiques

La *Figure 5-6* présente les différents thermogrammes des matériaux hybrides synthétisés TPUhydrF (*Figure 5-6 a*) avec le BDO comme allongeur de chaînes et du TPUhydrG (*Figure 5-6 b*) avec l'isosorbide comme allongeur de chaînes. Seule la transition vitreuse de la phase souple est visible sur les thermogrammes. La réticulation a la même influence sur la température de transition vitreuse des segments souples que pour les prépolymères hybrides. En effet, elle diminue lorsque le taux d'hybridation augmente. Initialement à -10°C pour le thermoplastique TPU F, la température de transition vitreuse varie de -30°C , pour un taux Ti : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 2, à -39°C pour un taux de 1 : 1. A l'instar des prépolymères hybrides, l'hybridation doit favoriser une meilleure ségrégation de phase entraînant ainsi la diminution de la T_g . Autrement dit, l'hybridation appauvrit la phase souple en segments rigides qui s'agrègent suite à la réticulation avec la composante inorganique. En ce qui concerne l'isosorbide comme allongeur de chaînes, les mêmes conclusions sont faites.

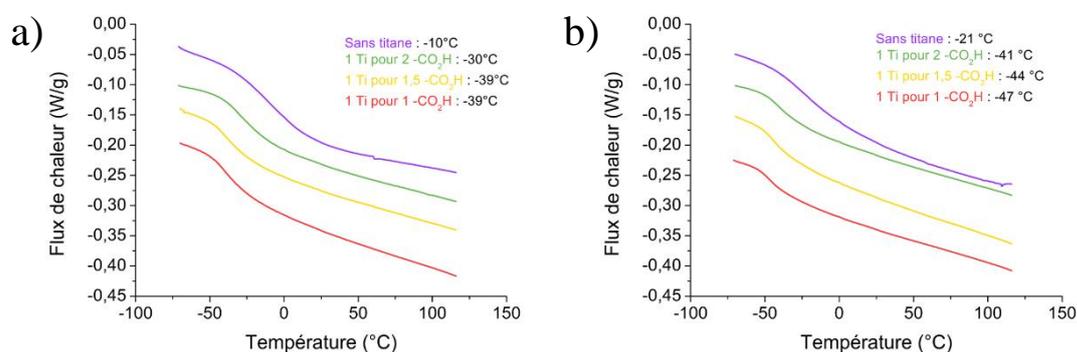


Figure 5-6 : Thermogrammes obtenus par DSC à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a) du TPU F et b) du TPU G et des différents hybrides synthétisés à partir de ces prépolymères (*exo up*). Les thermogrammes ont été décalés en ordonnée pour des raisons de lisibilité.

Par comparaison, la température de transition vitreuse des segments souples est plus basse pour les matériaux à base d'isosorbide, d'où une ségrégation sans doute encore plus marquée.

Par ailleurs, par analyse thermogravimétrique, les courbes de décomposition du matériau ont le même profil que pour le matériau hybride hybrC (1 : 2) étudié dans le *Chapitre 2* (Figure 5-7). Une perte de masse de 3 %, critère arbitraire choisi pour considérer le début de la dégradation du matériau, correspond à une température de 200 °C pour le TPUhydrF (1 : 2) et de 216 °C pour le TPUhydrG (1 : 2), supérieure à la température de décomposition de 190 °C pour le matériau hybrC (1 : 2). L'hybride TPUhydrF (1 : 2) se décompose à une température plus faible que le TPU, dont la perte de masse de 3 % correspond à une température de 211 °C. Toutefois, après 310 °C, l'hybride se décompose à plus haute température, comparé au TPU.

Grâce à la masse résiduelle après 600 °C correspondant à du TiO₂, il est possible de remonter à une quantité de polydibutyltitanate au sein du matériau. Ainsi, les pourcentages massiques de composante inorganique dans le matériau hybride valent 8,0 % et 7,1 % respectivement pour les matériaux TPUhydrF (1 : 2) et TPUhydrG (1 : 2). Via la pesée des réactifs, les pourcentages étaient respectivement attendus à 8,1 % et 7,9 %.

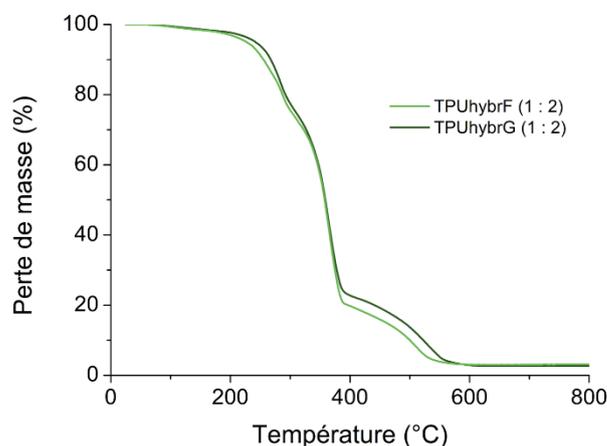


Figure 5-7 : Thermogrammes obtenus par ATG à 5 °C/min sous air du TPUhydrF (1 : 2) et du TPUhydrG (1 : 2).

I.3.2-Propriétés thermo-mécaniques

La *Figure 5-8* présente les courbes DMTA en tension du matériau hybride TPUhydrF (1 : 1). La déformation appliquée à cet échantillon est fixée à 0,5 % avec une fréquence de 1 Hz. L'influence des différents taux d'hybridation sur le matériau TPUhydrF, ainsi que la comparaison avec le TPU, sont présentées sur la *Figure 5-9* et le *Tableau 5-8*.

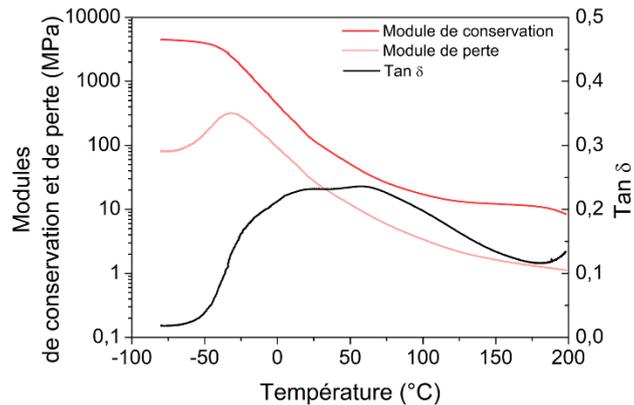


Figure 5-8 : Modules de conservation E' , de perte E'' et $\tan \delta$ du matériau TPUhydrF (1 : 1) (test DMTA à 1 Hz et $\gamma = 0,5 \%$).

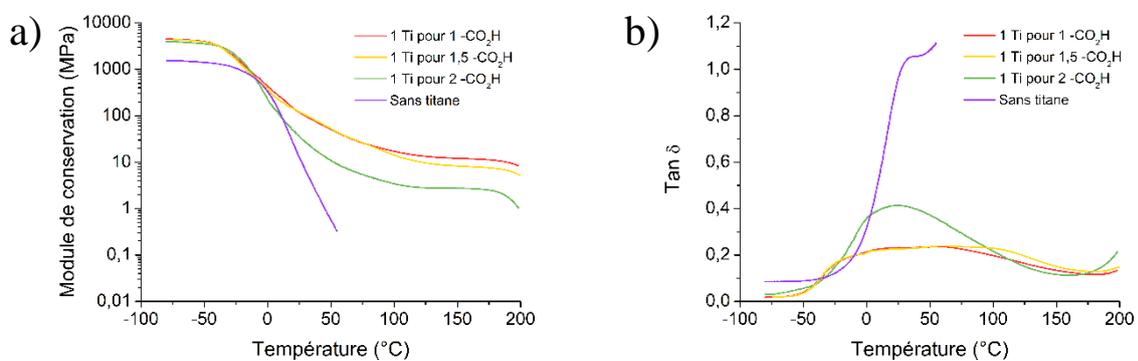


Figure 5-9 : Influence du taux d'hybridation pour les matériaux TPUhydrF a) sur le module de conservation et b) sur $\tan \delta$ (test DMTA à 1 Hz et $\gamma = 0,5 \%$).

D'une part, l'allure des courbes du module de conservation sont similaires pour tous les matériaux hybrides. On retrouve une allure également similaire aux prépolymères hybrides décrits dans le *Chapitre 2*. Pour des températures inférieures à -50 °C , les matériaux se trouvent dans leur état vitreux et présentent un module de conservation d'environ 4 GPa. Peu de renfort dû à la composante inorganique est observé dans le domaine vitreux. Puis, il y a une chute de module de l'ordre de 10^2 - 10^3 MPa aux passages des transitions vitreuses. Pour des températures

supérieures à 100-110 °C, à savoir au-delà de la transition vitreuse des segments rigides, la présence d'un plateau caoutchoutique, plus marqué que pour les prépolymères hybrides, confirme la structure réticulée des matériaux hybrides. Ce plateau est bien dû à la réticulation chimique du TPU, puisqu'en comparaison, une chute drastique de module à la transition vitreuse du TPU est observée. Par conséquent, le plateau ne peut être dû à de possibles enchevêtrements de chaînes. A partir de 180-190 °C, la diminution du module peut être due à la dégradation du matériau (Figure 5-7).

Un effet de renfort de la composante inorganique est clairement observé à partir de la première transition vitreuse. Au plateau caoutchoutique à 150 °C, des modules de conservation de 3 MPa pour un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 et de 12 MPa pour un taux de 1 : 1 (Tableau 5-8) sont extraits de ces analyses thermo-mécaniques. Comme pour les prépolymères hybrides, ceci est dû au taux de réticulation élevé qui contraint les mouvements des segments de chaînes, mais également à un effet de charge de la composante inorganique.

Tableau 5-8 : Valeurs des modules de conservation extraites des courbes DMTA des matériaux hybrides de la Figure 5-9.

TPUhydrF / TPU F	Module de conservation E' à 25 °C (MPa)	Module de conservation E' à 150 °C (MPa)
1 Ti pour 1 -CO ₂ H	119	12
1 Ti pour 1,5 -CO ₂ H	123	8
1 Ti pour 2 -CO ₂ H	36	3
Sans titane	13	/

A partir des courbes DMTA, il est possible de remonter à la **densité de réticulation** ρ_e donnée par l'équation 5.3. E'_{plateau} est la valeur du module de conservation pris au niveau du plateau de réticulation à la température T et R la constante des gaz parfaits.

$$\rho_e = \frac{E'_{\text{plateau}}}{3 * RT} \quad (5.3)$$

La valeur du module de conservation au plateau caoutchoutique est prise à 150 °C. Les résultats obtenus pour les différents taux d'hybridation des matériaux hybrides TPUhydrF sont renseignés dans le Tableau 5-9. Comme attendu, la densité de réticulation augmente avec le taux d'hybridation. La densité de réticulation des TPUs est plus importante par rapport au prépolymère C, dont la densité de réticulation est de l'ordre de 10¹-10² mol/m³ pour les taux

d'hybridation Ti : -CO₂H compris entre 1 : 2 et 1 : 1. Ces résultats sont en accord avec une ségrégation plus marquée pour les TPUs.

Tableau 5-9 : Densité de réticulation des différents matériaux hybrides TPUhydrF.

Taux d'hybridation Ti : -CO ₂ H	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2
Module de conservation E' à 150 °C (MPa)	12	8	3
Densité de réticulation ρ _e (mol/m ³)	1,15*10 ³	0,78*10 ³	0,26*10 ³

Par ailleurs, sur les *Figure 5-8* et *Figure 5-9*, les courbes du facteur de perte tan δ ne montrent pas deux pics bien séparés, supposant une ségrégation de phase néanmoins non optimale dans ce matériau, ce qui est peut-être due à la synthèse non optimisée en matière de conversion. Il est toutefois important de noter la diminution de la T_g des segments souples et l'augmentation de la T_g des segments rigides lors de l'augmentation du taux d'hybridation, allant dans le sens d'une meilleure ségrégation de phases à plus fort taux de charge.

En ce qui concerne le matériau hybride TPUhydrG, les tests d'analyse mécanique dynamique en tension donnent les courbes présentées sur les *Figure 5-10* et *Figure 5-11*, obtenues en impliquant une déformation de 0,1 %. L'analyse globale des courbes des modules de conservation et de perte en fonction de la température sont similaires au TPUhydrF. Les données numériques des modules de conservation à 25 °C et 150 °C sont indiquées dans le *Tableau 5-10* et permettent de calculer les densités de réticulation *via* l'équation 5.3 (résultats dans le *Tableau 5-11*). Les densités de réticulation sont plus élevées pour le TPUhydrG, en accord avec les ségrégations plus marquées d'après les thermogrammes obtenus en DSC.

Quel que soit le taux d'hybridation, la courbe tan δ d'un matériau hybride TPUhydrG présente deux pics principaux et distincts (*Figure 5-10* et *Figure 5-11*). Les phases sont bien ségrégées pour tous les taux d'hybridation, avec d'une part des segments souples de température de transition vitreuse autour de -20 °C et d'autre part les segments rigides avec une T_g autour de 105-125 °C. Plus le taux de composante inorganique est élevé, plus la température de transition vitreuse des segments rigides est importante (*Tableau 5-12*) et plus celle des segments souples est basse, évolution déjà observée en DSC sur la *Figure 5-6*. La réticulation entraîne l'agrégation des segments rigides autour de la composante inorganique, contraignant ainsi davantage les segments rigides dans leur mouvement. Quant à elle, la phase souple est moins

contrainte, puisqu'elle est appauvrie des segments rigides. Pour les deux transitions vitreuses, la valeur de $\tan \delta$ à son maximum relatif diminue avec l'augmentation du taux d'hybridation, évolution plus marquée pour la transition vitreuse des segments rigides. Ainsi, avec un taux d'hybridation plus élevé, le matériau TPUhydrF gagne en élasticité, et particulièrement au niveau des segments rigides.

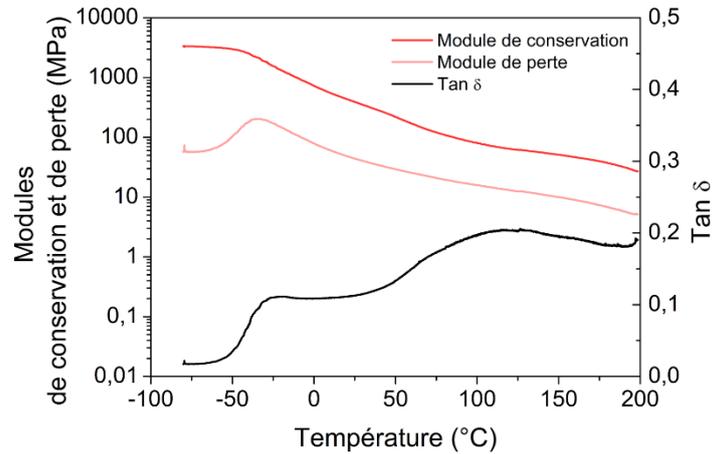


Figure 5-10 : Modules de conservation E' , de perte E'' et $\tan \delta$ du matériau TPUhydrG (1 : 1) (test DMTA à 1 Hz et $\gamma = 0,1 \%$).

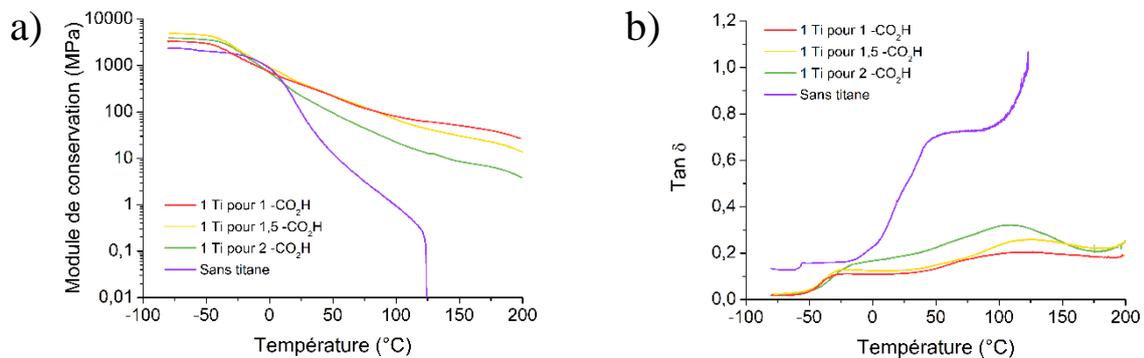


Figure 5-11 : Influence du taux d'hybridation pour les matériaux TPUhydrG a) sur le module de conservation et b) sur $\tan \delta$ (test DMTA à 1 Hz et $\gamma = 0,1 \%$).

Tableau 5-10 : Valeurs des modules de conservation extraites des courbes DMTA des matériaux hybrides de la Figure 5-11.

TPUhydrG / TPU G	Module de conservation E' à 25 °C (MPa)	Module de conservation E' à 150 °C (MPa)
1 Ti pour 1 –CO ₂ H	389	51
1 Ti pour 1,5 –CO ₂ H	415	31
1 Ti pour 2 –CO ₂ H	223	9
Sans titane	99	/

Tableau 5-11 : Densité de réticulation des différents matériaux hybrides TPUhydrG.

Taux d'hybridation Ti : -CO ₂ H	1 : 1	1 : 1,5	1 : 2
Module de conservation E' à 150 °C (MPa)	51	31	9
Densité de réticulation ρ_e (mol/m ³)	4,84*10 ³	2,89*10 ³	0,81*10 ³

Tableau 5-12 : Valeurs des températures de transition vitreuse et des tan δ extraites des courbes DMTA de la Figure 5-11.

TPUhydrG	T _{α} (SS) (°C)	Tan δ (SS)	T _{α} (HS) (°C)	Tan δ (HS)
1 Ti pour 1 –CO ₂ H	-25	0,11	122	0,20
1 Ti pour 1,5 –CO ₂ H	-23	0,13	123	0,26
1 Ti pour 2 –CO ₂ H	-16	0,15	109	0,32

Ainsi, en comparant les matériaux hybrides TPUhydrF et TPUhydrG, et en particulier leur module de conservation respectif donné dans les *Tableau 5-8* et *Tableau 5-10*, le matériau hybride TPUhydrG est plus rigide de par l'influence de l'isosorbide comme allongeur de chaînes, choisi pour son apport de rigidité au squelette macromoléculaire dû aux cycles de sa structure, bien qu'il soit de masse molaire moyenne plus faible. Il est important de les comparer avec le prépolymère hybride de même composition (en ce qui concerne la première étape de la synthèse), à savoir le matériau hybrC. La *Figure 5-12* résume les différents comportements thermo-mécaniques de ces trois composés. Dans l'état vitreux, les matériaux ont peu de différences en ce qui concerne le module de conservation. Toutefois, à partir du passage des transitions vitreuses et dans l'état caoutchoutique, il est possible de noter l'augmentation du module du TPUhydrG par rapport au prépolymère hybride hybrC, en passant par le TPUhydrF. Les valeurs des modules de conservation à 150 °C sont rappelées dans le *Tableau 5-13*. Cette

augmentation de module est en accord avec l'augmentation de la rigidité observée de façon qualitative, mais reste néanmoins dans une gamme de modules faibles (quelques centaines de mégapascal au maximum).

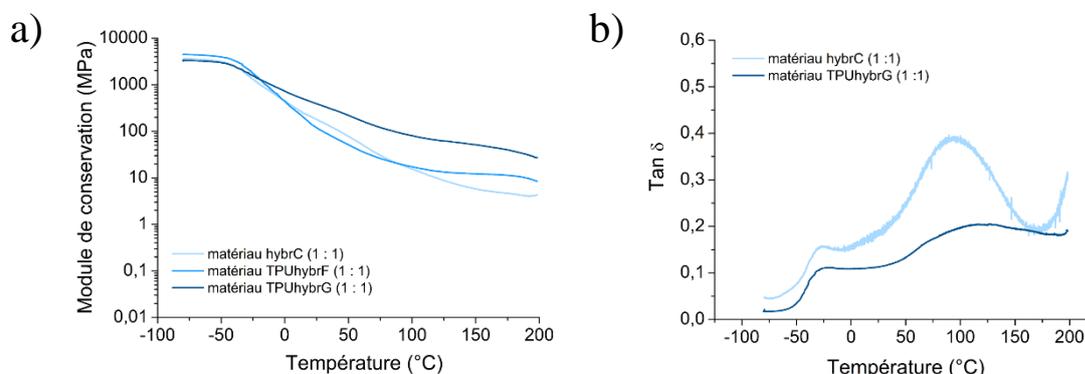


Figure 5-12 : Comparaison a) des modules de conservation et b) des $\tan \delta$ des matériaux hybrides hybrC (1 : 1), TPUhydrF (1 : 1) et TPUhydrG (1 : 1).

Tableau 5-13 : Comparaison des valeurs de module de conservation des matériaux hybrC, TPUhydrF et TPUhydrG pour un taux d'hybridation $Ti : -CO_2H$ de 1 : 1.

	HybrC (1 : 1)	TPUhydrF (1 : 1)	TPUhydrG (1 : 1)
Module de conservation à 150 °C (MPa)	6	12	51

En ce qui concerne les courbes $\tan \delta$, il est possible de conclure que le matériau TPUhydrG est mieux ségrégué que le matériau hybrC, de par une température T_g des segments rigides plus élevée et celle des segments souples plus basse. De plus, la valeur des $\tan \delta$ aux maxima relatifs nous indique qu'il gagne en élasticité dans la déformation du matériau par rapport au prépolymère hybride avec le même taux d'hybridation. En effet, l'allongement de chaînes a pour but principal d'augmenter la composante rigide du TPU et donc de tendre vers un comportement de type solide élastique. Cet aspect « plus rigide » est favorisé par une quantité plus importante de domaines rigides, concomitante avec une augmentation d'interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogènes.

1.3.3-Comportement en traction

Les tests de traction uniaxiale permettent d'accéder aux courbes d'élongation/rupture des deux matériaux thermoplastiques polyuréthanes, obtenus à partir de BDO ou d'isosorbide,

à différents taux de composante inorganique (*Figure 5-13*). Contrairement aux prépolymères, les TPUs ont pu également être sollicités en traction, de par leur caractère solide élastique plus marqué, puisque la cohésion du solide est assurée par les liaisons hydrogènes intermoléculaires. Par choix, le TPU F n'est pas représenté sur la *Figure 5-13* à cause de son fort allongement (supérieur à 2 000 %). Au-delà d'un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 1,5, il ne semble pas y avoir de renfort avec l'augmentation du taux d'inorganique. Les tests en traction seraient à reproduire.

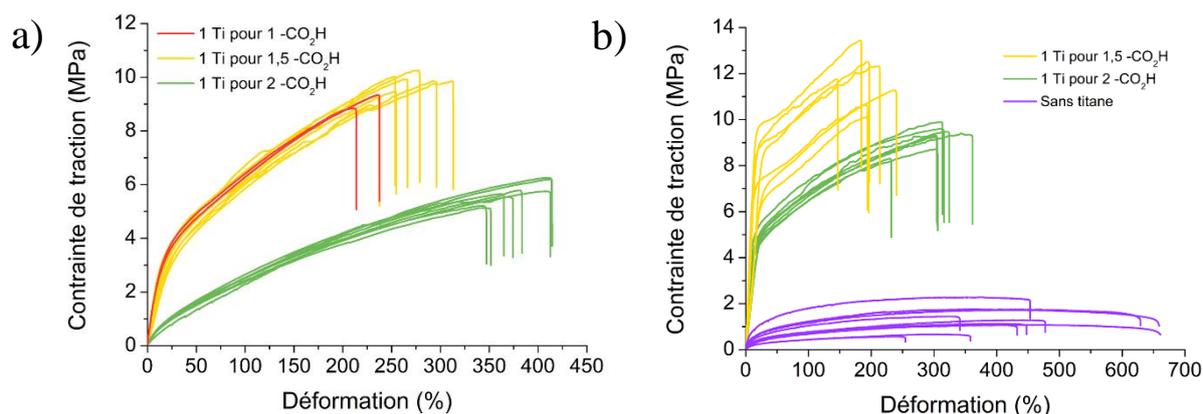


Figure 5-13 : Courbes élongation/rupture des matériaux a) TPUhydrF et b) TPUhydrG, sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

Pour une composition de TPU donnée, que ce soit à base de BDO ou d'isosorbide, le module de traction à 1 % de déformation est augmenté avec un taux croissant de composante inorganique. Pour un allongeur de chaînes type BDO, le module subit une augmentation de 783 % entre le TPU et le matériau hybride avec un taux Ti : -CO₂H de 1 : 2 et de 252 % entre les matériaux de taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 et 1 : 1,5. Avec l'isosorbide, l'augmentation est également significative entre le TPU et le TPUhydrG (1 : 2). Une augmentation de 645 % est déterminée. En ce qui concerne la rupture, lorsque le taux d'hybridation augmente, la contrainte est plus importante, alors que la déformation diminue. Les différentes données numériques sont renseignées dans le *Tableau 5-14*.

En comparaison du prépolymère hybride hybrC (*Chapitre 2*), les mêmes effets de réticulation et de charge dus à la composante inorganique sont observés ici sur les TPUs.

Tableau 5-14 : Valeurs de module à 1 %, de contrainte et d'élongation à la rupture issues des courbes d'élongation/rupture des TPUs à base de BDO et d'isosorbide.

TPUhybrF	Module à 1% (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
1 Ti pour 1 –CO₂H	36,4 +/- 1,3	9,1 +/- 0,2	225 +/- 9
1 Ti pour 1,5 –CO₂H	23,7 +/- 4,2	9,6 +/- 0,2	267 +/- 14
1 Ti pour 2 –CO₂H	9,4 +/- 0,6	5,7 +/- 0,2	381 +/- 13
Sans titane	1,2 +/- 0,3	< 0,11	> 2 000
TPUhybrG			
1 Ti pour 1,5 –CO₂H	46,1 +/- 7,2	11,7 +/- 0,6	210 +/- 24
1 Ti pour 2 –CO₂H	52,9 +/- 3,4	9,3 +/- 0,2	318 +/- 10
Sans titane	8,2 +/- 1,9	1,2 +/- 0,2	469 +/- 68

Pour le TPU à base de BDO, le TPU et le matériau hybride avec un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 présentent un comportement élastomère, qui tend vers un comportement élasto-plastique lorsque le taux d'hybridation est augmenté. Pour le TPU à base d'isosorbide, les matériaux hybrides montrent en traction un comportement élasto-plastique dès de faibles taux de charge, contrairement au TPU qui présente un comportement élastomère. Ce comportement, différent du TPUhybrF pour un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2, est dû à la nature de l'allongeur de chaîne, qui est plus rigide dans le cas du TPU G. En augmentant le taux d'hybridation et en changeant la nature de l'allongeur de chaînes, on tend vers un solide plus élastique, en accord avec les mesures DMTA au vu des valeurs de tan δ .

Enfin, en considérant le prépolymère hybride de même composition initiale (hybrC), la *Figure 5-14* compare les courbes d'élongation/rupture des trois matériaux hybrides avec un taux de Ti : -CO₂H de 1 : 2. En changeant la nature du polyuréthane, la rigidité des matériaux est significativement augmentée. En effet, le module d'Young à 1 % de déformation du matériau hybrC (1 : 2) vaut 4,0 MPa, tandis que ceux des matériaux TPUhybrF (1 : 2) et TPUhybrG (1 : 2) valent respectivement 9,4 MPa et 52,9 MPa, soit un module multiplié par 2 et par 13. La contrainte et l'élongation à la rupture sont également considérablement augmentées. Le comportement en traction est différent selon la nature du polymère, il tend vers un comportement plus élasto-plastique en accord avec l'évolution de tan δ en DMA, comme le montre la *Figure 5-12*.

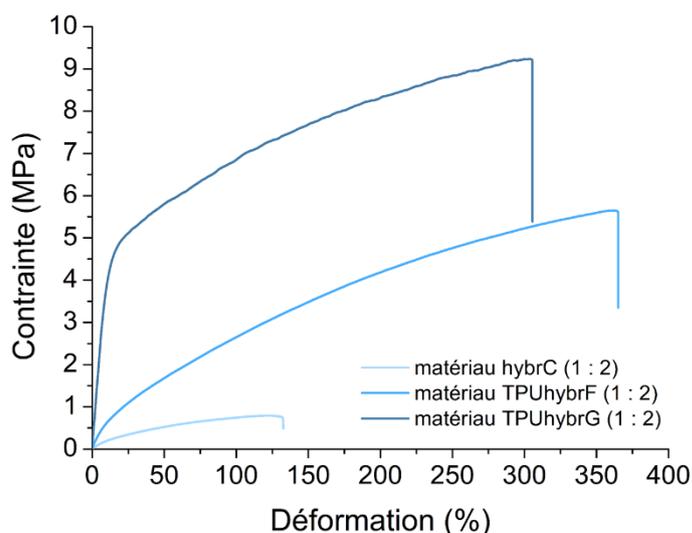


Figure 5-14 : Comparaison des courbes d'élongation/rupture des matériaux hybrides hybrC (1 : 2), TPUhydrF (1 : 2) et TPUhydrG (1 : 2), sollicités à température ambiante à 1 mm/s.

En conclusion, il est possible, *via* l'utilisation d'un allongeur de chaînes, d'élaborer des TPUs, qui peuvent *a posteriori* être réticulés par la composante inorganique étudiée au cours de cette étude. La présence des ligands acides carboxyliques au niveau des segments rigides des TPUs permet effectivement l'élaboration de réseaux hybrides, comme cela a été démontré. Les analyses effectuées ont montré que les masses molaires moyennes des TPUs synthétisés restent faibles malgré l'allongement des chaînes, mais conduisent à une augmentation en termes de rigidité (module élastique et contrainte à rupture). Le module d'Young ne dépasse pas quelques centaines de mégapascal. Néanmoins, cette augmentation de rigidité des matériaux hybrides obtenus à partir des TPUs est suffisamment significative pour évaluer son impact sur les propriétés dynamiques des matériaux hybrides. Les propriétés désirées en suivant l'approche TPU (*versus* prépolymère) peuvent certes être modifiées par une augmentation de la rigidité. Mais il ne faut pas négliger le fait que dans le cas d'un TPU, la microstructuration des matériaux peut être différente (ségrégation de phase plus marquée) et la quantité de liaisons hydrogènes peut être plus importante, ce qui pourrait également avoir un impact.

I.4-Conservation des propriétés dynamiques du matériau

I.4.1-Phénomène de réparation

Les tests qualitatifs, présentés dans le *Chapitre 3*, sont réalisés de nouveau pour déterminer si les matériaux thermoplastiques polyuréthanes hybrides, dont le module d'Young a été augmenté par rapport aux prépolymères hybrides, possèdent également des capacités de réparation et de thermoformage et discriminer les paramètres (temps, température, pression) nécessaires.

Les matériaux hybrides TPUhydrF (1 : 2) et TPUhydrG (1 : 2) sont découpés en morceaux et testés sous presse, tout d'abord dans des conditions qui étaient largement suffisantes pour les matériaux hybrC, à savoir 1 heure à 130 °C sous 60 bars. Les échantillons obtenus, de dimensions 15 mm * 15 mm * 1,5 mm, sont présentés sur la *Figure 5-15*. Ainsi, les matériaux semblent totalement réparés dans ces conditions.

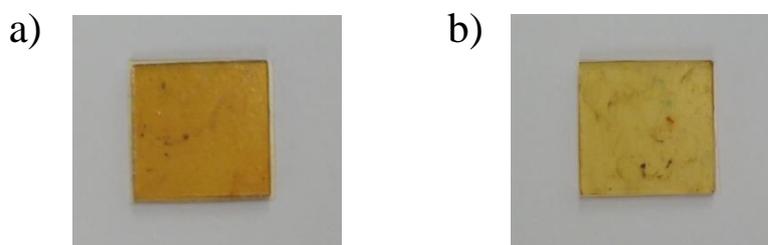


Figure 5-15 : Réparation sous presse à 130 °C pendant 1 heure sous 60 bars des matériaux a) TPUhydrF (1 : 2) et b) TPUhydrG (1 : 2).

Afin de comparer avec le prépolymère hybride hybrC (1 : 2), des conditions limites vont être testées sous presse à compression. En effet, en changeant la nature de la composante organique, il est envisageable que les conditions de réparation puissent également être modifiées, même si les matériaux possèdent effectivement les capacités de se réparer sous stimulus thermique. Ainsi, d'après la *Figure 3-6*, les conditions limites choisies sont, sous 60 bars, 80 °C pendant 15 minutes et 100 °C pendant 5 min. La *Figure 5-16* montre les résultats obtenus. Ces conditions ne sont pas suffisantes pour observer une réparation totale, comme celle obtenue avec les prépolymères hybrides ou sur la *Figure 5-15*.

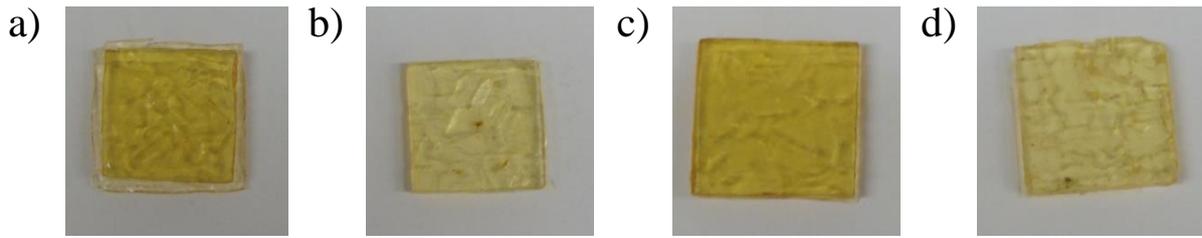


Figure 5-16 : Réparation sous presse des matériaux TPUhybrF (1 : 2) (a) et c)) et TPUhybrG (1 : 2) (b) et d), à 80 °C pendant 15 min pour les images a) et b) et 100 °C pendant 5 minutes pour les photos c) et d).

Ainsi, même si les matériaux hybrides développés dans cette partie présentent également des propriétés de réparation, les conditions nécessaires sont différentes. Elles sont décalées vers des températures plus élevées et/ou des temps plus longs, ce qui était déjà le cas lors de la comparaison entre les différentes formulations de prépolymères (A, B, C, D ou E).

I.4.2-Phénomène de thermoformage

De la même façon que présenté dans le *Chapitre 3*, des tests de fluage sur la DMA en torsion sont effectués avec le matériau TPUhybrF. Suite à des tests de balayage en amplitude, une contrainte de 10 000 Pa, imposée au matériau lors du test, est choisie afin de rester dans le régime de viscoélasticité linéaire (*Figure 5-17*).

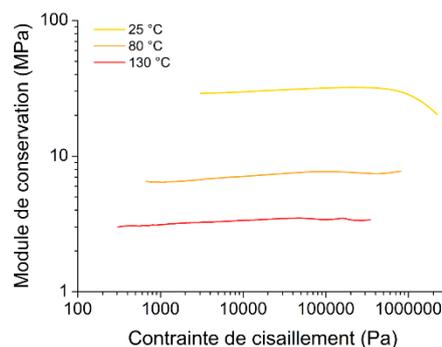


Figure 5-17 : Tests de balayage en amplitude, de 0,01 à 10 %, à différentes températures pour le matériau TPUhybrF (1 : 2).

La *Figure 5-18* représente les courbes de fluage pour les deux matériaux hybrides TPUhybrF (1 : 1,5) et TPUhybrF (1 : 2). Il apparaît que les matériaux hybrides à base de TPU présentent un comportement en fluage similaire aux matériaux hybrides à base de prépolymère uréthane. En effet, pour des températures basses, jusqu'à environ 50 °C, le matériau se comporte

comme un réseau polymère, tandis qu'à des températures plus élevées, au moins à partir de 80 °C, les matériaux fluent. Toutefois, le fluage est moins important que pour les prépolymères hybrides. Au bout de 7 200 s, le matériau TPUhydrF (1 : 2) est déformé à 1,8 % avec une contrainte de 10 000 Pa, alors que le matériau hybrC (1 : 2) a atteint une déformation de 12,4 % avec une contrainte de 2 000 Pa. Cette différence dans la déformation résultante confirme l'augmentation de la rigidité du matériau, qui conduit à un décalage de la contrainte à appliquer pour thermoformer les TPUs hybrides.

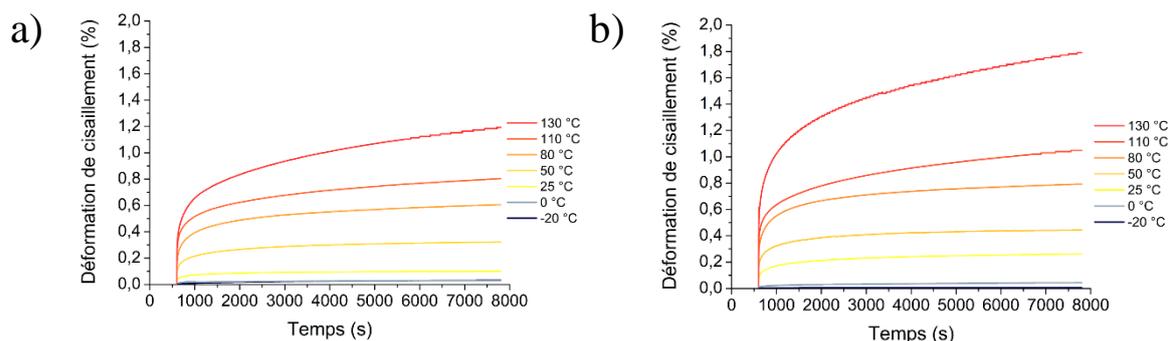


Figure 5-18 : Courbes de fluage pour les matériaux hybrides a) TPUhydrF (1 : 1,5) et b) TPUhydrF (1 : 2) ($\sigma = 10\,000\text{ Pa}$).

D'après l'équation 3.8, la viscosité des deux matériaux est déterminée et reportée dans le diagramme d'Angell de la Figure 5-19. Une température de 60 °C correspond à une valeur T_g/T de 0,72 et 0,69 pour les matériaux TPUhydrF (1 : 1,5) et TPUhydrF (1 : 2). De même que les matériaux hybrides hybrC à base de prépolymère uréthane, deux régimes sont observés, bien que moins marqués. Il n'y a pas de chute drastique de viscosité lors de l'augmentation de température, et en particulier lors du passage de cette température d'activation des échanges associatifs métal-ligands autour de 60 °C. En se basant sur l'étude des vitrimères présentée dans le Chapitre 1, une énergie d'activation E_a est déterminée en appliquant une loi d'Arrhénius (équation 3.9, Chapitre 3) aux valeurs reportées dans le diagramme d'Angell. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 5-15. Quel que soit le taux d'hybridation, l'énergie d'activation vaut environ 30 kJ/mol, ce qui est nettement inférieure à l'énergie d'activation obtenue dans le cas du matériau hybride hybrC, valant pour rappel environ 50 kJ/mol. Cette différence dans l'énergie d'activation pourrait être due à la quantité plus importante de liaisons hydrogènes, une ségrégation plus marquée, un module plus élevé ou bien un flux visqueux plus faible.

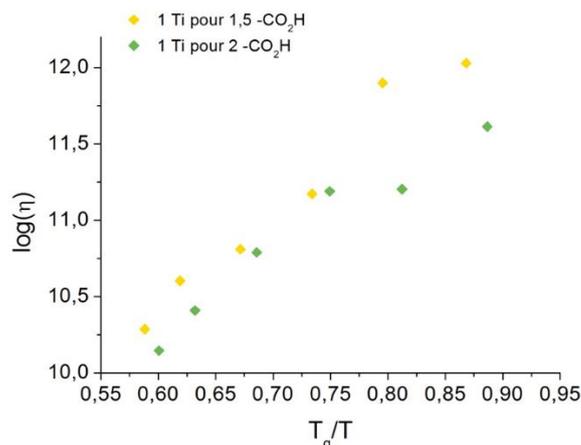


Figure 5-19 : Diagramme d'Angell des matériaux hybrides TPUhydrF.

Tableau 5-15 : Valeurs des énergies d'activation calculées à partir de l'évolution de la viscosité en fonction de T_g/T et celles du coefficient de corrélation.

Taux d'hybridation	E_a (kJ/mol) $T_g/T \lesssim 0,75$
1 Ti pour 2 -CO₂H	32 ($R^2=0,99$)
1 Ti pour 1,5 -CO₂H	26 ($R^2=0,96$)

A titre de comparaison, la *Figure 5-20* présente les tests de fluage avec la même contrainte appliquée pour le TPU, ainsi que l'aspect des échantillons en sortie de test. Contrairement aux matériaux hybrides, le TPU flue à température ambiante (25 °C) et une forme torsadée est obtenue. La torsade s'affaisse sur elle-même avec le temps une fois la contrainte relâchée. Ce comportement est caractéristique d'un thermoplastique et est dû au fait que le TPU ne possède que des liaisons hydrogènes entre les macromolécules qui sont dynamiques à cette température. En augmentant la température, le fluage est drastiquement augmenté et le matériau est encore plus torsadé.

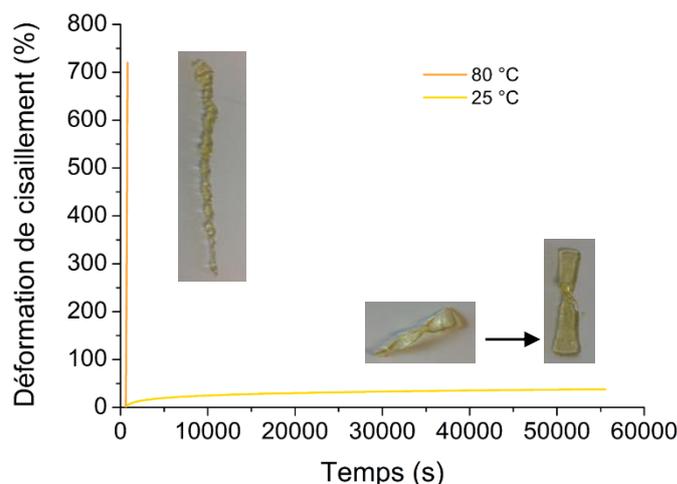


Figure 5-20 : Courbes de fluage pour le matériau TPU F ($\sigma = 10\,000\text{ Pa}$).

En restant dans le domaine linéaire et en appliquant une contrainte plus élevée que précédemment, à savoir $100\,000\text{ Pa}$, des torsades sont obtenues à 130 °C pour les matériaux avec des taux d'hybridation Ti : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 1,5 et de 1 : 2, tandis que le matériau TPUhydrF (1 : 1) n'a pas changé de forme (*Figure 5-21*). Les bords des torsades obtenues, présentées sur la *Figure 5-21 b*), sont toujours nets et droits. Les matériaux hybrides TPUhydrF ont une excellente stabilité dimensionnelle. Ces torsades sont conservées même après un traitement de plusieurs jours à 130 °C sans contrainte. Ainsi, une remise en forme permanente est observée, si les matériaux présentent des fonctions acides pendantes libres.

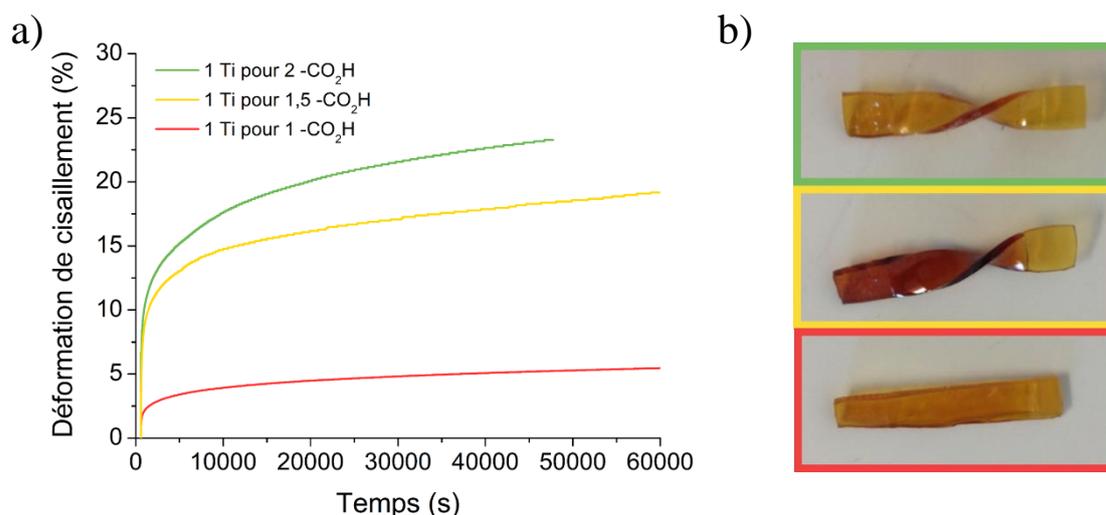


Figure 5-21 : a) Courbes de fluage obtenues à 130 °C ($\sigma = 100\,000\text{ Pa}$) pour les matériaux TPUhydrF avec des taux d'hybridation Ti : $-\text{CO}_2\text{H}$ de 1 : 1 (rouge), 1 : 1,5 (jaune) et 1 : 2 (vert). b) Observations de ces matériaux suite aux tests de fluage.

Ainsi, il vient d'être démontré que les matériaux hybrides à base de TPU, synthétisé à partir de BDO, conservent leur propriété de thermoformage, malgré l'augmentation de rigidité, résultant à un décalage dans la contrainte à appliquer.

En modélisant le comportement en fluage par un modèle de Kelvin-Voigt simple ou généralisé à deux ou trois exponentielles, les différentes courbes présentées sur la *Figure 5-22* sont obtenues pour modéliser la courbe de fluage du TPUhydrF (1 : 2) testé à 110 °C. Avec un coefficient de détermination R^2 de 0,9992, le modèle généralisé à 3 exponentielles est celui qui s'ajuste le mieux à la courbe de fluage expérimentalement obtenue. On retrouve l'idée des trois contributions définies dans le *Chapitre 3*, que sont le mouvement des segments de chaînes des segments souples, les liaisons hydrogènes et la dynamique des échanges à l'interface organique-inorganique.

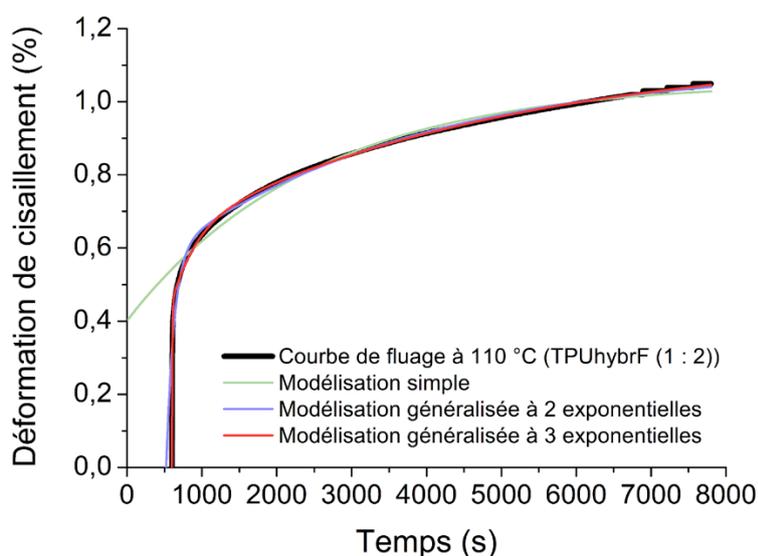


Figure 5-22 : Modélisations du fluage à 110 °C du matériau TPUhydrF (1 : 2) par un modèle simple ou généralisé de Kelvin-Voigt.

II-Synthèse et caractérisation de copolymères polyuréthane-polystyrène : les « PUPS »

L'idée développée dans cette partie est d'augmenter le module grâce à l'ajout d'un bloc polystyrène. En mettant à profit la non miscibilité entre les blocs, le bloc polyuréthane (PU) et

le bloc polystyrène (PS) apporterait respectivement les propriétés dynamiques via l'hybridation et la rigidité au matériau.

II.1-Synthèse des « PUPS » hybrides

Dans un premier temps, il s'agit de synthétiser un prépolymère polyuréthane fonctionnalisé de façon à être copolymérisé avec le styrène par la suite. La première étape de la synthèse est identique à celle suivie et décrite dans le *Chapitre 2*. Puis, au lieu de neutraliser les extrémités de chaînes isocyanates par la butylamine, le prépolymère est fonctionnalisé par le 2-hydroxyéthylméthacrylate (HEMA), présenté sur la *Figure 5-23*. Après détermination de la teneur en isocyanates par le dosage en retour, un taux $n_{(OH)}/n_{(NCO)}$ de 1,2 est choisi. Ainsi, 17,29 g (0,132 mol) d'HEMA sont ajoutées. La fonctionnalisation du prépolymère est également déterminée par un dosage en retour avec une teneur en fonctions isocyanates nulle. D'un côté pratique, cette seconde étape durera 4 heures pour une réaction complète des fonctions isocyanates, vérifiée par dosage en retour des fonctions isocyanates.

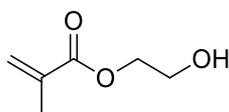


Figure 5-23 : Formule semi-développée du 2-hydroxyéthylméthacrylate pour la fonctionnalisation du prépolymère.

Le solvant de synthèse (DMF) du prépolymère fonctionnalisé par l'HEMA est éliminé et son absence est vérifiée par infrarouge avant la copolymérisation.

Dans cette partie, le prépolymère uréthane fonctionnalisé méthacrylate aura une composition unique donnée dans le *Tableau 5-16*.

Tableau 5-16 : Compositions molaire et massique expérimentales du prépolymère uréthane fonctionnalisé par l'HEMA.

	wt% / mol%			
	PPG	TDI	DMPA	HEMA
Prépolymère acrylate	49 / 6	25 / 40	10 / 20	16 / 34

Dans un second temps, il s'agit de copolymériser ce polyuréthane avec le styrène (*Figure 5-24*). Au préalable, le styrène commercial est passé sur colonne d'alumine pour

éliminer l'inhibiteur présent. En effet, l'inhibiteur, à savoir la 4-*tert*-butylcatéchol, réagit dans l'étape d'hybridation avec le polydibutyltitanate s'il est présent dans le milieu.

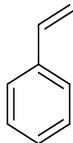


Figure 5-24 : Formule semi-développée du styrène utilisé pour la copolymérisation.

La première approche envisagée pour l'obtention d'un copolymère hybride consiste à synthétiser le copolymère, puis à l'hybrider par l'ajout du polydibutyltitanate dans un solvant commun, comme cela a été fait jusqu'à présent pour les prépolymères (*Chapitre 2*) ou pour les thermoplastiques polyuréthanes (*Chapitre 5, partie I*). Toutefois, le copolymère PU/PS synthétisé possède une structure réticulée par des liaisons covalentes, puisque le polyuréthane fonctionnalisé méthacrylate a une fonctionnalité de 4 (*Figure 5-25*). Le copolymère PU/PS est alors insoluble, rendant l'ajout du polydibutyltitanate (liquide visqueux) difficile dans le copolymère gonflé.

Il convient donc d'élaborer le matériau hybride en masse et en une étape. Pour une composition massique PU : PS de 25 : 75, 1,68 g du prépolymère fonctionnalisé et 5,00 g de styrène sont introduits dans un pot en téflon, ainsi que 1 wt% d'azobisisobutyronitrile (AIBN), calculé par rapport aux fonctions C=C des deux composés, et la masse de polydibutyltitanate calculée suivant le taux d'hybridation voulu (*équation 2.10*). Après homogénéisation du mélange, le pot en téflon est fermé, puis laissé dans une étuve à 80 °C pendant 15 heures environ et à 100 °C pendant 2 heures. Plusieurs compositions en PU : PS sont testées, à savoir 75 : 25, 50 : 50 et 25 : 75. L'homogénéisation du mélange 75 : 25 est plus facile que les deux autres, puisque le styrène est un bon solvant du prépolymère fonctionnalisé méthacrylate. Seule sa caractérisation sera développée dans ce manuscrit. Un matériau très rigide et jaune-orangé transparent est obtenu suite à cette synthèse (*Figure 5-26*).

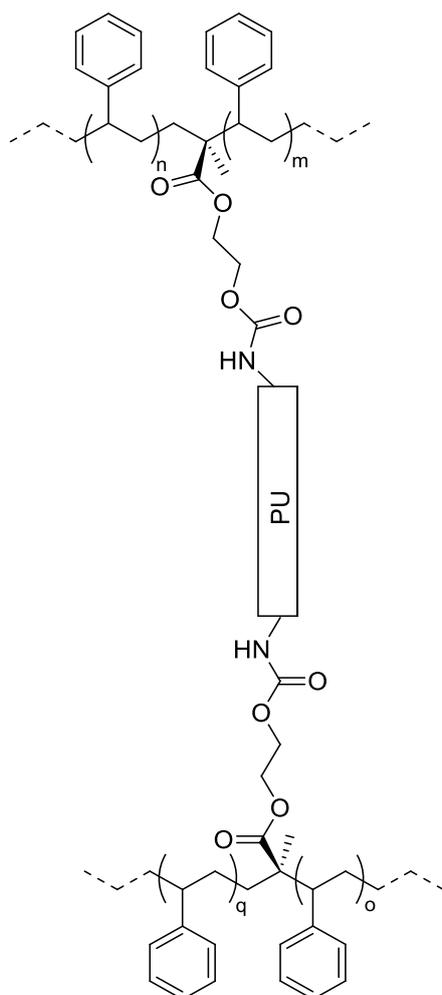


Figure 5-25 : Structure réticulée des PUPS, copolymères à bloc polyuréthane/polystyrène.

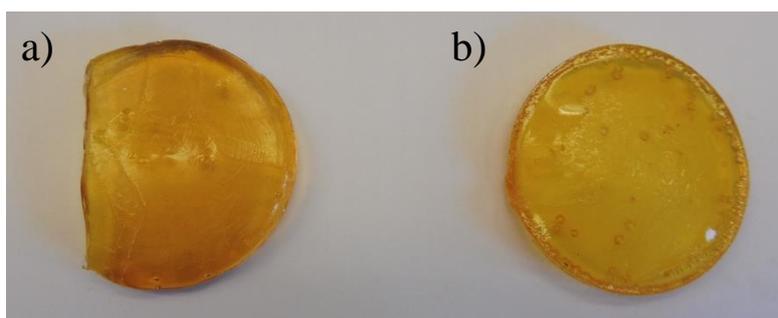


Figure 5-26 : Apparence des matériaux a) PUPShybr (1 : 2) et b) PUPS.

Des matériaux témoins de chaque composition sont synthétisés suivant le même processus mais sans ajout de polydibutyltitanate. Les matériaux copolymères sans polydibutyltitanate sont de couleur plus jaune qu'orangé.

Pour désigner les matériaux de composition 25 : 75 en PU : PS, le formalisme utilisé sera **PUPS** pour le matériau sans polydibutyltitanate et **PUPShybr (1 : X)** pour le matériau hybride, avec X le taux de ligands par rapport au titane.

II.2- Caractérisation des matériaux « PUPS » obtenus

Par DSC, la variation de la capacité calorifique aux transitions vitreuses est étendue sur une large plage de température centrée autour de 60 °C, ne permettant pas de faire une analyse précise, qui est réalisée par analyse mécanique dynamique.

Les courbes DMTA en tension des matériaux PUPS et PUPShybr (1 : 2) sont présentées sur la *Figure 5-27*. La déformation appliquée est de 0,1 % avec une fréquence de 1 Hz.

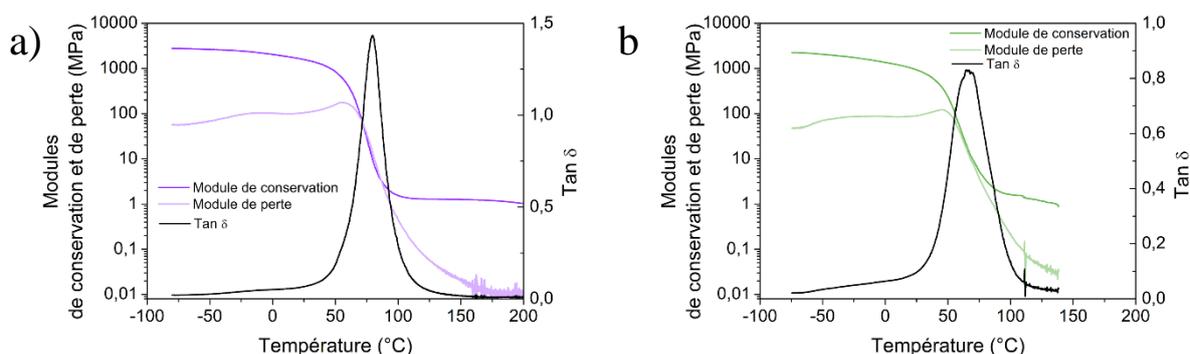


Figure 5-27 : Modules de conservation, de perte et $\tan \delta$ pour les matériaux a) PUPS et b) PUPShybr (1 : 2) (test DMTA à 1 Hz et $\gamma = 0,1 \%$).

Tout d'abord, le copolymère PUPS présente bien un plateau de réticulation comme on peut le voir sur la *Figure 5-27 a)*, ce qui rend effectivement difficile une hybridation post-synthèse en voie solvant comme pour les prépolymères ou les thermoplastiques polyuréthanes hybrides. Ce plateau est également présent pour le matériau PUPShybr (*Figure 5-27 b)*). Ces matériaux présentent une réticulation chimique, due aux points de réticulation covalente à la jonction des deux blocs organiques (*Figure 5-25*) et une réticulation chimique iono-covalente attendue au niveau du bloc PU.

Les matériaux PUPS et PUPShybr présentent un ensemble de courbes (module de conservation, module de perte et $\tan \delta$) d'allure très similaire, avec quelques différences néanmoins qui seront discutées par la suite. Les matériaux présentent deux transitions vitreuses. La première aux alentours de -25 °C, peu marquée en accord avec la composition du

copolymère PU/PS, correspond à la transition vitreuse des segments souples du prépolymère PU. La seconde, plus marquée et aux alentours de 80 °C, correspond à la transition vitreuse du bloc polystyrène, masquant certainement la transition vitreuse des segments rigides du prépolymère. L'observation de ces deux températures de transition vitreuse est due à la ségrégation entre deux phases non miscibles, qui pourrait être une ségrégation polystyrène/polyuréthane ou une ségrégation poly(oxyde de propylène)/polystyrène-segments rigides du polyuréthane.

Pour comparer les différences dans le comportement de ces deux matériaux sous cette sollicitation, les courbes de modules de conservation et de perte d'une part et les courbes $\tan \delta$ d'autre part sont tracées sur les mêmes graphes (Figure 5-28).

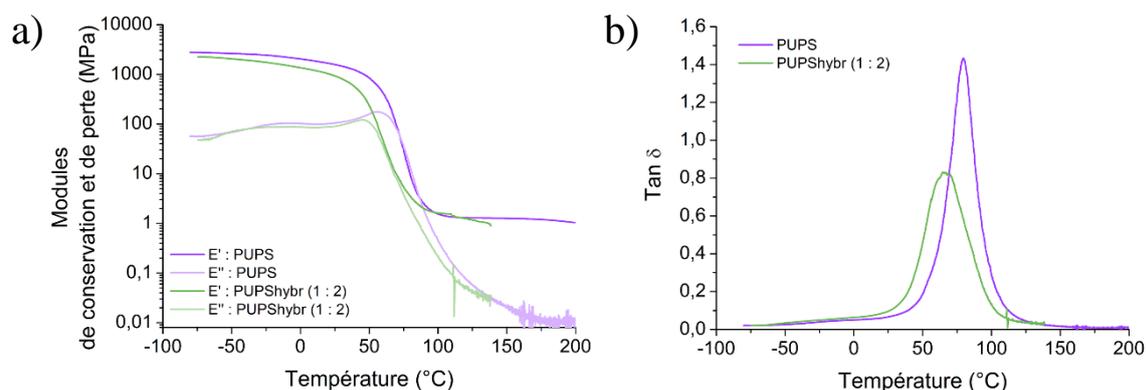


Figure 5-28 : a) Modules de conservation et de perte et b) $\tan \delta$ des matériaux PUPS et PUPShybr (1 : 2) (test DMTA à 1 Hz et $\gamma = 0,1 \%$).

En ce qui concerne les modules de conservation et de perte, il n'y a pas d'effet de renfort dû à la composante inorganique dans les états vitreux et caoutchoutique. Pour rappel, un renfort dû au polydibutyltitanate était observé dans le cas des prépolymères et TPUs hybrides pour une température supérieure à la température de transition vitreuse des segments souples. Dans le cas des PUPS, il se pourrait que le renfort dû à la composante inorganique ne soit pas significatif par rapport à l'apport de rigidité de la composante PS. Avec l'hybridation, la température de transition vitreuse à haute température est décalée vers les plus basses températures. Enfin, le plateau de réticulation pour le matériau PUPShybr ne semble pas tout à fait constant, contrairement au matériau PUPS. Dans l'étude sur les prépolymères hybrides du Chapitre 2, il avait été évoqué le fait que la dynamique des liaisons organique-inorganique soit accrue avec

la température, ce qui résulte en un module qui décroît légèrement avec l'augmentation de cette dernière. Ce phénomène est donc également retrouvé au sein des matériaux PUPS.

En ce qui concerne les courbes du facteur d'amortissement, les valeurs des températures de transition vitreuse du matériau PUPShybr (1 : 2) sont diminuées par rapport au matériau PUPS, comme le montrent les valeurs reportées dans le *Tableau 5-17*. En effet, par exemple, la seconde température de transition passe de 80 °C à 65 °C lors de l'hybridation. De plus, la valeur de $\tan \delta$ au maximum relatif de la seconde transition diminue également avec l'hybridation, montrant ainsi un gain dans l'élasticité du matériau. Enfin, il faut noter que la transition vitreuse autour de 80 °C est plus large qu'elle ne l'était avant l'hybridation. La baisse de température et le pic plus large en DMA pourraient être dus à une micro-structuration différente en présence de polydibutyltitanate.

***Tableau 5-17** : Valeurs des températures de transition vitreuse et des $\tan \delta$ extraites des courbes DMTA de la Figure 5-27.*

	T_{α1} (°C)	Tan δ (1)	T_{α2} (°C)	Tan δ (2)
PUPS	-10	0,05	80	1,43
PUPShybr (1 : 2)	-29	0,05	65	0,83

Il est important maintenant de comparer les courbes DMTA du matériau PUPShybr (1 : 2) avec les courbes DMTA des autres matériaux hybrides étudiés précédemment présentant un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 (*Figure 5-29*). Au niveau du plateau caoutchoutique, le module de conservation des PUPShybr (1 : 2) n'est pas augmenté. Toutefois, il est très intéressant de noter que ce matériau présente un module de conservation de l'ordre du gigapascal jusqu'à 50 °C. En effet, à température ambiante, le matériau TPUhybr (1 : 2) présente un module de conservation de 0,93 GPa, ce qui correspond à une augmentation de 418 % par rapport au TPUhybrG (1 : 2), 2 561 % par rapport au TPUhybrF (1 : 2) et de 1 503 % par rapport au matériau hybrC (1 : 2) (*Tableau 5-18*).

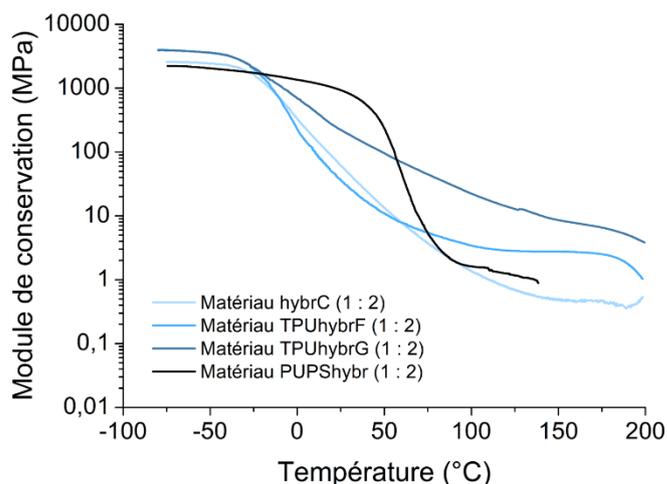


Figure 5-29 : Comparaison des modules de conservation des matériaux hybrC (1 : 2), TPUhydrF (1 : 2), TPUhydrG (1 : 2) et PUPShybr (1 : 2).

Tableau 5-18 : Comparaison des valeurs de modules de conservation à 25 °C des matériaux hybrC (1 : 2), TPUhydrF (1 : 2), TPUhydrG (1 : 2) et PUPShybr (1 : 2)

	HybrC	TPUhydrF	TPUhydrG	PUPShybr
Module de conservation à 25 °C (MPa)	62	36	223	930

Ainsi, le module du matériau a été dans cette approche drastiquement augmenté à température ambiante. Il est toutefois nécessaire de vérifier si le matériau hybride conserve les propriétés dynamiques espérées malgré cette augmentation de module, d'autant plus que le matériau possède également des points de réticulation chimique fixes, donc non dynamiques.

II.3-Conservation des propriétés dynamiques du matériau

En ce qui concerne la réparation, le matériau hybride PUPShybr (1 : 2) est découpé en morceaux et testé sous presse dans des conditions qui étaient largement suffisantes pour les matériaux hybrC, à savoir 30 minutes à 130 °C sous 60 bars. Les échantillons obtenus, de dimensions 15 mm * 15 mm * 1,5 mm, sont présentés sur la *Figure 5-30*. Ainsi, les matériaux sont partiellement réparés. Le matériau réparé présente une bonne tenue mécanique, mais il est facilement concevable, vu l'aspect du matériau, que l'efficacité de réparation ne soit pas aussi élevée que pour le matériau hybride hybrC (1 : 2) et les thermoplastiques polyuréthanes hybrides de taux Ti : -CO₂H de 1 : 2. Ainsi, les conditions de réparation et/ou l'efficacité de

réparation ne sont pas les mêmes lorsque l'on augmente drastiquement le module avec l'approche des copolymères polystyrène/polyuréthane. Il ne faut pas oublier également que des réticulations covalentes sont présentes au sein de ce matériau. Ces dernières peuvent être un frein pour la réparation totale.



Figure 5-30 : Réparation sous presse à 130 °C pendant 30 minutes sous 60 bars des matériaux PUPShybr (1 : 2).

Le comportement en fluage du matériau est testé à 130 °C avec une contrainte imposée de 100 000 Pa (Figure 5-31). Ainsi, les matériaux fluent dans ces conditions, permettant de changer légèrement de forme, puisque l'éprouvette est légèrement torsadée à la fin du test. Les matériaux PUPS hybrides devraient alors présenter des propriétés de thermoformage, à condition de bien fixer et caractériser les conditions d'obtention de ces propriétés. Il est important de noter que, dans le cas des PUPS, une seconde température importante dans la dynamique de réparation et de thermoformabilité est présente, à savoir la température de transition vitreuse du polystyrène.

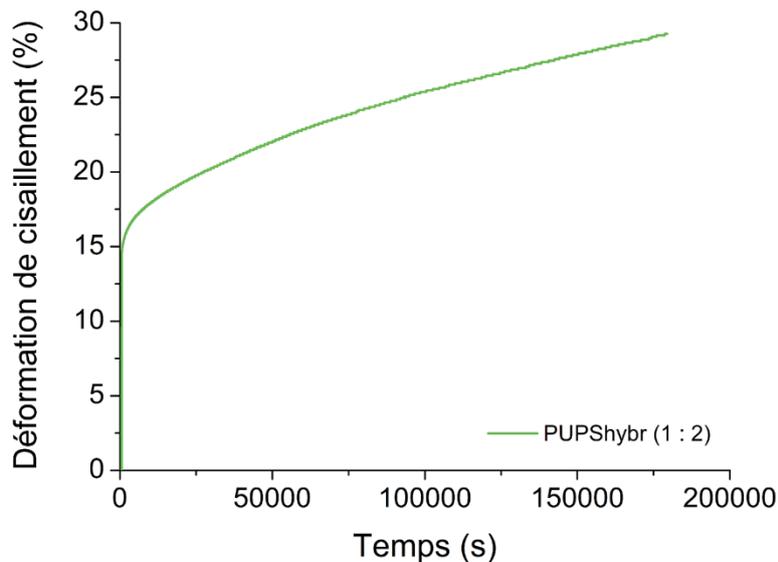


Figure 5-31 : Courbe de fluage obtenue à 130 °C avec une contrainte appliquée de 100 000 Pa pour le matériau PUPS hybr (1 : 2).

III-Conclusion

Dans ce chapitre, la nature de la composante organique a été modifiée dans le but d'obtenir des matériaux plus rigides. Deux composantes organiques ont été synthétisées, d'une part des thermoplastiques élastomères polyuréthanes avec le butane-1,4-diol ou l'isosorbide comme allongeur de chaînes, et d'autre part des copolymères polyuréthane-polystyrène, PUPS. Quelle que soit l'approche, l'objectif est d'obtenir des copolymères à blocs, le phénomène de ségrégation de phases pouvant alors être mis à profit pour atteindre à la fois des matériaux plus rigides et les propriétés dynamiques désirées. Aussi, en ce qui concerne le module d'Young pris à 1 % de déformation, les TPUs hybrides avec un taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 2 présentent un module multiplié par 2 pour l'allongeur de chaînes BDO et par 13 pour l'allongeur de chaînes isosorbide par rapport au prépolymère hybride correspondant (première étape de la synthèse de la composante organique identique). Quant au PUPS, non testé en première approche ici en traction, son module élastique, déterminé par DMTA, est de l'ordre du gigapascal à température ambiante. Les autres matériaux (prépolymère hybride et TPUs hybrides) ont des modules élastiques compris entre la dizaine et quelques centaines de mégapascal.

Avec cette augmentation de module, il était légitime de se demander si les matériaux présentaient également les propriétés dynamiques de réparation et de thermoformage, mises en évidence dans le *Chapitre 3* pour les matériaux prépolymères hybrides. En matière de réparation, tous les matériaux hybrides synthétisés présentent des capacités de réparation, mais les conditions de réparation ne sont pas identiques. Il est en effet nécessaire d'augmenter le temps ou la température pour observer une réparation des échantillons, lorsque les matériaux présentent des modules plus élevés.

De même, dans des conditions également différentes, les propriétés de thermoformage sont également conservées avec une augmentation de module du matériau. Les matériaux thermoplastiques polyuréthanes fluent moins que les prépolymères hybrides. Moyennant d'imposer une contrainte plus élevée, des matériaux torsadés, avec une excellente stabilité dimensionnelle, sont obtenus. Cette forme est permanente et stable lorsque la contrainte est relâchée. Les conditions et/ou l'efficacité de réparation sont, quant à elles, drastiquement changées avec l'élaboration de PUPS hybride de par le module plus élevé et la réticulation covalente chimique présente.

Ainsi, cette ouverture sur l'application du concept de l'élaboration de matériaux hybrides, dont l'interface organique-inorganique est dynamique, à des matériaux de module plus élevé montre que ces derniers présentent également les propriétés dynamiques de réparation et de thermoformage. Il est alors intéressant de conclure ce chapitre par la généralisation du concept à un éventail de composantes organiques. Dans la poursuite de l'étude, à ce stade encore prospective, la détermination quantitative des efficacités de réparation pour les matériaux thermoplastiques polyuréthanes serait nécessaire, comme l'étude d'un TPU de plus forte masse molaire. De plus, en ce qui concerne les PUPS, après une optimisation de la synthèse, quel que soit le taux de polyuréthane par rapport au polystyrène, l'étude complète de la dynamique permettrait de définir précisément les capacités de ces matériaux.

Références

- [1] ADEME, *Panorama Du Marché Du Polyuréthane et État de L'art de Ses Techniques de Recyclage*, **2014**.
- [2] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, **2013**.
- [3] S. Hibon, *Elaboration de Formulations Polyuréthane / Nanocharges Minérales : Influence Des Charges Sur La Synthèse Des Prépolymères et Sur Les Propriétés Des Matériaux Finaux (Thèse)*, **2006**.

Conclusion générale

Les polymères jouent un rôle fondamental dans la vie quotidienne. Néanmoins, les matières plastiques au sens large du terme ont un impact sociétal globalement négatif dans un contexte environnemental en pleine mutation. Par conséquent, l'approche développée dans le cadre de cette étude s'inscrit dans une démarche de développement durable, puisque l'objectif est d'obtenir des matériaux adaptatifs qui présentent une durée de vie accrue. Ils ont en effet la capacité de se réparer facilement et rapidement après un endommagement, d'être recyclables et de pouvoir être remis en forme en s'affranchissant de l'utilisation de procédés de moulage (thermoformabilité). Les polyuréthanes, de par leur versatilité en termes de composition chimique et de propriétés (élastomères, thermoplastiques élastomères ou thermodurs), sont des polymères de choix pour valider le concept et l'impact de l'apport d'une composante inorganique dans le but d'atteindre les propriétés désirées en mettant à profit les bases de la chimie de coordination. Une démarche pluridisciplinaire a été suivie pour mener à bien cette étude fondamentale, très en amont d'applications potentielles ou réelles. En effet, l'étude inclut la chimie organique et la chimie de coordination pour élaborer un matériau hybride « sur mesure », la physique pour expliquer l'organisation des macromolécules et la microstructuration des matériaux multiphasés et la mécanique qui permet de définir les propriétés d'usage des matériaux élaborés.

L'objectif des travaux exposés dans ce manuscrit était l'élaboration de réseaux hybrides associant des polyuréthanes à une composante inorganique afin de conférer des propriétés dynamiques aux matériaux. Les chaînes linéaires de polyuréthane synthétisées et fonctionnalisées par des fonctions acides carboxyliques pendantes sont réticulées par une composante inorganique, le polydibutyltitanate. Le rôle de la composante inorganique au sein des matériaux est double. Elle sert d'une part d'agent réticulant et d'autre part de site de réversibilité de liaisons, apportant ainsi la dynamique au matériau. Les liaisons métal-ligands à l'interface hybride, issues de la réaction entre les fonctions acides carboxyliques du polyuréthane et le titane tétravalent Ti^{4+} de la composante inorganique, sont suffisamment fortes pour réticuler efficacement les chaînes macromoléculaires, mais également suffisamment labiles pour assurer une dynamique d'échange au sein du matériau hybride au-delà d'une température d'activation. Ainsi, la réversibilité des liaisons métal-ligands au sein des matériaux

hybrides permet la redistribution du réseau tridimensionnel en maintenant constant le nombre de points de réticulation ce qui conduit à la stabilité dimensionnelle des échantillons.

Les matériaux hybrides à base de prépolymère uréthane sont obtenus en deux étapes. La première consiste en la synthèse d'un prépolymère uréthane fonctionnalisé par des acides carboxyliques au sein des chaînes et terminé par des bouts de chaînes inertes de type alkyle. Puis, la réticulation de ces chaînes linéaires est apportée par le polydibutyltitanate, un oxo-oligomère de titane, en suivant un procédé d'hybridation et de mise en forme en voie solvant. L'approche suivie pourrait être étendue à l'extrusion, voire à l'extrusion réactive, ou l'injection. En plus de l'apport de la réticulation au sein du matériau, la composante inorganique entraîne plusieurs effets à considérer sur les matériaux. Un effet de charge à l'instar des polymères nanocomposites est observé sur nos matériaux hybrides. Il est en effet maintenant admis que des charges de taille nanométrique peuvent conduire à une amélioration des propriétés mécaniques en termes de renfort, même à faible taux de charge. Ceci est justifié par la quantité d'interface générée par l'échelle sub-micronique et, par voie de conséquence, un transfert de charge à la matrice organique plus efficace. D'autre part, une ségrégation de phase plus marquée entre les segments rigides et les segments souples du prépolymère a été mise en évidence. Faire varier le taux de composante inorganique permet d'atteindre un éventail large de propriétés mécaniques à partir d'un même prépolymère uréthane. Par exemple, pour un prépolymère contenant 53 wt% de segments souples, le module d'Young connaît une augmentation de 2 000 % entre les taux d'hybridation Ti : -CO₂H de 1 : 3 et de 1 : 1. Ainsi, la composante inorganique assure bien sa première fonction initiale, à savoir un renfort significatif assuré par une réticulation efficace, et permet de faire varier les propriétés structurales, thermiques et mécaniques en modulant le taux d'hybridation.

Des caractérisations mécaniques, telles que des tests de réparation sous presse à compression, des tests de fluage et des expériences de relaxation de contrainte, ont permis de mettre en évidence et de quantifier le caractère dynamique des matériaux hybrides à base de polyuréthane. Cette dynamique, principalement basée sur les échanges associatifs *via* des substitutions nucléophiles des liaisons métal-ligands à l'interface organique-inorganique, permet aux matériaux d'avoir des propriétés de réparation et de thermoformage. Une condition nécessaire pour observer cette dynamique est la présence de fonctions acides carboxyliques pendantes libres, donc non engagées dans des réactions de complexation, indispensables pour les réactions de transestérification sur le titane. Ainsi, un contrôle à l'échelle microscopique des

liaisons organique-inorganique confèrent au matériau à l'échelle macroscopique la capacité de se réparer au-dessus d'une température d'activation située autour de 60 °C, avec une efficacité proche de 100 %, et ce sur des temps très courts (d'une minute à une quinzaine de minutes). En endommageant les matériaux de manière drastique, à savoir en les découpant en morceaux, il a été montré que ces propriétés dynamiques permettent aux matériaux hybrides de se comporter comme des thermoplastiques et ainsi d'être recyclés, bien qu'ils soient réticulés. En plus de cette capacité à se réparer et à se recycler, les matériaux peuvent être thermoformés à souhait sans perdre leur intégrité et sans moule. Lors de l'augmentation de la température, la viscosité ne connaît pas en effet de chute drastique, même au passage de la température d'activation, confirmant l'échange associatif des liaisons métal-ligands.

La modélisation de ces phénomènes dynamiques permet de mettre en lumière leur complexité, puisque plusieurs facteurs entrent en jeu et contribuent à cette dynamique. Bien que les échanges réversibles des liaisons métal-ligands à l'interface organique-inorganique soient la contribution principale dans les propriétés observées, la contribution de la dynamique des segments de chaînes et la présence de liaisons hydrogènes intermoléculaires, intrinsèques au polyuréthane, sont importantes à considérer. Cette dynamique multifactorielle permet d'expliquer les temps relativement courts des phénomènes dynamiques.

En perspectives, l'étude des phénomènes d'adhésion pourrait être une caractéristique supplémentaire de nos matériaux à envisager. De plus, des matériaux témoins avec une réticulation covalente sont à synthétiser afin de mieux comprendre l'étude dynamique des matériaux hybrides. Par ailleurs, le polydibutyltitanate, oxo-oligomère de titane peu connu, mériterait d'être caractérisé davantage. L'absence de sonde spectroscopique facilement exploitable et la grande réactivité du Ti^{4+} vis-à-vis des espèces nucléophiles rendent difficile sa caractérisation au sein du matériau hybride (bandes IR souvent confondues avec les bandes de vibration du polymère, superposition et mauvaise résolution des signaux observés en RMN 1H et $^{13}C...$). Néanmoins, la chimie du titane étant bien décrite dans la littérature, les données disponibles sur les alcoxydes de titane et les oxo-clusters de titane permettent de proposer des schémas réactionnels qui peuvent se produire au cours du processus d'hybridation des polyuréthanes ou suite aux traitements thermiques, pouvant *in fine* expliquer les propriétés dynamiques observées. Il serait nécessaire dans la poursuite de ce sujet de caractériser au mieux le polydibutyltitanate, afin d'avoir une meilleure connaissance de cette composante inorganique et des réactions mises en jeu. Cela passe par exemple par la synthèse de ce composé avec de

l'eau enrichie en ^{17}O et/ou par la synthèse des réactifs carbonés enrichis en ^{13}C ou en deutérium pour pouvoir accéder aux analyses spectroscopiques.

Les matériaux synthétisés à base de prépolymère uréthane, même réticulés, sont peu rigides (dans la gamme du mégapascal à quelques dizaines de mégapascal). Toutefois, notre approche a pu être étendue à d'autres composantes organiques afin d'obtenir des matériaux de module plus élevé. Dans ce manuscrit, une étude prospective a été développée avec des thermoplastiques élastomères polyuréthanes avec différents allongeurs de chaîne, à savoir le butane-1,4-diol et l'isosorbide, mais également avec des copolymères polyuréthane/polystyrène. Quelle que soit l'approche suivie, l'obtention de copolymères à blocs permet de mettre à profit la ségrégation de phases entre blocs non miscibles pour à la fois augmenter la rigidité et conserver les propriétés dynamiques montrées pour des matériaux de module plus faible, à savoir les prépolymères uréthanes hybrides. L'augmentation du module élastique n'est pas un frein aux propriétés étudiées, puisque les matériaux conservent en effet les propriétés dynamiques de réparation et de thermoformage. Les conditions nécessaires en sont tout de même modifiées. En ce qui concerne la réparation des matériaux, il est nécessaire d'augmenter le temps ou la température pour l'observer ou d'augmenter la contrainte à appliquer pour pouvoir les thermoformer. Ainsi, l'ouverture du concept à un éventail de matériaux organiques, non seulement polyuréthanes mais également à d'autres polymères possédant des fonctions pendantes acides carboxyliques, permet d'élargir les potentielles visées industrielles. Toutefois, cette étude prospective sur l'impact de la rigidité sur les propriétés dynamiques nécessite bien entendu d'être poursuivie et complétée avec entre autres l'optimisation des synthèses des composantes organiques et la détermination quantitative des efficacités de réparation, des relaxations de contrainte et du fluage.

Une étude parallèle, mais néanmoins primordiale, sur l'influence des facteurs environnementaux a soulevé la perte des propriétés thermiques et mécaniques à grandes déformations des matériaux prépolymères hybrides lors d'une exposition à un fort taux d'humidité relative. De premier abord négative, cette étude a permis de montrer que, malgré cet effet sur les propriétés thermiques et mécaniques, les matériaux hybrides conservaient leur réseau tridimensionnel et leurs propriétés dynamiques. L'influence de l'eau est certainement multiple et doit probablement agir sur la microstructure des matériaux, sur la composante inorganique *via* une condensation accrue de cette dernière et sur les liaisons hydrogènes intermoléculaires, intrinsèques au polyuréthane. Ses effets peuvent être retardés mais pas

annihilés par le choix du polyol utilisé dans la synthèse du prépolymère uréthane. Le poly(oxyde de butylène), moins hydrophile que le poly(oxyde de propylène) initialement utilisé, permet de retarder les effets d'un fort taux d'humidité relative. De plus, un traitement thermique post-exposition à des conditions d'humidité importante permet de retrouver des propriétés mécaniques équivalentes en termes de module d'Young à celles du matériau n'ayant pas subi les conditions d'humidité élevée.

Ainsi, bien que l'eau ne soit pas un frein au concept des matériaux nanocomposites réparants et thermoformables, il serait nécessaire en perspectives d'étudier de façon plus approfondie chaque phénomène afin de discriminer l'influence de l'eau sur chacune des composantes du matériau hybride, qui sont toutes sensibles à l'hydrolyse.

L'étude présentée dans ce manuscrit a permis d'envisager de nombreuses perspectives. Dans ce manuscrit ont été reportées les influences du taux d'hybridation et de la formulation initiale. Toutefois, plusieurs autres paramètres peuvent varier et avoir un effet sur les propriétés et les conditions des phénomènes dynamiques. En effet, la nature des liaisons métal-ligands pourrait avoir un impact sur les conditions de la dynamique. En changeant la nature des fonctions organiques impliquées à l'interface hybride, et donc en changeant les forces de liaison métal-ligands, il doit être possible de modifier les conditions de réparation. Ainsi, en ce qui concerne le titane, la force de liaison croissante avec, dans l'ordre, des groupements alcoxos, carboxylates, β -dicétonates, phosphonates, pourrait induire des conditions de réparation modulables, en termes de temps ou de température d'activation, voire de pression. De même, d'autres composantes inorganiques peuvent être envisagées afin de modifier la force de liaison métal-ligands, comme avec un complexe de zinc ou de cuivre par exemple, toujours dans le but de moduler les forces de liaison à l'interface hybride et la micro-structuration des matériaux. De plus, le concept développé ici pourrait *a priori* être appliqué à de nombreuses familles de polymères, à condition que ces derniers portent des fonctions adéquates, pendantes ou en extrémités de chaînes, ouvrant ainsi la porte des matériaux réparants à un large éventail de matrices polymères.

Enfin, dans cette étude, la richesse qu'offrent les métaux de transition en termes de propriétés n'a pas été exploitée, mais il serait en effet possible d'apporter aux matériaux hybrides des propriétés supplémentaires inhabituelles, en plus de la dynamique. Des matériaux multifonctionnels pourraient être ainsi élaborés, en mettant à profit les propriétés photochromes, électrochromes ou magnétiques des oxydes de métaux de transition.

Annexes

Annexe 1 : Techniques de caractérisation

I.1-Caractérisations structurales

I.1.1-IR

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} .

I.1.2-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.

Pour le spectre ^{17}O du polydibutyltitanate, un spectromètre 500 MHz avec un tube de 10 mm (117 000 scans) est utilisé et l'écho de Hahn est fait avec un délai de 20 μs (491 000 scans).

I.1.3-SEC

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC) a été réalisée au centre de recherche de Soprema à Strasbourg. Les expériences ont été réalisées sur une ligne de chromatographie d'exclusion stérique à trois colonnes (LT3000L, mixed, Ultra-Low Org/T2000, Org GPC/SEC (300*8 mm) / T1000, Org GPC/SEC (300*8 mm)) dans le THF (1 mL/min) munie d'un réfractomètre Viscotek modèle VE 3580 et d'un détecteur UV Viscotek 2500. Les polymères ont été injectés à une concentration de 5 mg/mL après filtration à travers une membrane de taille de pores 0,45 μm .

Les masses molaires M_n et M_w ont été déterminées à partir d'une calibration conventionnelle basée sur des échantillons de polystyrène de faible masse molaire allant de 580 à 200 000 g/mol fournis par Shodex Standard.

I.2-Caractérisations thermiques, thermo-mécaniques et mécaniques

I.2.1-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 ou 3,27 kJ/mol. Pour tous les prépolymères hybrides, les échantillons sont d'abord équilibrés à -80 °C pendant 1 min, puis une rampe de 10 °C/min jusqu'à 120 °C est appliquée. Ils sont ensuite équilibrés à cette température pendant 1 min et une rampe de 10 °C/min est appliquée jusqu'à -80 °C. Ce cycle est répété deux fois. Les températures de transition vitreuse sont déterminées par méthode des tangentes au point d'inflexion grâce au logiciel « TA Universal Analysis ».

I.2.2-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 azote : 20 oxygène) entre 30 °C et 800 °C avec une rampe de température de 5 °C/min. Pour une isotherme à une température fixe, la température est d'abord atteinte avec une rampe de 5 °C/min, puis elle est maintenue constante pendant 6 heures sous air.

I.2.3-DMTA

a) DMTA

Les expériences de DMTA ont été faites en tension sur un appareil TA Q800. Une rampe de température à 2 °C/min est appliquée entre les températures de -80 °C et 200 °C. La fréquence utilisée est de 1 Hz. La déformation appliquée aux échantillons dépend de la nature de l'échantillon et est comprise entre 0,01 % et 0,5 % (elle est précisée dans le cœur du manuscrit).

b) Test de fluage

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.

c) Test de relaxation

Les expériences de relaxation de contrainte ont été effectuées sur une machine DMA TA Q800 en tension. La séquence appliquée est la suivante : l'échantillon est d'abord stabilisé à la température du test pendant 5 minutes, puis une déformation, préalablement fixée par un

test de balayage en amplitude, est appliquée pendant 180 minutes. Une force normale de 0,01 N est maintenue constante pendant toute la durée du test.

I.2.4-Rhéomètre

Les échantillons sont caractérisés par rhéologie sur un rhéomètre Anton Paar MCR302. Tout d'abord, les tests de balayage en amplitude sont effectués pour déterminer la déformation à appliquer tout en restant dans le domaine de viscoélasticité linéaire. Les amplitudes varient de 0,01 % à 1 000 % à une vitesse angulaire de 1 s^{-1} , avec une force normale appliquée de 0,01 N. Puis, le balayage en température à 2 °C/min est effectué avec la même fréquence et la même force normale, en imposant une déformation de 1 %.

I.2.5-Traction

Les tests de traction uniaxiale ont été effectués sur une machine de traction Instron 5965, avec une cellule de force de 1 kN, 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 est généralement comprise entre 1 et 1,5 mm selon les matériaux. Les essais sont effectués à température ambiante et à une vitesse de traction de 1 mm/min. Une dizaine d'éprouvettes est testée pour chaque échantillon.

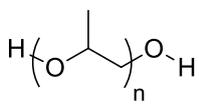
I.3-Techniques d'observation

Pour l'observation des phénomènes de réparation au MEB, les échantillons ne sont pas carbonés au préalable. Quant à l'observation des surfaces des échantillons, ils ont été parfois carbonés. Les paramètres d'observation des matériaux hybrides sont l'utilisation du diaphragme 4, un courant de sonde fixé à 20 et une tension d'accélération de 3 kV.

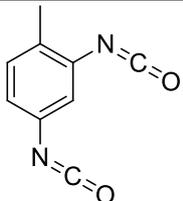
Quant aux analyses EDX, les paramètres sont les suivants : le diaphragme 2, un courant de sonde variant entre 60 et 80 suivant les images, une tension d'accélération de 10 kV et une distance de travail de 8. On se fixe sur l'absorption des rayons X et l'énergie d'émission Kev β -Ti.

Annexe 2 : Produits utilisés lors des différentes synthèses

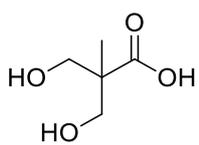
a) Poly(oxyde de propylène) (PPG)

	Numéro CAS	25322-69-4
	Masse molaire	2 000 g/mol
	Fournisseur	Hutchinson

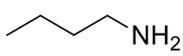
b) Diisocyanate de toluène (TDI)

	Numéro CAS	584-84-9
	Formule	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂
	Masse molaire	174,16 g/mol
	Fournisseur	ABCR

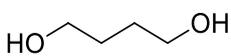
c) Acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propanoïque (DMPA)

	Numéro CAS	4767-03-7
	Formule	C ₅ H ₁₀ O ₄
	Masse molaire	134,13 g/mol
	Fournisseur	Acros Organics

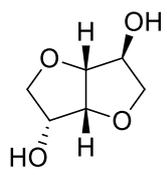
d) Butylamine

	Numéro CAS	109-73-9
	Formule	C ₄ H ₁₁ N
	Masse molaire	73,14 g/mol
	Fournisseur	Sigma Aldrich

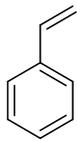
e) Butane-1,4-diol (BDO)

	Numéro CAS	110-63-4
	Formule	C ₄ H ₁₀ O ₂
	Masse molaire	90,12 g/mol
	Fournisseur	SETUP Performance

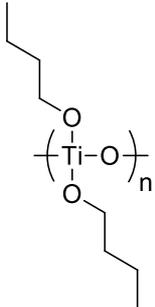
f) Isosorbide

	Numéro CAS	652-67-5
	Formule	C ₆ H ₁₀ O ₄
	Masse molaire	146,14 g/mol
	Fournisseur	Roquette

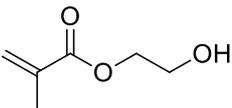
g) *Styrène*

	Numéro CAS	100-42-5
	Formule	C ₈ H ₈
	Masse molaire	104,15 g/mol
	Fournisseur	Sigma Aldrich

h) *Polydibutyltitanate (PbTi)*

	Numéro CAS	9022-96-2
	Formule	(C ₄ H ₁₀ OTi _{1/4}) _x
	Masse molaire	210,1 g/mol
	%wt Ti	22-23 %
	Fournisseur	ABCR

i) *2-hydroxyéthylméthacrylate*

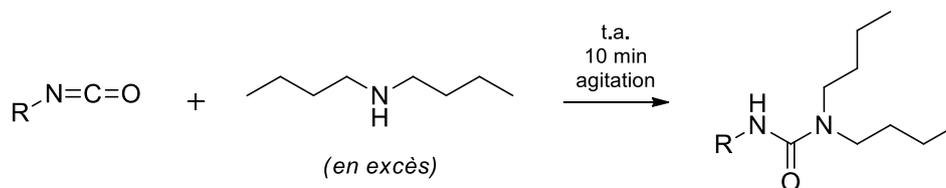
	Numéro CAS	868-77-9
	Formule	C ₆ H ₁₀ O ₃
	Masse molaire	130,14 g/mol
	Fournisseur	Alfa Aesar

j) *Solvants*

Nom	Formule	Fournisseur	Numéro CAS
Tétrahydrofurane (THF)	C ₄ H ₈ O	VWR Chemicals	109-99-9
<i>N,N</i> -Diméthylformamide (DMF)	C ₃ H ₇ NO	VWR Chemicals	68-12-2
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	VWR Chemicals	108-88-3
Chloroforme deutéré (CDCl ₃)	CDCl ₃	Eurisotop	865-49-6
Tétrahydrofurane deutéré (THF-d ₈)	C ₄ D ₈ O	Eurisotop	1693-74-9

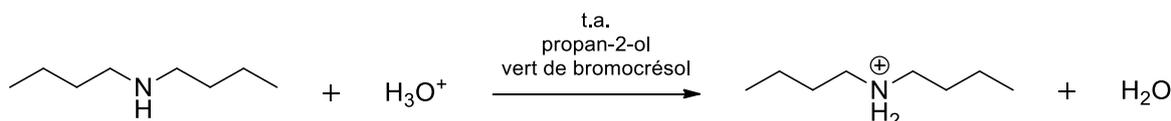
Annexe 3 : Titrage indirect des fonctions isocyanates

Dans une première étape, les fonctions –NCO vont réagir avec l'amine pour former l'urée correspondante.



Expérimentalement, après avoir prélevé une petite quantité de produit pur ou de prépolymère, 25 mL d'une solution de dibutylamine à 0,1 mol/L dans le toluène est ajouté. Il faut être en excès de dibutylamine par rapport au nombre de fonctions $-\text{NCO}$ du prépolymère. Puis, cette solution est laissée à agiter pendant 10 minutes pour s'assurer que la réaction est complète.

L'excès d'amine est ensuite titré par une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L en présence de vert de bromocrésol comme indicateur coloré. 50 mL de propan-2-ol est ajouté auparavant à la solution pour assurer la compatibilité entre l'amine restant et l'acide chlorhydrique.



Annexe 4 : Principe de la RMN DOSY

La RMN DOSY est une expérience de RMN à deux dimensions. La première correspond aux déplacements chimiques classiquement obtenus en RMN et la seconde aux coefficients de diffusion des espèces. La mesure du coefficient de diffusion est basée sur une séquence d'écho spin à gradients de champs pulsés.

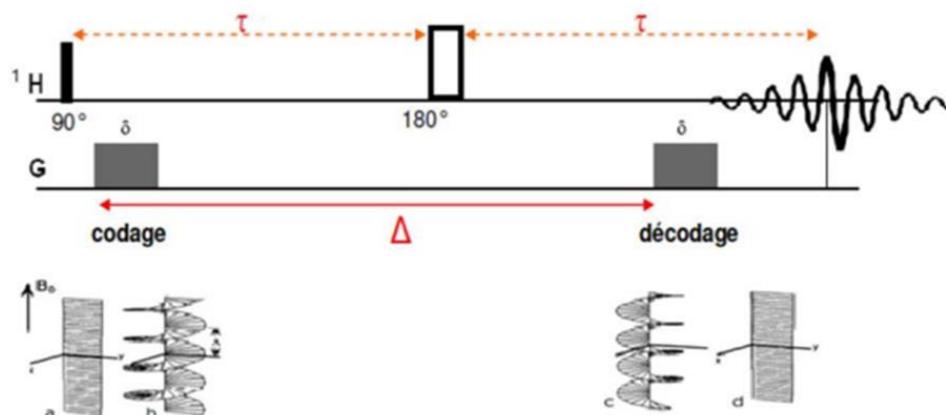
La séquence d'écho spin à gradients de champs pulsés peut se résumer de la façon suivante.

Tout d'abord, une impulsion de 90° est appliquée pour basculer l'aimantation dans le plan XY. Ensuite, une première impulsion de gradient de champ d'intensité G pendant une durée δ est appliquée. Pendant cette dernière, un déphasage est obtenu qui dépend de la coordonnée spatiale du gradient (z), valant $\Delta\phi = \gamma G z \delta$, où γ est le rapport gyromagnétique. Un codage spatial est donc contenu dans la phase de l'aimantation et dépend de la position le long de l'axe du gradient.

Après un temps τ , une impulsion de 180° permet de refocaliser l'évolution due aux déplacements chimiques. Le décodage de la phase est obtenu grâce à une seconde impulsion de gradient, identique à la première. Puis, l'écho de spin est enregistré à un temps de 2τ .

Ensuite, deux cas sont envisageables. Le premier cas de figure correspond à une absence de translation des molécules durant la durée Δ qui sépare les deux impulsions de gradient, ainsi les phases sont les mêmes et le codage et le décodage de la phase se compensent. L'écho de spin est maximum. Le second cas de figure correspond à une translation le long de l'axe de gradient, ainsi les impulsions de gradient ne se compensent plus et l'écho de spin a une intensité diminuée.

La figure suivante résume cette séquence :

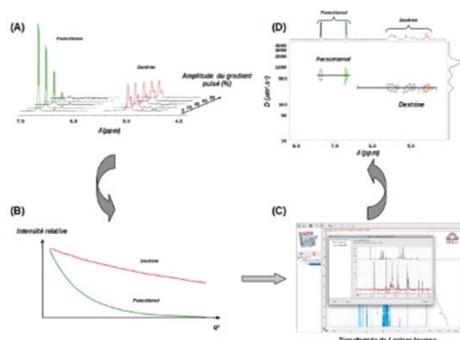


De façon pratique, une série d'expériences à une dimension, à savoir le déplacement chimique des espèces, est effectuée en gardant la durée de l'écho constante, mais en faisant varier progressivement l'amplitude des impulsions du gradient. L'intensité du signal, et en particulier sa décroissance, est liée au coefficient de diffusion selon l'équation 1.

$$I = I_0 * \exp\left(-D(\gamma G \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (1)$$

Les coefficients de diffusion peuvent alors être estimés, *via* la pente de la courbe $\ln(I/I_0)$ en fonction de $(\gamma G \delta)^2(\Delta - \delta/3)$. Pour de petites molécules, les coefficients de diffusion sont élevés et le signal a une décroissance plus rapide que les grosses molécules qui ont des coefficients de diffusion plus faibles.

Pour obtenir le spectre de RMN DOSY présenté sur la *Figure 2-30*, sont effectués une transformée de Fourier du signal RMN et une transformée de Laplace inverse de la décroissance du signal. Ainsi, toutes les tâches appartenant à la même espèce sont alignées en Y, axe correspondant aux coefficients de diffusion. Le principe de l'expérience RMN DOSY est résumé sur l'image suivante :



Annexe 5 : Compositions des matériaux hybrides à base de prépolymère uréthane

Les pourcentages massiques et molaires de polydibutyltitanate dans les différents matériaux hybrides à base de prépolymère uréthane sont détaillés ici.

a) Matériau hybrA

Matériau hybrA	%wt (PbTi / Matériau)	%mol (PbTi / Matériau)
hybrA (1 : 1)	19,1	59,8
hybrA (1 : 1,5)	13,8	50,1
hybrA (1 : 2)	10,7	42,9

b) Matériau hybrB

Matériau hybrB	%wt (PbTi / Matériau)	%mol (PbTi / Matériau)
hybrB (1 : 1)	16,6	64,7
hybrB (1 : 1,5)	11,7	55,0
hybrB (1 : 2)	9,1	47,7

c) Matériau hybrD

Matériau hybrD	%wt (PbTi / Matériau)	%mol (PbTi / Matériau)
hybrD (1 : 1)	12,5	56,8
hybrD (1 : 1,2)	10,7	52,3
hybrD (1 : 1,5)	8,7	46,7
hybrD (1 : 2)	6,7	39,6

d) Matériau hybrE

Matériau hybrE	%wt (PbTi / Matériau)	%mol (PbTi / Matériau)
hybrE (1 : 1)	10,8	56,7
hybrE (1 : 1,5)	7,5	46,5
hybrE (1 : 2)	5,8	39,5
hybrE (1 : 3)	3,9	30,3

Annexe 6 : Modèle de Maxwell : obtention des équations

Au préalable, valable pour les deux modèles, les comportements en traction d'un ressort et d'un amortisseur suivent respectivement les lois présentées sur l'équation 2 et l'équation 3.

$$\sigma_r = E_r * \varepsilon_r \quad (2)$$

$$\sigma_a = \eta_a * \dot{\varepsilon}_a \quad (3)$$

Le modèle de Maxwell correspond à une association en série d'un ressort et d'un amortisseur. Ainsi, la contrainte ressentie par chaque élément de l'association est la même et la déformation de l'assemblage est la somme des déformations de chaque élément, donnant ainsi les équations 4.

$$\sigma = \sigma_a = \sigma_r \quad (4)$$

$$\varepsilon = \varepsilon_r + \varepsilon_a$$

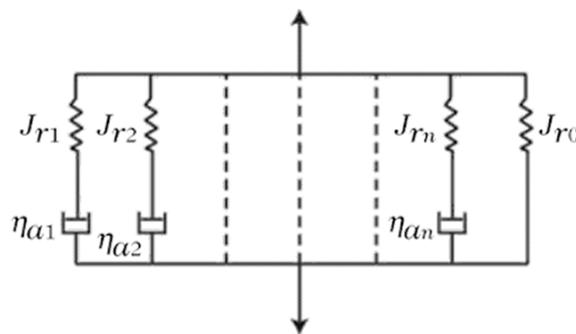
En passant par la dérivée de cette dernière équation, on obtient l'équation 5 suivante :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_r}{dt} + \frac{d\varepsilon_a}{dt} = \frac{1}{E_r} * \frac{d\sigma}{dt} + \frac{1}{\eta_a} * \sigma \quad (5)$$

Dans le cas de la relaxation de contrainte, situation où ce modèle est appliqué, la déformation est constante au cours du temps, d'où $\frac{d\varepsilon}{dt}$ est nul. Ainsi, la résolution de l'équation donne l'équation 6, avec τ valant η/E_r .

$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon} = E_r * \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (6)$$

Le modèle généralisé de Maxwell est présenté ci-dessous avec $J_r = 1/E_r$ et la contrainte totale, somme des contributions de chaque branche (association en parallèle), est donnée par l'équation 7.



$$\frac{\sigma(t)}{\varepsilon} = E_{r0} + \sum_{n=1}^N E_{rn} * \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right) \quad (7)$$

Annexe 7 : Modèle de Kelvin-Voigt : obtention des équations

Le modèle de Kelvin-Voigt correspond à une association en parallèle d'un ressort et d'un amortisseur. Ainsi, la contrainte ressentie par l'association est la somme des contraintes de chaque élément et la déformation de chaque élément est la même, donnant ainsi les équations 8.

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_a + \sigma_r \\ \varepsilon &= \varepsilon_r = \varepsilon_a\end{aligned}\tag{8}$$

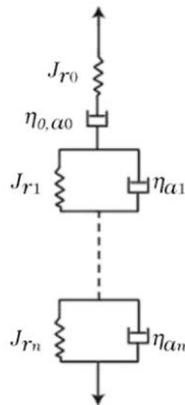
L'équation 9 est alors obtenue :

$$\sigma = E_r * \varepsilon + \eta * \frac{d\varepsilon}{dt}\tag{9}$$

La résolution de cette équation nous donne l'expression suivante pour la fonction fluage avec $\tau = \eta/E_r$:

$$\mathcal{F}(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = \frac{1}{E_r} * \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right)\tag{10}$$

Le modèle généralisé de Kelvin-Voigt est présenté ci-dessous avec $J_r = 1/E_r$ et la déformation totale est la somme des contributions de chaque branche (association en série), ce qui donne pour la fonction de fluage l'équation 11.



$$\mathcal{F}(t) = \frac{1}{E_{r0}} + \frac{t}{\eta_{a0}} + \sum_{n=1}^N \frac{1}{E_{rn}} * \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_n}\right)\right)\tag{11}$$