



HAL
open science

Amélioration de la stabilité du polydiméthylsiloxane en environnement géostationnaire

Mikael Planes

► **To cite this version:**

Mikael Planes. Amélioration de la stabilité du polydiméthylsiloxane en environnement géostationnaire. Polymères. Université de Bordeaux, 2016. Français. NNT : 2016BORD0176 . tel-01481949

HAL Id: tel-01481949

<https://theses.hal.science/tel-01481949v1>

Submitted on 3 Mar 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : POLYMERES

Par Mikael PLANES

**Amélioration de la stabilité du polydiméthylsiloxane en
environnement géostationnaire**

Sous la direction du Pr. Stéphane CARLOTTI

Soutenue le 04 novembre 2016

Membres du jury :

M. GANACHAUD, François
M. BILLON, Laurent
M. NAVARD, Patrick
M. PERUCH, Frédéric
Mme. REMAURY Stéphanie
M. LEWANDOWSKI Simon
M. SIERRA, Guillaume
M. CARLOTTI Stéphanie

Directeur de recherche, CNRS INSA Lyon
Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Directeur de recherche, CNRS
Directeur de recherche, CNRS
Docteur, CNES Toulouse
Docteur, ONERA Toulouse
Docteur, MAP Pamiers
Professeur, Bordeaux INP

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Invitée
Invité
Invité
Directeur de thèse

Remerciements

Ces trois années de recherches au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales (ONERA) m'ont permis de vivre une « aventure humaine et scientifique » inoubliable. Grâce à de nombreuses rencontres, j'ai pu réellement grandir, m'épanouir et je tiens à travers ces quelques lignes remercier toutes les personnes qui m'ont apporté énormément pendant cette période.

Avant toute chose comment ne pas remercier mon directeur de thèse, le professeur Stéphane Carlotti. Je tenais à vous exprimer ma reconnaissance et ma sympathie la plus sincère. Je vous ai rencontré sur les bancs de la fac alors que je n'étais qu'un jeune homme un peu perdu. Je vous remercie infiniment d'avoir cru en moi à ce moment-là, de m'avoir soutenu contre vents et marées, de m'avoir permis de mener ce projet avec liberté et surtout de m'avoir fait grandir. Votre calme, votre patience, votre disponibilité et votre enthousiasme resteront gravés à jamais dans ma mémoire et je tenais à vous dire merci pour tout ça, vous êtes un boss génial. Pour finir et comme vous me l'avez souvent répété durant ces 3 dernières années : « tous les voyants sont au vert » pour ma vie future.

Je voulais également exprimer ma gratitude et ma sympathie au Professeur Alain Soum pour sa disponibilité et ses précieux conseils lors de nos nombreuses réunions. D'autre part, je tiens à remercier le docteur Gilles Sèbe ainsi que son doctorant Jérémie Brand pour le travail passionnant que nous avons pu réaliser ensemble.

Je souhaite particulièrement remercier mes deux encadrants de l'ONERA, Virginie et Simon, qui m'ont soutenu tout au long de ces trois années.

Virginie, merci de m'avoir fait confiance pour ce projet et de m'avoir lancé dans le bon sens. Ton énergie, ta motivation, ta rigueur m'ont appris énormément. Nous avons travaillé ensemble pendant un peu plus d'un an mais ce fût un énorme plaisir. Je te suis reconnaissant pour t'être autant impliquée, que ce soit au début pour faire avancer le projet ou encore maintenant pour tous les conseils que tu m'as prodigués.

Simon, tu es arrivé en cours de route pour me guider et m'épauler dans ce projet. Quoi dire, simplement que ta gentillesse, ta disponibilité, ton écoute et ton esprit critique sont vraiment des qualités qui m'ont permis de m'épanouir et de progresser durant ces deux dernières années. Merci pour tes nombreuses explications, que ce soit au laboratoire ou par téléphone en toutes circonstances, merci pour m'avoir simplifié la vie pendant la rédaction, merci pour

m'avoir laissé une grande liberté dans ce projet... Je garderai en mémoire toutes nos discussions et je tenais à te dire que j'étais heureux d'avoir pu travailler avec toi.

Je tiens à remercier Stéphanie Remaury, Stéphane Solé et Guillaume Sierra pour votre confiance pour mener à bien ce projet et pour votre implication permanente durant ses travaux de thèse. Je vous suis également reconnaissant de m'avoir permis de présenter mes résultats lors de nombreux congrès.

Je tiens également à remercier le professeur Laurent Billon et le professeur François Ganachaud pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ainsi que le directeur de recherche du CNRS Patrick Navard et le directeur de recherche du CNRS Frédéric Peruch pour avoir examiné l'ensemble de ces travaux. Je remercie l'ensemble de ce jury de thèse pour ses commentaires avisés, pour notre discussion très riche et très instructive.

Je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées et avec qui j'ai travaillé à l'ONERA, sans qui je n'aurais pas été en mesure de réaliser certaines expériences. Je tenais donc à remercier Romain, Claude, Stéphane, Sophie, Sabine, Nico, Thomas, Christine, Amandine et bien d'autres encore... Je ne suis pas resté assez longtemps au sein de l'ONERA mais je garderai un très bon souvenir de nos rencontres et discussions.

En ce qui concerne le LCPO où j'ai essentiellement travaillé, je souhaite tout d'abord remercier ceux qui en assurent le bon fonctionnement quotidien: Catherine, Dominique, Claude, Nicole, Bernadette, Corinne et Loïc. Vous nous facilitez grandement la vie.

Je tenais également à exprimer toute ma gratitude et ma sympathie aux experts techniques qui nous permettent d'utiliser les d'appareils de mesure à disposition. Mes pensées vont à Anne-Laure, Gérard, Cédric, Éric, Nicolas et Amélie. Vous avez de nombreuses compétences et passer du temps avec vous sur la compréhension et l'analyse de mes matériaux fût un réel plaisir. Je tiens à remercier plus particulièrement Cédric et Gérard avec qui j'ai passé d'innombrables moments toujours dans la joie et la bonne humeur.

Enfin, un grand merci à tous les post-doctorants, ex-doctorants, doctorants et stagiaires que j'ai rencontrés au LCPO pendant mes 3 années de thèse : Deniz, Camille, Paul, Winnie, Thomas, Lise, Déborah, Elise, Estelle, Blandine, Edgar, Laurie, Yuki, Tapas, Dam, Arthur, Hélène, Quentin, Gauvin, Ségolène, Anna, Benjamin, Antoine, Jean-Baptiste (Computer), Martin, Enrique, Jérémie et bien d'autres encore...

Une attention particulière à mes amis de longue date et à ses collègues qui sont devenus des amis. Leurs soutiens, les nombreux moments passés ensemble ont toujours été d'un grand réconfort même dans les moments les plus difficiles. C'est avec pudeur et émotion que je citerais votre prénom ou surnom. Ainsi Océane (princesse ##), Guillaume & Guidane, Béber, Anne-Laure, Yoyo & Yo, Julien, Simon, Léa, Pierre, Bakka, Quentin, Lucie, Ariane, Etienne, Pierre-Luc, Alex, Geoffrey, Martin, Védov, Audrey, Caro, Laure et Jérémie. Je voulais vous dire simplement : merci pour tout et à nous d'écrire la suite du livre. Pour finir, je tenais juste en quelques mots dire que je n'avais pas eu la chance d'avoir un grand frère dans la vie mais que j'en avais rencontré un : Kévin merci de m'avoir fait grandir, merci pour tous ces moments partagés ensemble et pour tout le soutien que tu m'as apporté.

Momo, quelques mots pour te remercier, tu as pris part à cette aventure avec moi et m'as toujours soutenu et encouragé dans les moments difficiles. Sache que tu as été d'une grande aide et me reposer sur tes épaules m'as beaucoup aidé. Je te serais éternellement reconnaissant pour tout ce que tu m'as apporté. Enfin, j'adresse à ma mère, mon père, mes grands-parents et ma grand-mère mes plus sincères remerciements pour leur soutien quotidien au cours de ces années. C'est avec humilité et fierté que je vous dédis l'ensemble de mon travail.

Mikael

Table des matières

Table des matières	1
Liste des abréviations	11
Introduction générale	12
Chapitre I : Bibliographie	17
I. Introduction	19
II. Environnement Spatial et notions de contrôle thermique	20
II.I. Description de l'environnement spatial géostationnaire	20
II.I.1. Flux de chaleur	21
II.I.2. Rayonnements ultraviolets et particulaires.....	22
II.I.3. Vide caractéristique de l'orbite GEO	23
II.II. Les revêtements de contrôle thermique	23
II.II.1. Absorptivité solaire (α_s)	25
II.II.2. Émissivité infrarouge (ϵ_{IR}).....	25
II.II.3. Différents types de revêtements	26
III. Présentation générale des polysiloxanes.....	28
III.I. Généralités sur les polysiloxanes.....	28
III.II. Synthèses des polysiloxanes et de leurs dérivés.....	30
III.II.1. PDMS linéaires	30
III.II.2. PDMS réticulées	32
IV. Dégradation des polysiloxanes en environnement géostationnaire.....	38
IV.I. Dégradations des PDMS sous irradiation UV	38
IV.I.1. Mécanisme de dégradation aux UV > 280 nm en présence d'O ₂	39
IV.I.1.a Polysiloxanes non fonctionnalisés.....	39
IV.I.1.b Polysiloxanes fonctionnalisés.....	40
IV.I.2. Mécanismes de dégradation aux UV > 280 nm en atmosphère inerte	45
IV.I.3. Mécanismes de dégradation aux UV < 280 nm en présence d'O ₂	45
IV.I.4. Mécanismes de dégradation aux UV < 280 nm en atmosphère inerte	47
IV.II. Dégradation des polysiloxanes sous irradiations particulières	48
IV.II.1. Irradiation gamma et électrons	48
IV.II.1.a PDMS linéaires	48

IV.II.1.b PDMS réticulées	51
IV.II.1.c Influences de l'oxygène et de la température.....	52
IV.II.2. Irradiation protons	53
V. Protection des polymères vis-à-vis de l'environnement GEO.....	56
V.I. Matériaux pour le contrôle thermique	56
V.I.1. Polymères semi-organiques	56
V.I.2. Matériaux hybrides et sol-gel.....	58
V.II. Méthodes de protection contre les rayonnements UV	61
V.II.1. Les additifs anti-UV : UVA (UV-Absorbeurs) et les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers).....	62
V.II.2. Autres méthodes de protection	67
V.III. Méthodes de protection contre les irradiations particulières (gamma, électrons & protons)	68
V.III.1. Protection aux rayonnements gamma et électrons.	68
V.III.2. Protection aux rayonnements H ⁺	70
VI. Bilan	71

Chapitre II : Préambule - Description de la résine MAPSIL QS1123, des méthodes expérimentales utilisées pour simuler les composantes de l'orbite géostationnaire, et du cahier des charges 85

I. Résumé.....	86
II. Introduction sur la résine MAPSIL QS1123.....	86
III. Montage expérimental d'irradiation	90
III.I. Irradiation UV.....	90
III.I.1. Méthode expérimentale.....	90
III.I.2. Estimation du gain de stabilité optique par spectroscopie UV-Vis-PIR.....	92
III.II. Irradiation Protons.....	94
III.II.1. Méthode expérimentale	94
III.II.2. Estimation du gain en stabilité optique par spectroscopie UV-Vis-PIR in-situ	96
IV. Cahier des charges.....	97
V. Conclusion.....	97

Chapitre III : Étude de la stabilité thermique et de l'évolution des propriétés optiques des PDMS sous irradiation UV par l'addition d'additifs anti-UV 99

I. Résumé.....	100
II. Étude de la stabilité thermique et optique des PDMS sous irradiation UV en environnement géostationnaire par l’ajout de d’additifs anti-UV (HALS-UVA-Carbazole)	101
II.I. Introduction.....	101
II.II. Résultats et discussions	103
II.II.1. “HALS” comme additifs anti-UV.....	105
II.II.2. UVA & Carbazole comme additifs anti-UV.....	109
II.III. Conclusions	111
III. Étude de la stabilité thermique et optique des PDMS sous irradiation UV en environnement géostationnaire par l’ajout de nanocristaux de cellulose	112
III.I. Introduction	112
III.II. Résultats et discussion.....	114
III.II.1. Synthèses et caractérisations des NCC fonctionnalisés.....	114
III.II.2. Incorporation des NCC dans la matrice PDMS	121
III.II.2.a Influence des NCC sur les propriétés mécaniques du PDMS	121
III.II.2.b Influence des NCC sur la stabilité thermique du PDMS.....	123
III.II.2.c Évolution des propriétés optiques après vieillissement UV	126
III.III. Conclusions.....	131
<i>Chapitre IV : Étude de la stabilité thermique et de l’évolution des propriétés optiques des PDMS sous irradiation UV par substitution du système catalytique</i>	<i>139</i>
I. Résumé.....	140
II. Introduction.....	141
III. Résultats et discussion	142
III.I. Sélection des dérivés organométalliques	142
III.II. Étude des conditions de réticulation.....	144
III.III. Étude des propriétés physico-chimiques du PDMS après réticulation	145
III.III.1. Étude des propriétés thermo-mécaniques.....	145
III.III.2. Étude de la densité de réticulation.....	146
III.III.3. Étude de la stabilité thermique des systèmes obtenus.....	147

III.III.4. Étude de la surface/tranche du matériau et des espèces colloïdales formées initialement dans les PDMS	150
III.IV. Caractérisations des performances optiques des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations UV	153
IV. Conclusions	158
 <i>Chapitre V : Étude de l'évolution des propriétés optiques et surfaciques des PDMS soumis aux irradiations protons</i>	
<i>161</i>	
I. Résumé	162
II. Introduction	163
III. Résultats et discussion	165
III.I. Étude des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) et des nanocristaux de cellulose (NCC _{ClAc})	165
III.I.1. Évolution des propriétés optiques sous irradiation H ⁺	166
III.I.1.a Évolution de la transmittance	166
III.I.1.b Évolution de la réflexion	168
III.I.2. Caractérisations post-irradiation H ⁺ (microscopie optique et infrarouge)	171
III.II. Études des silsesquioxanes	175
III.II.1. Caractéristiques des POSS étudiés	175
III.II.2. Contrôle des propriétés thermo-mécaniques avant irradiation H ⁺	176
III.II.3. Évolution des propriétés optiques des systèmes soumis aux irradiations H ⁺ ..	180
III.II.3.a Évolution de la transmittance	180
III.II.3.b Évolution de la réflexion	183
III.II.1. Caractérisations post-irradiation H ⁺ (microscopie optique et infrarouge)	186
III.III. Étude des systèmes à base de polystyrène	189
III.III.1. Contrôle des propriétés thermo-mécaniques avant irradiation	190
III.III.2. Évolution des propriétés optiques des systèmes à base de polystyrène soumis aux irradiations H ⁺	193
III.III.2.a Évolution de la transmittance	193
III.III.2.b Évolution de la réflexion	196
III.III.1. Caractérisations post-irradiation H ⁺ (MO/MEB/IR)	199
IV. Conclusions	206
 <i>Conclusion générale</i>	
<i>213</i>	
 <i>Chapitre VI : Partie expérimentale</i>	
<i>217</i>	

I. Méthodes de caractérisation	219
I.I. Analyses thermo-mécaniques et thermiques (DSC/DMA/ATG).....	219
I.I.1. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	219
I.I.2. Analyses mécaniques dynamiques (DMA)	220
I.I.3. Analyses thermo-gravimétriques (ATG)	221
I.II. Analyses de spectroscopies	221
I.II.1. Spectroscopie infrarouge en mode ATR	221
I.II.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR	222
I.II.3. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique nucléaire (RMN) à l'état liquide et solide	222
I.II.3.a Spectroscopie RMN du liquide	222
I.II.3.b Spectroscopie RMN du solide	222
I.III. Analyses de chromatographies	223
I.III.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	223
I.III.2. 1.4.2 Chromatographie en phase gazeuse en mode « espace de têtes ».....	224
I.III.2.a Préparation de l'échantillon	224
I.III.2.b Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	224
I.IV. Analyses de microscopies.....	225
I.IV.1. Microscopie électronique à transmission (TEM).....	225
I.IV.2. Microscopie électroniques à balayage (MEB).....	225
I.IV.3. Microscopie Optique (MO)	225
I.V. Produits chimiques et matériels	225
II. Annexes du Chapitre III.....	226
II.I. Étude de la stabilité optique de systèmes polydiméthylsiloxane/additifs (HALS-UVA-Carbazole) sous irradiation UV solaires.	226
II.I.1. Produits chimiques	226
II.I.2. Préparation des matériaux PDMS/additifs anti-UV	226
II.II. Étude des stabilités thermique et optique de polydiméthylsiloxanes sous irradiation UV solaires en environnement géostationnaire via l'ajout de nanocristaux de cellulose bio-sourcés	227
II.II.1. Produits chimiques.....	227
II.II.2. Méthodes de modifications chimiques.....	227
II.II.2.a Silylation des nanocristaux de cellulose	227
II.II.2.b Acylation des NCC avec des esters de vinyle	228

II.II.2.c Préparation des nanocomposites	228
III. Annexes du Chapitre IV	229
III.I. Produits chimiques	229
III.II. Préparation des matériaux PDMS	229
IV. Annexes du Chapitre V	230
IV.I. Études des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) et des NCCCCIAc	230
IV.II. Études des silsesquioxanes.....	230
IV.II.1. Produits chimiques	230
IV.II.2. Préparation des matériaux PDMS-POSS	231
IV.III. Études des systèmes à base de polystyrène	232
IV.III.1. Produits chimiques	232
IV.III.2. Voies de synthèse et de préparation des matériaux PDMS-PS	232
IV.III.2.a Polymérisation anionique des différents PS.....	232
IV.III.2.b Fonctionnalisation du bout de chaîne du PS.....	233
IV.III.2.c Préparation des matériaux PDMS-PS	235

Liste des abréviations

<i>AFM. : Microscope à Force Atomique</i>	<i>MeV. : MégaElectronVolt</i>
<i>CNES. : Centre National des Etudes Spatiales</i>	<i>Motif D. : Motif Dimensionnel</i>
<i>CPG. : Chromatographie en Phase Gazeuse</i>	<i>Motif Q. : Motif Tétrafonctionnel</i>
<i>DESP. : Département Environnement Spatial</i>	<i>Motif T. : Motif Tridimensionnel</i>
<i>DMA. : Analyses dynamiques Mécaniques</i>	<i>MTMS. : Méthyltriméthoxysilane</i>
<i>DMSO. : Diméthylsulfoxyde</i>	<i>NCC. : NanoCristaux de Cellulose</i>
<i>DSC. : Analyses Enthalpiques Différentielles</i>	<i>ONERA. : Office National en Etudes et Recherches Aérospatiales</i>
<i>E'. : Module élastique</i>	<i>RMN. : Résonance Magnétique Nucléaire</i>
<i>ESH. : Equivalent Heure Solaire</i>	<i>RPE. : Résonance Paramagnétique Electronique</i>
<i>FEP. : Fluoro Ethylène Propylène</i>	<i>R_λ. : Réflectance Spectrale</i>
<i>GC-MS. : Chromatographie Gazeuse/Spectrométrie de Masse</i>	<i>SEC. : Chromatographie d'Exclusion Stérique</i>
<i>GEO. : Géostationnaire, : géostationnaire</i>	<i>Td 5%. : température à 5 % de perte de masse</i>
<i>IR. : InfraRouge</i>	<i>Td max. : température maximale de dégradation</i>
<i>ITO. : Oxyde d'Indium Etain</i>	<i>TEM. : Microscopie Electronique à Transmission</i>
<i>keV. : KiloElectronVolt</i>	<i>TGA. : Analyses thermo-gravimétriques</i>
<i>LEO. : Low Earth Orbit</i>	<i>UV. : Ultraviolet</i>
<i>MEB. : Microscopie Electronique à Balayage</i>	<i>α_s. : Absorptivité Solaire</i>
<i>MEO. : Medium Earth Orbit</i>	

Introduction générale

L'orbite géostationnaire se situe à 36000 km de la Terre et se caractérise par la présence de conditions extrêmes comme l'ultravide (10^{-8} Pa), des rayonnements ultraviolets solaires et des flux de particules chargées (protons et électrons). La caractéristique de cette orbite est sa période de rotation, égale à 24 heures et équivalente à celle de la planète Terre, permettant ainsi aux instruments de mesures embarqués sur les satellites une meilleure communication et observation de la planète. Elle se situe dans le plan de l'équateur et elle est particulièrement utilisée par les satellites de télécommunication. Cependant, dans cet environnement spatial agressif, les satellites subissent de nombreuses dégradations et des solutions de protection doivent être utilisées pour limiter, par exemple, l'altération des composés électroniques embarqués ou des instruments de mesures à bord des véhicules spatiaux.

Pour jouer ce rôle, les polydiméthylsiloxanes font partie des matériaux les plus performants et sont largement employés dans le domaine spatial. En effet, la structure inorganique des polysiloxanes leur confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes comparées aux polymères organiques. La liaison Si-O-Si, de par son énergie plus élevée comparée aux liaisons carbonées, octroie aux polysiloxanes une très bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation. L'angle de valence Si-O-Si, plus ouvert que l'angle C-O-C (140° contre 111°), ainsi qu'une plus grande distance interatomique attribuent aux chaînes polysiloxanes une très bonne mobilité. La température de transition vitreuse très basse ($T_g = -120^\circ\text{C}$) de ces polymères permet leur utilisation sur une large gamme de température. Les PDMS, grâce à leurs propriétés intrinsèques, sont donc des polymères qui présentent une bonne souplesse, une bonne stabilité thermique ainsi qu'une transparence élevée sur le domaine ultraviolet-visible proche infrarouge (UV-Vis-PIR) permettant leur utilisation pour diverses applications comme les cathéters, les pièces d'étanchéités (joints, mastics) ou comme isolant électrique. Les propriétés physico-chimiques citées précédemment (transparence, résistance thermique, souplesse) justifient également leur utilisation dans le domaine aérospatial comme liants dans les peintures noires, blanches ou comme colle des « Optical Solar Reflector » (OSR) ou des verres de protection des cellules solaires.

En vol, au cours du temps, les résines présentent une altération de leurs propriétés qui se manifeste par une perte de souplesse, de transparence, ou par une dégradation de l'état de la surface. Les dégradations des polydiméthylsiloxanes (PDMS) soumis à des conditions géostationnaires ont été décrites par de nombreux groupes de recherche. En ce qui concerne

leurs dégradations sous irradiation UV, elles dépendent de la gamme de longueurs d'onde UV ainsi que de la présence de dioxygène. Les liaisons caractéristiques des PDMS (Si-H, Si-C, Si-O et C-H) sous irradiation UV sont clivées de façon homolytique formant ainsi des radicaux libres. Ces radicaux, hautement réactifs, peuvent ensuite subir diverses réactions secondaires non contrôlées telles qu'une recombinaison, une dismutation, ou encore une abstraction d'hydrogène entraînant ainsi la dégradation du matériau. Il a également été démontré que l'absorption de photons par des liaisons insaturées formées *in-situ* conduisent à des réactions photo-chimiques entraînant la dégradation de la résine silicone *via* des réarrangements inter- et/ou intra-moléculaires. Concernant la dégradation des PDMS irradiés par des protons, elle dépend principalement de la fluence et des énergies utilisées (du KeV au MeV). Les études effectuées pour des doses importantes, supérieures à 10^{15} p⁺.cm⁻² (protons par centimètre carré), ont mis en évidence l'apparition progressive de fissures à la surface du matériau et également une augmentation de la coloration. Pour des doses moindres, une augmentation de la densité de réticulation, ainsi que de la température de transition vitreuse, causant des dégradations mécaniques irréversibles ont été constatées. La dégradation des polydiméthylsiloxanes, soumises aux irradiations protons, sont liées à la forte ionicité de la liaison Si-O. En effet, cette liaison se protonne facilement entraînant de nombreuses scissions sur la chaîne principale et provoquant des changements morphologiques irréversibles. Afin d'envisager leur utilisation comme revêtement de contrôle thermique ou encore afin d'améliorer les performances actuelles dans le collage et/ou enrobage des verres de protection des cellules solaires, il est important d'améliorer la stabilité des propriétés optiques des résines sous irradiation UV et protons, ainsi que la stabilité thermique initiale des polydiméthylsiloxanes.

L'amélioration de la stabilité aux UV peut être envisagée en limitant la formation de radicaux libres hautement réactifs. Il existe principalement deux stratégies visant à limiter la dégradation des matériaux vis-à-vis des rayonnements UV : l'utilisation d'additifs anti-UV ou de surcouches de protection. Au cours des dernières années, plusieurs méthodes ont été étudiées pour limiter les dégradations causées par une irradiation UV, à savoir l'utilisation d'additifs inorganiques tels que des silsesquioxanes ou des copolymères organiques (type acrylique). Pour protéger les films PDMS, certains chercheurs ont également envisagé le dépôt d'oxyde de zinc (ZnO) ou de ZnO dopé sous la forme de couches multiples, afin d'obtenir un matériau bloquant les rayonnements UV.

L'utilisation de surcouches métalliques à base d'oxyde d'indium et d'étain (ITO), d'oxyde de titane (TiO_2) ou encore de ZnO déposées sur le substrat silicone, ou l'ajout de nanotubes de carbone également ont été étudiés pour limiter la dégradation des polydiméthylsiloxanes aux irradiations protons en limitant l'apparition de fissures à la surface et le jaunissement du matériau. L'inconvénient majeur des solutions existantes est généralement lié à la performance optique initiale du matériau. Un dépôt de surcouches organométalliques trop épais ou un taux de charges trop important en nanotubes de carbone (entre 10 et 50 % massique) entraînent une perte importante de la transmittance et ce même avant vieillissement.

Enfin, il est également nécessaire d'améliorer la stabilité thermique des PDMS si l'on veut envisager leur utilisation comme revêtements de protection. Cette stabilité thermique peut être améliorée par l'incorporation de nanoparticules de silice ou encore par l'utilisation de résines MQ, à savoir monodimensionnels (M) et quadridimensionnels (Q) respectivement, dans la formulation à base de PDMS. Cependant, des taux de charge importants sont requis (5 à 25 % massique) pour obtenir des effets significatifs sur les propriétés thermiques des PDMS pouvant entraîner une chute de la transmittance initiale. De nombreuses solutions ont été proposées pour limiter l'altération des polysiloxanes en environnement spatial. Cependant les solutions existantes ne permettent pas une protection satisfaisante des polysiloxanes à l'environnement GEO mais sont pour certaines plus adaptées aux orbites basse ou moyenne (LEO et MEO).

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) ainsi qu'à l'Office National en Études et Recherches Aérospatiales (ONERA), en collaboration avec le Centre National en Études Spatiales (CNES) et la société MAP, spécialisée dans la fabrication et la formulation de polydiméthylsiloxanes et revêtements pour applications spatiales. Au cours de ces travaux de recherche, la synthèse et la formulation des PDMS ont été effectuées au sein du LCPO et le vieillissement des matériaux au sein de l'ONERA. Les objectifs de cette thèse sont de proposer des solutions permettant d'améliorer la stabilité thermique à l'état initial mais également de limiter l'altération des propriétés optiques au cours des différents vieillissements. Pour les applications à haute valeur ajoutée, les PDMS utilisés doivent présenter une transparence initiale élevée (transmittance > 90 %) pour permettre aux cellules solaires d'absorber la même dose de rayonnements UV lors d'une mission GEO. La transparence initiale du matériau est un critère fondamental pour les

applications recherchées et les matériaux développés doivent obligatoirement présenter des propriétés optiques similaires au PDMS de référence avant irradiation. Il est également important que les revêtements développés présentent une stabilité thermique similaire voire supérieure au système de référence car de nombreux tests de cycles en température (-150°C à 150°C) représentatifs de l'orbite GEO sont effectués. Après l'élaboration des revêtements et le contrôle de ses propriétés physico-chimiques, des essais de vieillissement au sol sont réalisés pour étudier principalement l'évolution des performances optiques des revêtements en environnement spatial simulé. Ces vieillissements sont effectués à l'ONERA, qui dispose de moyens d'irradiations (simulateurs UV solaires et accélérateurs de particules). Ainsi, les matériaux sont vieillis de façon accélérée, puis leurs propriétés d'intérêts technologiques, en particulier thermo-optiques sont évaluées.

Lors de ces travaux, il a été décidé d'étudier des paramètres de l'environnement géostationnaire séparément pour mieux comprendre les dégradations qu'ils engendrent sur les polydiméthylsiloxanes et ainsi proposer des solutions adéquates. Ce manuscrit, dans sa partie bibliographique, décrit les conditions rencontrées en environnement géostationnaire et l'intérêt de l'utilisation des polysiloxanes. L'état de l'art fait également mention des mécanismes de dégradation des polysiloxanes soumis aux irradiations UV et ionisantes ainsi que des solutions proposées pour limiter l'altération des matériaux utilisés en orbite géostationnaire.

Pour compléter l'introduction générale, le cahier des charges à respecter lors de la conception des matériaux et les méthodes expérimentales utilisées pour reproduire l'environnement géostationnaire (irradiation UV et protons) sont plus amplement détaillés dans le préambule (Chapitre II). Les méthodes de calculs utilisées pour estimer les gains ou pertes en termes de stabilité optique sont également décrites dans ce préambule.

Le chapitre III se consacre à l'étude de la stabilité des polydiméthylsiloxanes sous irradiation UV *via* l'incorporation d'additifs à savoir, les «Hindered Amine Light Stabilizers» (HALS) les absorbeurs UV (UVA), les carbazoles ainsi que des nanocristaux de cellulose (NCC) dans la matrice polydiméthylsiloxane. La stabilité thermique avant irradiation ainsi que l'évolution des performances optiques des matériaux développés ont été étudiées avant et après irradiation UV sous vide et à température ambiante.

Le chapitre IV se concentre sur le remplacement du système catalytique actuellement utilisé par de nouveaux dérivés organométalliques pour améliorer la stabilité thermique et limiter la

chute des propriétés optiques sous irradiation UV. En effet, un des catalyseurs les plus utilisés est le catalyseur de Karstedt (Pt 0) mais il facilite la formation initiale de particules colloïdales lors du procédé de réticulation, à l'intérieur de la matrice, augmentant l'absorbance du matériau. Dans ce chapitre, une stratégie visant à limiter la formation d'espèces colloïdales en remplaçant le système catalytique actuellement utilisé a été menée.

Le chapitre V concerne la stabilisation des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations protons. En lien avec les chapitres III et IV, nous avons étudié dans un premier temps l'utilisation des systèmes les plus efficaces à la stabilisation UV, à savoir les catalyseurs au rhodium et des nanocristaux de cellulose afin d'étudier leur rôle sur la dégradation des PDMS aux irradiations H^+ . Dans un second temps, une même démarche a été menée sur les silsesquioxanes et le polystyrène ajoutés au PDMS.

Un dernier chapitre expérimental résume les voies de synthèse utilisées ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées complétant ainsi le préambule.

Chapitre I : Bibliographie

I. Introduction	19
II. Environnement Spatial et notions de contrôle thermique	20
II.I. Description de l'environnement spatial géostationnaire	20
II.I.1. Flux de chaleur	21
II.I.2. Rayonnements ultraviolets et particulaires	22
II.I.3. Vide caractéristique de l'orbite GEO	23
II.II. Les revêtements de contrôle thermique	23
II.II.1. Absorptivité solaire (α_s)	25
II.II.2. Émissivité infrarouge (ϵ_{IR})	25
II.II.3. Différents types de revêtements	26
III. Présentation générale des polysiloxanes	28
III.I. Généralités sur les polysiloxanes	28
III.II. Synthèses des polysiloxanes et de leurs dérivés	30
III.II.1. PDMS linéaires	30
III.II.2. PDMS réticulées	32
IV. Dégradation des polysiloxanes en environnement géostationnaire	38
IV.I. Dégradations des PDMS sous irradiation UV	38
IV.I.1. Mécanisme de dégradation aux UV > 280 nm en présence d'O ₂	39
IV.I.1.a Polysiloxanes non fonctionnalisés	39
IV.I.1.b Polysiloxanes fonctionnalisés	40
IV.I.2. Mécanismes de dégradation aux UV > 280 nm en atmosphère inerte	45
IV.I.3. Mécanismes de dégradation aux UV < 280 nm en présence d'O ₂	45
IV.I.4. Mécanismes de dégradation aux UV < 280 nm en atmosphère inerte	47
IV.II. Dégradation des polysiloxanes sous irradiations particulaires	48
IV.II.1. Irradiation gamma et électrons	48
IV.II.1.a PDMS linéaires	48
IV.II.1.b PDMS réticulées	51
IV.II.1.c Influences de l'oxygène et de la température	52
IV.II.2. Irradiation protons	53
V. Protection des polymères vis-à-vis de l'environnement GEO	56

V.I. Matériaux pour le contrôle thermique	56
V.I.1. Polymères semi-organiques	56
V.I.2. Matériaux hybrides et sol-gel.....	58
V.II. Méthodes de protection contre les rayonnements UV.....	61
V.II.1. Les additifs anti-UV : UVA (UV-Absorbeurs) et les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers).....	62
V.II.2. Autres méthodes de protection	67
V.III. Méthodes de protection contre les irradiations particulières (gamma, électrons & protons)	68
V.III.1. Protection aux rayonnements gamma et électrons.	68
V.III.2. Protection aux rayonnements H ⁺	70
VI. Bilan	71

I. Introduction

De nos jours, l'industrie spatiale est considérée comme une « niche stratégique », ancrée dans l'ensemble formé par l'industrie aéronautique et de défense européenne. Malgré une taille limitée, l'industrie aérospatiale génère des retombées économiques et sociales importantes pour les leaders mondiaux du secteur, entraînant un investissement conséquent dans la recherche et le développement. Ces travaux de thèse concernent le développement de polydiméthylsiloxanes stables en environnement géostationnaire (GEO) s'inscrivant parfaitement dans le contexte actuel lié à l'innovation. Il est important d'envisager le développement de revêtements de protection à la surface des satellites afin de limiter l'altération des composés électroniques embarqués et ainsi assurer leur bon fonctionnement. Les polysiloxanes sont des matériaux possédant des propriétés physico-chimiques intéressantes comme une transparence élevée sur le domaine UV-Visible-PIR ainsi qu'une température de transition vitreuse basse ($T_g = -123^\circ\text{C}$) favorisant leur utilisation sur une large gamme de température. Ces propriétés propres aux polydiméthylsiloxanes permettent déjà leur utilisation sur les satellites présents en orbite GEO. Elles entrent, entre autres, dans le collage de revêtement de contrôle thermique à savoir les « Optical Solar Reflector » (OSR), l'encapsulation des cellules solaires mais également dans le collage de fils à l'arrière des panneaux solaires ou encore dans le remplissage de certains boîtiers de composants électroniques. Ces résines sont exposées à un environnement spatial très agressif caractérisé par des conditions extrêmes (UV, protons, électrons, température, vide, etc.). Des solutions doivent être proposées pour limiter les dégradations optique et thermique des polydiméthylsiloxanes en environnement spatial afin d'améliorer leurs performances actuelles et envisager ainsi de nouvelles applications.

Les objectifs de cette partie bibliographique sont tout d'abord de décrire les conditions rencontrées en environnement spatial, puis de présenter les propriétés et les synthèses des polydiméthylsiloxanes linéaires et réticulés. Les différentes dégradations induites par les rayonnements UV et particulaires (électrons et protons) sur les polydiméthylsiloxanes sont également décrites. Pour finir, les solutions proposées pour limiter l'altération des PDMS en environnement spatial sont détaillées.

II. Environnement Spatial et notions de contrôle thermique

II.1. Description de l'environnement spatial géostationnaire

De nombreux satellites artificiels sont envoyés dans l'espace en fonction de la mission qu'ils doivent remplir (télécommunication, observations, navigations...) [1][2]. Trois orbites majeures sont présentes dans l'environnement spatial à savoir, l'orbite basse (Low Earth Orbit, LEO) de 600 à 2000 km, l'orbite moyenne (Middle Earth Orbit, MEO) de 2000 à 35786 km et l'orbite géostationnaire (Geostationary Earth Orbit, GEO) se situant à 35786 km de la planète Terre (Figure I-1).

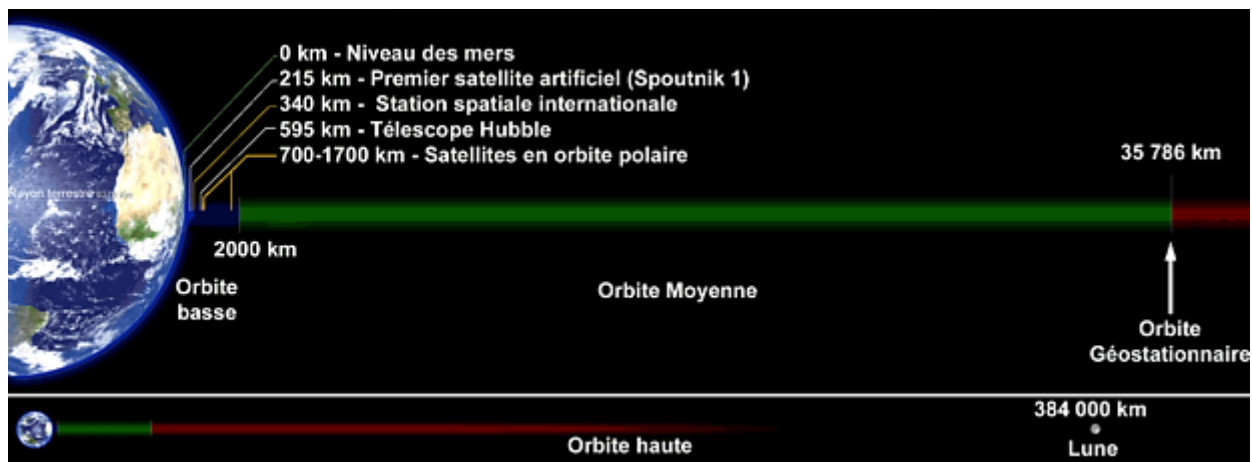


Figure I-1. Principales orbites utilisées par les satellites artificiels

L'orbite géostationnaire [3][4] présente des avantages pour les satellites artificiels, permettant notamment le déplacement synchrone avec la planète Terre favorisant son observation par les satellites de télécommunication et météorologiques. La période de révolution de cette orbite est équivalente à celle de la planète Terre (24 h) et se situe dans le plan de l'équateur. Son inclinaison de 0° lui permet également de posséder un taux et une vitesse angulaire de rotation du plan orbital de 15°/heure égaux à ceux de la Terre. Pour finir, la distance importante entre la Terre et l'orbite GEO permet aux instruments de mesures embarqués sur les satellites une meilleure communication et observation de la planète. Les nombreux satellites présents sur cette orbite sont soumis à des conditions extrêmes [5][6] telles que le vide, les rayonnements UV solaires [7][8] et ionisants [9][10][11] (protons, électrons) piégés dans les ceintures de radiation (Figure I-2) entraînant de nombreuses dégradations sur les revêtements présents à la surface des satellites [12][13][14].

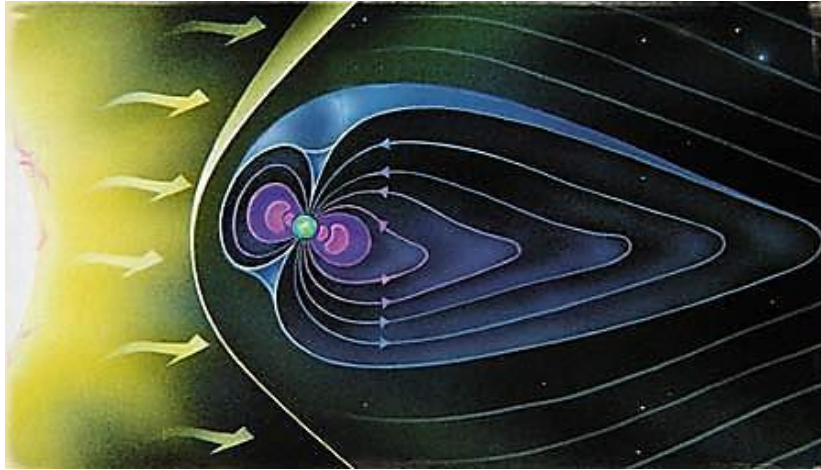


Figure I-2. Schéma représentatif du soleil (gauche) et des ceintures de radiation autour de la Terre (droite)

Les satellites placés en orbite GEO [15] sont également soumis à plusieurs flux de chaleur tels que les rayonnements solaires, le flux albédo (réflexion ou diffusion du flux solaire par la surface terrestre ou par l'atmosphère) et le rayonnement infrarouge (IR) terrestre, qui vont entraîner des variations de température importantes à la surface des satellites.

II.1.1. Flux de chaleur

Le rayonnement solaire représente une source d'énergie non négligeable pour les satellites. La constante solaire C_s varie en fonction du solstice, à savoir de 1322 W.m^{-2} (été) à 1414 W.m^{-2} (hiver) [16]. Le flux solaire incident Φ_s perçu par un satellite placé en orbite GEO est défini par l'équation suivante (avec θ_s , l'angle entre la normale à la surface considérée du satellite et la direction du soleil):

$$\Phi_s = C_s \times \cos \theta_s$$

Le flux albédo du système Terre-atmosphère est représenté par la fraction d'énergie réfléchie puis diffusée vers l'espace, représentant 31 % de l'énergie solaire. Cette réflexion dépend de la couleur, de la matière, de la surface concernée et de sa capacité à réfléchir les rayonnements. L'intensité du flux dépend de l'angle satellite-Terre-Soleil ainsi que de la distance du satellite par rapport à la Terre. Cette dernière émet également un flux thermique caractéristique d'un corps noir porté à 255 K [17]. Les satellites sont également exposés au fond du ciel, source de froid extérieure, qui est caractérisée par les rayonnements de corps noir à 4 K. Le satellite peut être considéré comme une sphère noire isotherme, c'est-à-dire un corps chaud qui rayonne et perd de l'énergie émise vers l'espace. Sa température ne va

dépendre que des caractéristiques et des propriétés thermo-optiques des revêtements de contrôle thermique se situant à la surface. Le bilan thermique de cette sphère détermine la température d'équilibre (T_p) des matériaux définie par l'équation suivante :

$$T_p = \left(\frac{\alpha \times \Phi_s}{\varepsilon \times 4\sigma} \right)^{1/4}$$

Avec: Φ_s le flux solaire, α_s : l'absorptivité solaire, ε_{IR} : l'émissivité infrarouge et σ la constante de Stephan-Boltzmann: $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$

La température d'équilibre représente la situation où la température au sein d'un système est uniforme. Elle est atteinte lorsqu'un corps ayant une température plus élevée transfère de l'énergie thermique à un autre corps possédant une température plus basse. Ce transfert se déroule jusqu'à ce que les deux corps présentent une température identique.

II.1.2. Rayonnements ultraviolets et particulaires

Les revêtements sont exposés aux rayonnements électromagnétiques solaires qui couvrent un grand domaine spectral allant du rayon gamma au rayonnement infrarouge. D'après la norme ASTM E490 représentant le spectre solaire (Figure I-3), la majorité de l'énergie transportée par le flux solaire se situe entre 250 et 2500 nm [6][18].

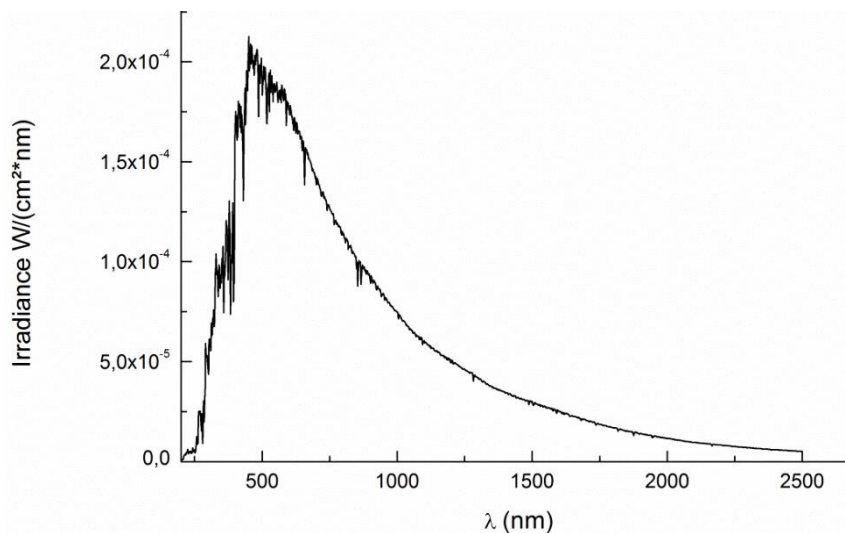


Figure I-3. Spectre solaire normé ASTM E490

L'énergie des photons situés dans la gamme infrarouge ($E_{PH} < 1,5 \text{ eV}$) n'est pas suffisante pour entraîner une quelconque dégradation de la structure des matériaux. La zone spectrale allant de 250 à 400 nm représente la majorité des rayonnements UV reçus par les matériaux

correspondant à 9 % de la constante solaire. En effet, les photons deviennent assez énergétiques ($E_{PH} > 3 \text{ eV}$) pour entraîner la rupture homolytique des liaisons organiques/inorganiques des matériaux. Les rayonnements les plus énergétiques (de l'ordre de 5 eV) se situent en dessous de 200 nm entraînant ainsi la formation de radicaux libres provoquant de nombreuses dégradations structurales dans le matériau. La dose de rayonnement reçue à la surface des satellites dépend quant à elle de son exposition vis-à-vis du soleil.

Les satellites en orbite GEO sont également soumis à de nombreuses particules ionisantes induisant de nombreuses réactions chimiques avec la matière qu'elles traversent. Ces particules, quand elles sont suffisamment énergétiques, arrachent un ou plusieurs électrons aux atomes qu'elles rencontrent. Ces particules ionisantes, à savoir les protons et les électrons, sont susceptibles d'endommager sévèrement l'électronique embarquée. Par exemple, les rayonnements protons détériorent la microstructure des matériaux entraînant une chute des propriétés thermo-mécaniques et optiques [19][20][21].

Les flux de particules de types protons et électrons sont validés à partir de modèles théoriques exploitant les données collectées en vol et ensuite utilisés sur les revêtements spécifiques à qualifier. L'évaluation des flux particuliers est déterminée à partir d'une moyenne portant sur le cycle solaire dont la dynamique est caractérisée par la reproduction de phénomènes proches sur des échelles de temps allant de quelques minutes à un cycle solaire (11 ans) [22].

II.I.3. Vide caractéristique de l'orbite GEO

Les satellites présents en environnement géostationnaire sont soumis à un vide caractérisé par une pression inférieure à 10^{-10} Pa provoquant le dégazage de certains matériaux et entraînant une chute des propriétés générales des revêtements par des processus de contamination. Des tests qualifiés « d'out-gazing » (dégazage) doivent être réalisés afin de qualifier les matériaux en environnement spatial [23].

II.II. Les revêtements de contrôle thermique

Comme mentionné dans la partie précédente, le satellite est exposé en orbite GEO à trois types de flux de chaleur à savoir le flux solaire, le flux infra-rouge rayonné par la terre (ou la planète autour de laquelle le satellite est en orbite) et le flux albédo qui résulte de la réflexion du flux solaire sur l'atmosphère terrestre. La seule source froide émane du fond du ciel à 4 K. Ces différents flux entraînent de fortes contraintes thermiques à la surface du satellite avec

des écarts de température de l'ordre de 200°C entre les faces du satellite exposées au Soleil et les faces tournées vers le fond du ciel. L'électronique embarquée sur le satellite ne fonctionne pas sur une gamme aussi large de températures et il est donc nécessaire de protéger ces composants en limitant leurs contacts avec cet environnement extrême. Certains instruments de précision nécessitent aussi, en fonctionnement, une température la plus stable et/ou la plus homogène possible. L'équilibre thermique du satellite est basé par sa dissipation interne (équipements et instruments à bord) des flux absorbés et réfléchis par celui-ci. Le contrôle thermique a pour objectif de contrôler ces échanges afin de s'assurer que le flux de chaleur interne emmagasiné (puissance interne dissipée et flux externes absorbés) soit égal au flux de chaleur rayonnée par les surfaces externes vers le fond du ciel en respectant les exigences de niveau et de stabilité de température. Pour ce faire, le satellite doit être isolé de l'environnement GEO à l'aide de matelas super-isolants « Multi Layer Insulations» [24][25]. Le thermicien dimensionne également des fenêtres radiatives ou radiateurs afin d'évacuer les dissipations internes électriques induites par l'effet joule qui entraînent de nombreux échauffements. Ces radiateurs sont donc une potentielle source de chaleur supplémentaire qu'il faut alors correctement contrôler. Pour ce faire, chacune des faces du satellite doit être recouverte du revêtement le mieux adapté en fonction de son exposition vis-à-vis des différents flux de chaleurs.

Il existe deux technologies dites passives (qui ne consomment pas d'énergie) et actives (par opposition, qui consomment de l'énergie) qui peuvent être utilisées pour le contrôle thermique des véhicules spatiaux afin de gérer les variations de température. Les échanges thermiques basés sur l'utilisation de matériaux, de peintures ou de revêtements modulent les échanges de façon passive. La technologie active est basée sur le transport de chaleur grâce à l'utilisation de réchauffeurs, qui sont des résistances chauffantes se présentant sous forme de rubans ou de films collés à l'endroit désiré. Cependant, leur utilisation est limitée par leur rayon d'action qui est faible et surtout par l'énergie qu'ils consomment.

La technologie passive à laquelle les thermiciens font préférentiellement appel est l'utilisation de revêtements. Ceux-ci sont appliqués sur des radiateurs et certains équipements. Ces revêtements sont caractérisés par leurs propriétés thermo-optiques [26][27][28][29] adaptées à l'environnement GEO afin de limiter les échanges radiatifs. Ces propriétés sont l'absorptivité solaire (α_s) et l'émissivité infrarouge (ϵ_{IR}). Leur rapport croissant, α_s / ϵ_{IR} allant de 0,025 à 10, va permettre de définir la nature du revêtement utilisé, à savoir froid, moyen, chaud, très chaud.

Pour résumer, le contrôle thermique dépend de plusieurs paramètres importants qu'il faut adapter en fonction des objectifs définis, à savoir la mission à couvrir qui diffère entre un satellite d'observation de la terre en orbite LEO, d'un satellite de télécommunication en orbite GEO ou encore d'un satellite destiné à une mission proche du soleil. Les dissipations des équipements en fonction de l'architecture interne, comme le positionnement des équipements ou des instruments embarqués à bord du satellite, ainsi que les ressources électriques disponibles pour alimenter les moyens de contrôle thermique (réchauffeurs par exemple) sont des critères majeurs rentrant dans la conception et le design des revêtements pour le contrôle thermique.

II.II.1. Absorptivité solaire (α_s)

L'absorptivité solaire correspond à la quantité d'énergie solaire absorbée par un revêtement par rapport à l'énergie incidente. Cette valeur dépend, entre autre, de la capacité des matériaux à réfléchir le rayonnement solaire. Le coefficient d'absorptivité solaire α_s , est déterminé par le spectre d'absorption du matériau rapporté au spectre d'éclairement solaire (ou irradiance) I_s en W/m^2 et s'exprime suivant la formule ci-dessous [18]:

$$\alpha_s = \frac{\int_{250}^{2500} A(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_s(\lambda) d\lambda} \quad \text{et } A = 1 - (R + T)$$

Avec : A : absorbance; R : réflexion et T : transmission

L'efficacité d'un revêtement dans une gamme de longueurs d'onde spécifique, de 250 à 2500 nm pour le domaine des applications spatiales est quantifiée par le coefficient d'absorptivité solaire. Si la valeur de ce coefficient est proche de 0, cela signifie que le revêtement réfléchit une grande partie du rayonnement solaire. Au contraire, s'il est proche de 1, le matériau est considéré comme très absorbant.

II.II.2. Émissivité infrarouge (ϵ_{IR})

Le revêtement de contrôle thermique est également caractérisé par son émissivité infrarouge qui rend compte de la capacité du revêtement à émettre de l'énergie par rayonnement. Ce coefficient régit les échanges radiatifs avec la Terre et le fond du ciel. L'émissivité infrarouge, notée ϵ_{IR} , est définie par le rapport des énergies rayonnées par unité de surface du revêtement et d'un corps noir portés à la même température. Sachant qu'un corps noir représente un objet idéal, qui absorbe toute l'énergie lumineuse qu'il reçoit sans en réfléchir ou sans en

transmettre, son émissivité infrarouge est égale à 1. Ce paramètre est mesuré suivant les normes de l'Agence Spatial Européenne sur une plage de longueurs d'onde s'échelonnent de 3 à 30 μm [18]. L'émissivité infrarouge régit ainsi les échanges radiatifs avec la Terre et le fond du ciel.

La loi de Kirchhoff, ci-dessous, qui relie l'absorption spectrale du matériau $A_m(\lambda)$ et le rayonnement du corps noir $E_{cn}(\lambda)$ permet de calculer le rayonnement d'un matériau $E_m(\lambda)$:

$$A_m(\lambda) = \frac{E_m(\lambda)}{E_{cn}(\lambda)}$$

L'émissivité infrarouge est alors déterminée grâce à l'équation suivante :

$$\varepsilon_{\text{IR}}(T) = \frac{\int_0^{\infty} A_m(\lambda) E_{cn}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{cn}(\lambda, T) d\lambda}$$

II.II.3. Différents types de revêtements

Dans l'espace, le transfert thermique se fait exclusivement par rayonnement. De ce fait, seules les propriétés thermo-optiques définissent la température des revêtements. Ils sont classés en fonction de leurs propriétés thermo-optiques et de leur température d'équilibre. Le Tableau I-1 met en évidence les grandes classes utilisées dans le domaine spatial [24][30]. Lorsque le rapport $\alpha_s/\varepsilon_{\text{IR}}$ est faible, le revêtement est dit froid, il absorbe peu de chaleur provenant du soleil et il peut en réémettre, c'est le cas des peintures blanches. Il existe également des matériaux très froids, avec un rapport α/ε très inférieur à 1. Les principaux revêtements de ce type sont appelés Optical Solar Reflector (réflecteur optique solaire). Ils sont actuellement la solution majeure pour les radiateurs de contrôle thermique en orbite GEO. Ce sont des miroirs composés d'une couche de quartz ou de verre dopé à CeO_2 (Oxyde de cérium) argentés en face arrière pour réfléchir les rayonnements incidents. Compte tenu de leur rigidité, les OSR se présentent généralement sous la forme de carrés de 40 par 40 mm dont l'épaisseur est comprise entre 100 et 200 μm , généralement collés les uns à côté des autres à l'aide de polydiméthylsiloxanes en raison de leur bonne tenue à l'environnement GEO. Le coût des OSR reste très élevé (environ 11000 euros par m^2) par rapport aux autres revêtements et leur fragilité rend parfois leur mise en œuvre très contraignante.

Les revêtements dits moyens à chauds, comme les peintures noires, possèdent un rapport $\alpha_s/\varepsilon_{\text{IR}}$ supérieur ou égal à 1 leur permettant d'absorber une quantité de rayonnement dans

l'UV-Visible égale à leur capacité d'émission dans l'infrarouge. Pour conclure, les revêtements considérés comme très chaud, dont le rapport α_s/ϵ_{IR} est largement supérieur à 1, sont classiquement des revêtements polis ou métalliques (or, argent).

Tableau I-1. Classement général des revêtements de contrôle thermique

Type de revêtements	Absorptivité solaire (α_s)	Émissivité IR (ϵ_{IR})	α_s/ϵ_{IR}	Température d'équilibre (T_p en °C)
Froid (Peintures blanches, OSR)	< 0,20	0,80	0,25	- 76
Moyen (Peintures Aluminium)	0,30	0,30	1,00	6
Chaud (Peintures noires)	0,97	0,90	1,08	11
Très chaud (Dorures)	0,30	0,03	10,00	223

III. Présentation générale des polysiloxanes

Les polysiloxanes sont une des familles de polymère les plus utilisées dans le domaine du contrôle thermique et notamment les polydiméthylsiloxanes CNES-MAP (résine type polycondensation) pour le collage des OSR, l'encapsulation des cellules solaires ou alors sur la surface des réflecteurs solaires (revêtements de contrôle thermique). Les travaux de cette thèse se sont concentrés sur l'étude de ces polymères dont les propriétés et les différentes synthèses sont présentées dans le paragraphe suivant.

III.1. Généralités sur les polysiloxanes

Les polysiloxanes, plus communément nommés « silicone » en 1901 par Kipping, font partie de la branche la plus importante des dérivés organosiliciques. Les polysiloxanes sont des polymères semi-inorganiques constitués d'enchaînements silicium/oxygène sur la chaîne principale avec des groupements latéraux de nature chimique différente dépendant des monomères utilisés pour la synthèse (Schéma I-1) [31]. Le polydiméthylsiloxane est la résine silicone la plus synthétisée dans l'industrie et possède des méthyles comme groupements latéraux ($R = CH_3$) [32].

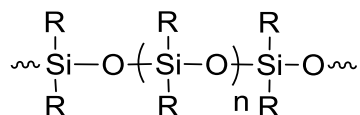


Schéma I-1. Formule générale d'un polysiloxane

Les PDMS sont présentées comme des polymères semi-inorganiques de par la présence d'atomes de carbone tétravalents ainsi que par la nature inorganique du squelette macromoléculaire. En fonction des modifications apportées sur la structure tel que le greffage de fonctions diverses (alcoxy, alcool, amine, acrylate, époxy), l'équilibre minéral-organique peut être modulé et ainsi modifier la structure du polymère dont la nature varie d'un fluide à une résine. Les polymères développés, en fonction de leur masse molaire en masse (M_w), peuvent se présenter sous des formes extrêmement variées telles que des huiles, des gommes, des pâtes ou encore des résines. Une nomenclature précise non officielle visant à faciliter la définition des PDMS a été mise en place pour la chimie du silicium distinguant quatre types de motifs en fonction du nombre d'atomes d'oxygène lié à l'atome de silicium (Schéma I-2) [33][34][35]. Les motifs monofonctionnels (M) agissent comme agents de terminaisons pour les chaînes linéaires et se retrouvent toujours en bout de chaîne. Les motifs difonctionnels (D)

constituent le squelette des chaînes linéaires de masse molaire assez élevée ou alors des composés cycliques (D₃, D₄, D₅). Quant aux motifs trifonctionnels (T) et tétrafonctionnels ou quadrifonctionnels (Q), ils permettent généralement de former des réseaux 3D par des réactions de réticulation.

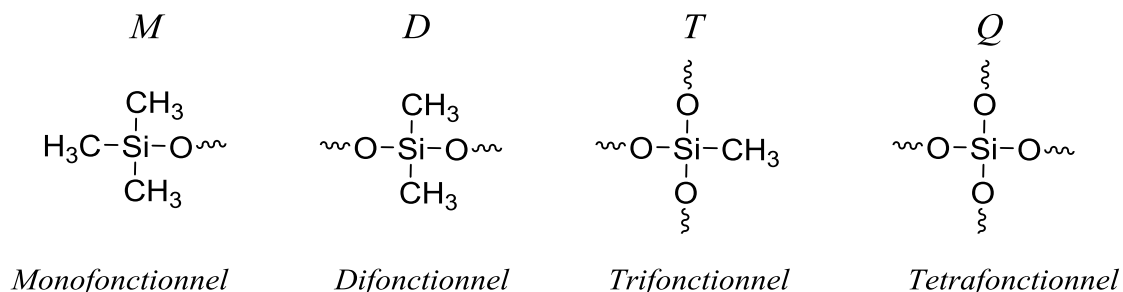


Schéma I-2. Nomenclature usuelle des motifs existant dans la chimie du silicium

La structure inorganique des polysiloxanes leur confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes comparées aux polymères organiques. En effet, la liaison Si-O-Si, par son énergie plus élevée comparée aux liaisons carbonées, permet aux polysiloxanes de posséder une très bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation ou à l'hydrolyse en l'absence d'acide ou de base. L'angle de valence Si-O-Si, plus ouvert que l'angle C-O-C (140 ° contre 111°), ainsi qu'une plus grande distance interatomique confèrent aux PDMS une très bonne mobilité. De plus, la température de transition vitreuse très basse ($T_g = -123^\circ\text{C}$) de ces polymères permet leur utilisation sur une large gamme de température. En effet, au-dessus de la T_g les polymères possèdent une capacité de déformation importante (état caoutchoutique) induite par une mobilité élevée des chaînes macromoléculaires. Les PDMS, grâce à leurs propriétés intrinsèques, sont des polymères qui présentent une bonne souplesse, une bonne stabilité thermique ainsi qu'une transparence élevée sur le domaine UV-Visible-PIR permettant leur utilisation pour des diverses applications communes comme cathéters, pièces d'étanchéités (joints, mastics) ou comme isolant électrique [34][36]. Les propriétés physico-chimiques citées précédemment (transparence, résistance thermique, souplesse) justifient également leur utilisation dans le domaine aérospatial comme liants dans les peintures noires, blanches ou comme colle des OSR ou enrobage de cellules solaires [37].

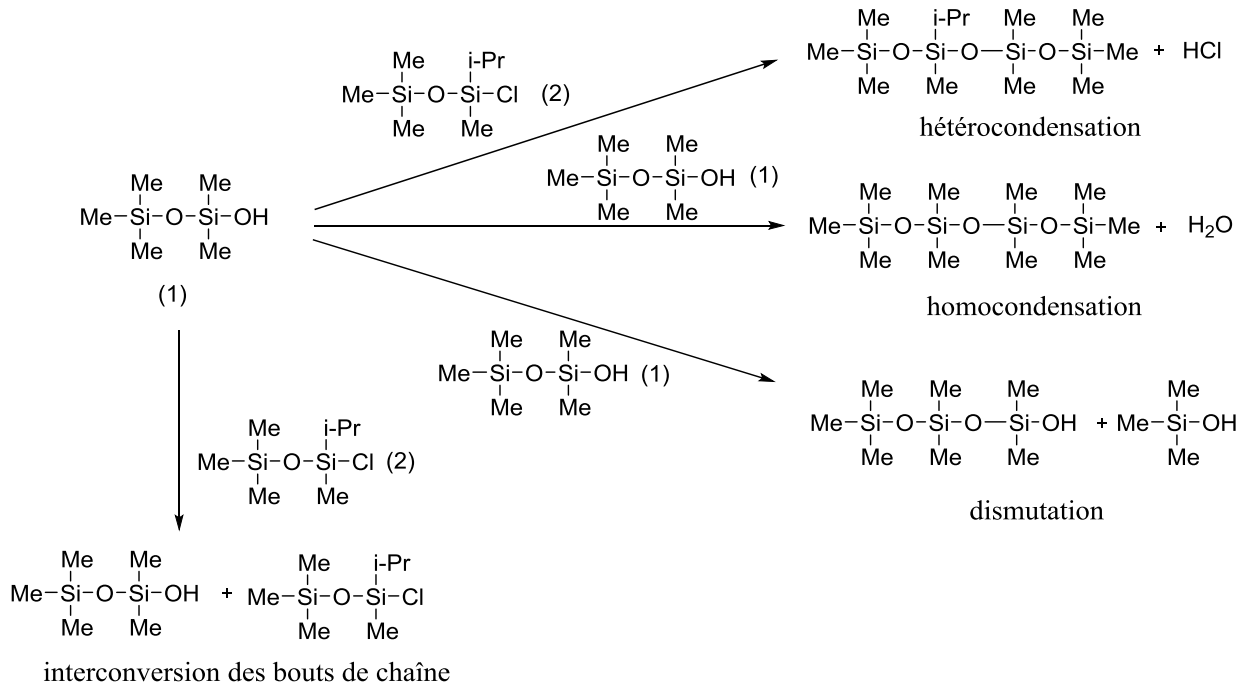


Schéma I-4. Différents types de condensation possibles à partir d'oligomères linéaires

Protolyse/Condensation

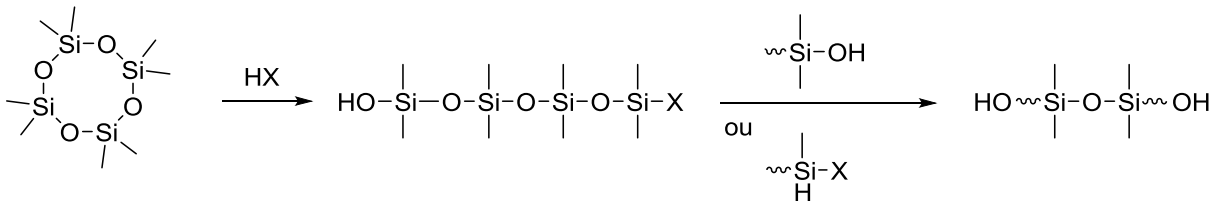


Schéma I-5. Mécanisme simplifié de propagation dans la polymérisation cationique [39]

Les travaux de nombreuses équipes ont décrit l'ouverture de cycle par différents types d'amorceurs notamment avec des dérivés au phosphonium [44][45][46] ou au lithium [47]. Des mécanismes simples ont également été proposés pour expliquer la synthèse de polymère *via* l'utilisation de « super-base » (Schéma I-6) [44] ou de dérivés à base lithium (Schéma I-7) [47].

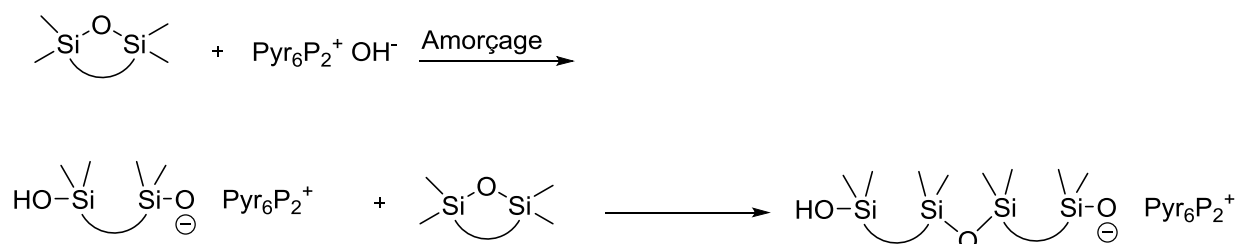


Schéma I-6. Polymérisation anionique de siloxane cyclique par une super-base de type phosphonium

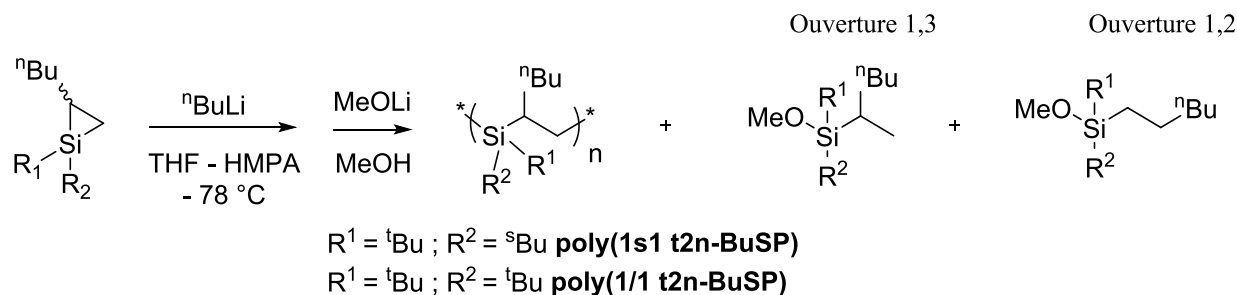


Schéma I-7. Polymérisation anionique de silacyclopropanes par un dérivé au lithium [47]

Ces méthodes de polymérisation permettent la synthèse de PDMS linéaires qui se présentent sous forme d'huile dont la viscosité peut être modulée en contrôlant le degré de la polymérisation.

III.II.2. PDMS réticulées

Les PDMS peuvent être réticulées à partir de différentes voies de réticulation telles que la polyaddition [48][49][50], la polycondensation [51][52][53] ou encore la polymérisation par voie radicalaire [54][55].

Les travaux de De Buyl ont brièvement décrit les trois méthodes de polymérisations existantes pour réticuler des PDMS linéaires fonctionnalisés [56]. Concernant la polycondensation, elle se fait généralement à température ambiante pour permettre la diffusion de l'eau formée dans le polymère. Un exemple de réticulation par condensation pour des PDMS monocomposant RTV 1 ou bicomposant RTV 2 (Room Temperature Vulcanization) est donné ci-dessous (Schéma I-8).

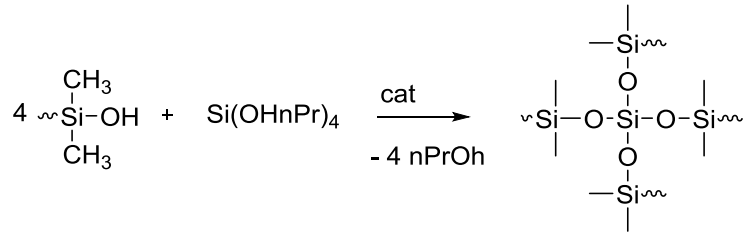


Schéma I-8. Mécanisme simplifié de la polycondensation [56]

Riedel et al. ont également mis en évidence la réticulation de façon plus marginale de polysiloxanes par réaction de polycondensation à partir d'un polysiloxane linéaire en présence d'aluminium et d'eau [52]. Ils ont démontré l'importance de la présence de solvants permettant de solvater les atomes d'aluminium favorisant leur réactivité et par conséquent la réaction de réticulation (Schéma I-9-I). Des calculs théoriques réalisés dans cette étude ont montré l'existence d'un mécanisme de réticulation secondaire basé sur l'hypothèse d'un défaut de fonctions hydroxyle en bout de chaîne comparés aux fonctions aluminium. Les atomes d'oxygène présents sur le squelette de la chaîne Si-O-Si peuvent alors participer à la réticulation en réagissant avec des groupements alumatranes hydrolysés et former ainsi des liaisons Si-O-Al (Schéma I-9-II).

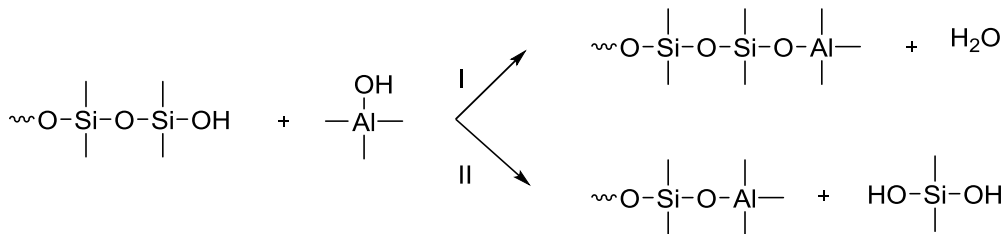


Schéma I-9. Mécanisme de réticulation proposé de polysiloxanes en présence de groupements alumatranes hydrolysés (voie-I) et dans la chaîne polysiloxanes en présence de groupements alumatranes hydrolysés (voie-II) [52]

Il a été décrit par De Buyl que la réticulation complète par voie radicalaire n'est possible qu'en présence de fonctions vinyliques sur la chaîne polymère [56]. Le mécanisme suivant a été proposé pour la réticulation par voie radicalaire *via* des radicaux initialement générés à partir de peroxydes organiques (Schéma I-10).

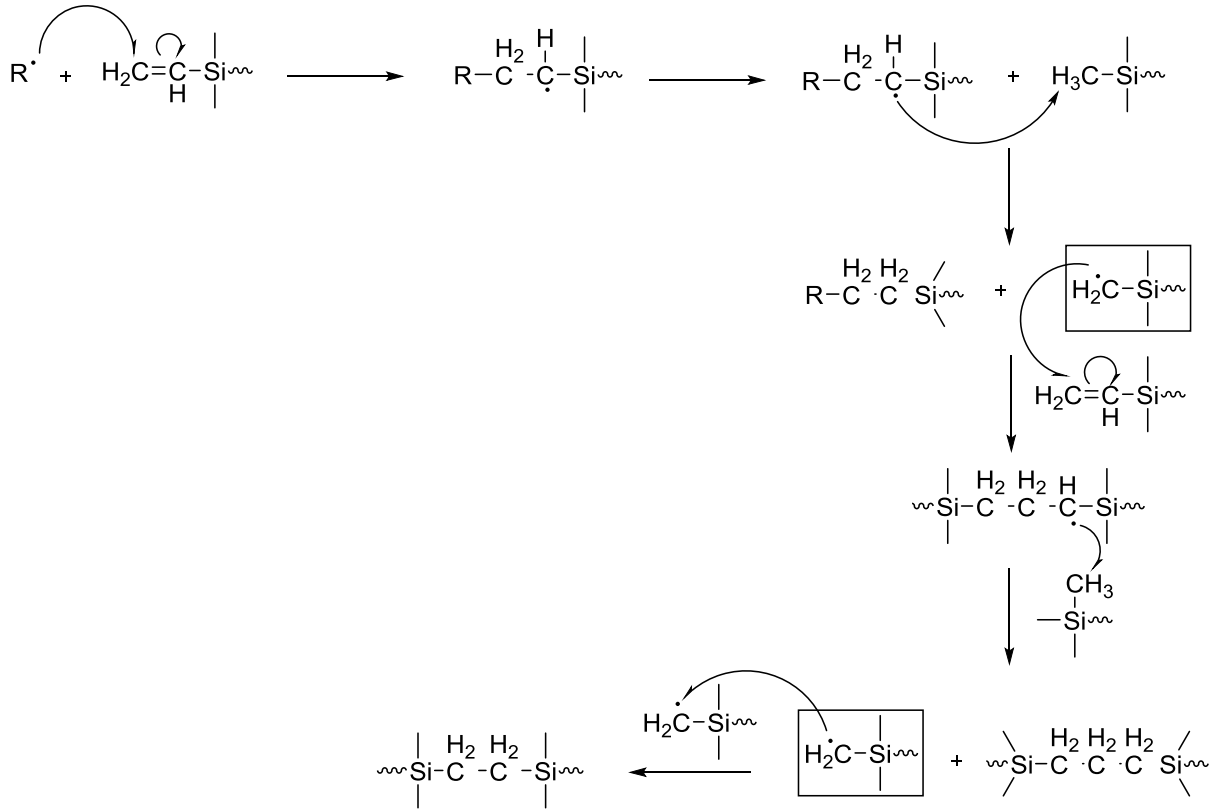
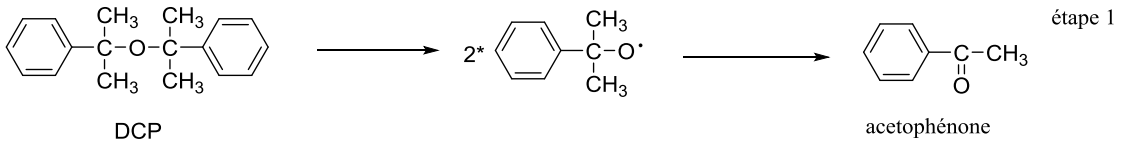


Schéma I-10. Mécanisme de réticulation des polysiloxanes par voie radicalaire [56]

Une autre étude par voie radicalaire utilisant du TEMPO nitroxyde à des températures élevées a permis de synthétiser des PDMS réticulées par voie radicalaire en présence de siloxanes linéaires fonctionnalisés vinyliques (Schéma I-11-étape 1 à 3) [55]. Les analyses rhéologiques ainsi que la caractérisation des propriétés viscoélastiques basée sur un modèle mathématique de Langley, Dossin et Graessley des réseaux 3D ont permis de conclure quant au contrôle de la topologie par amorçage radicalaire. Pour finir, la corrélation entre les analyses DSC et rhéométriques a permis aux auteurs d'identifier la formation d'un réseau 3D correspondant à la formation de liaisons covalentes entre les radicaux et les carbones de la chaîne polymère (Schéma I-11-étape 3).

Décomposition thermique du peroxyde de dicumyle (DCP)



Mécanisme de réticulation

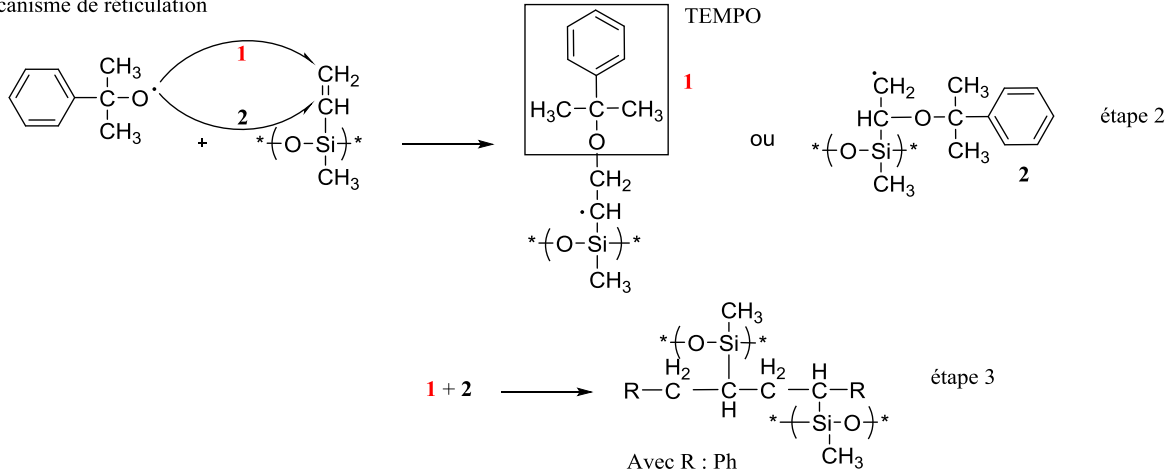


Schéma I-11. Mécanisme de réticulation par voie radicalaire amorcé avec du TEMPO nitroxyde des polysiloxanes

Pour finir, une des voies de polymérisation la plus utilisée pour réticuler des PDMS linéaires est la polyaddition par le biais de réactions d'hydrosilylation. La réticulation est obtenue en utilisant des polysiloxanes linéaires vinyliques et des polysiloxanes fonctionnalisés Si-H (Schéma I-12) [56].

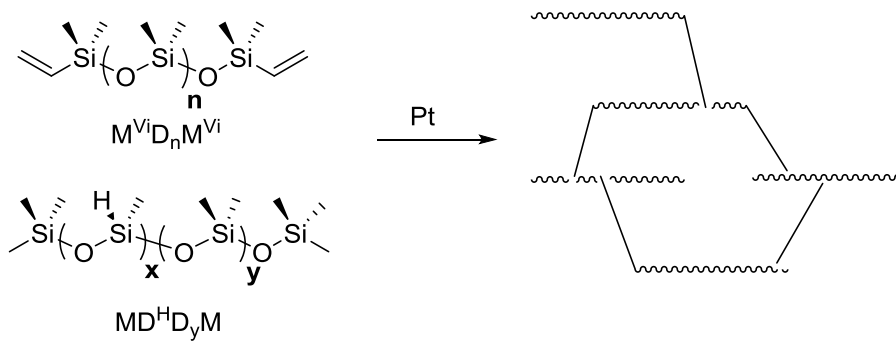


Schéma I-12. Réticulation de chaînes linéaires par polyaddition (hydrosilylation)

Un mécanisme en quatre étapes a été décrit dans la bibliographie avec tout d'abord une addition oxydante entre le centre métallique et le polysiloxane fonctionnalisé Si-H, la coordination du polysiloxane fonctionnalisé vinyliques sur le métal pour permettre le transfert en

position β puis l'insertion d'hydrogène dans la liaison M-H, pour finir par une élimination réductrice permettant de libérer le polymère formé (Schéma I-13) [57][58].

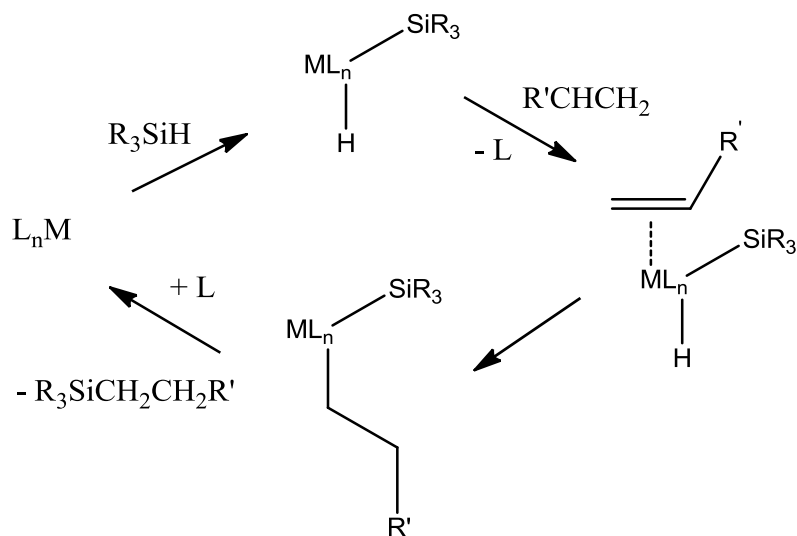


Schéma I-13. Mécanisme d'hydrosilylation proposé par Chalk-Harrod lors de la réticulation de polysiloxanes [57][58]

Une des classes les plus utilisées pour catalyser les réactions d'hydrosilylation est celle à base de Pt (0) [59]. La valence 0 du Pt assure au complexe organométallique une très bonne stabilité à l'air facilitant son utilisation. Par exemple, le catalyseur de Karstedt qui est un catalyseur industriel est issu de la réaction entre l'acide chloroplatinique et le divinyltétraméthylsiloxane formant la structure ci-dessous (Schéma I-14) [48].

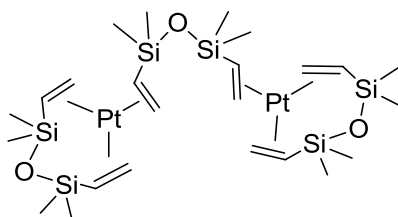


Schéma I-14. Catalyseur de Karstedt

Des études [48][49] ont démontré que certaines étapes du mécanisme n'avaient pas été expliquées par Chalk-Harrod (Schéma I-13) et notamment la présence d'une période d'induction (le temps entre le début de la réaction et l'observation de son apparition) favorisant la formation d'espèces colorées co-catalysées par l'oxygène. Dans les années 1980, Lewis et al. ont proposé un nouveau mécanisme reposant sur l'observation d'intermédiaires colloïdaux métalliques par microscopie électronique à transmission (TEM) [48]. En effet, le mécanisme de catalyse de la polyaddition proposé repose sur la formation d'espèces

colloïdales métalliques expliquée par la réduction du métal et des ligands par des fonctions hydrosilanes à savoir, la formation de ligands libres et de Pt (0) [49]. De plus, les auteurs ont également mis en évidence l'augmentation du potentiel d'absorption des matériaux entraînant une altération supérieure causée par la formation de ces espèces colloïdales foncées métalliques.

D'autres études portant sur la catalyse de l'hydrosilylation par d'autres types de métaux tels que les catalyseurs au rhodium [60][61][62][63] ou encore à base d'iridium, d'argent... [64][65][66] ont également été décrites. Les travaux de Skrydstrup et al. ont mis en évidence un mécanisme d'hydrosilylation hautement régiosélectif d'énamides basé sur l'utilisation de catalyseur au rhodium [62].

IV. Dégradation des polysiloxanes en environnement géostationnaire

IV.I. Dégradations des PDMS sous irradiation UV

Les polydiméthylsiloxanes sous irradiation UV sont soumises à de nombreuses dégradations qui sont détaillées dans ce chapitre en fonction de la longueur d'onde et de la présence ou non de dioxygène. La valeur de l'énergie (en J.mol^{-1}) transportée par un photon est caractérisée par sa longueur d'onde λ dont la valeur est déterminée par la relation de Planck-Einstein [67][68]:

$$E = \frac{h c N}{\lambda}$$

$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$ (constante de Planck)

λ en m (longueur d'onde)

$c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ (célérité)

$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (nombre d'Avogadro)

Les rayonnements UV sont caractérisés par un domaine spectral allant de 100 à 400 nm correspondant à une énergie comprise entre 3,2 et 124 eV. Les énergies de liaisons des liaisons chimiques des polysiloxanes ainsi que leurs longueurs d'ondes correspondantes sont présentées dans le Tableau I-2 ci-dessous [33]:

Tableau I-2. Énergies et longueurs d'ondes des liaisons retrouvées au sein du squelette macromoléculaire et/ou en bout de chaîne des PDMS

	Si-H	Si-C	C-H	Si-O
E (kJ.mol^{-1})	295	318	413	460
λ (nm)	405	376	290	260

Les liaisons caractéristiques des polysiloxanes possèdent une énergie de dissociation appartenant aux photons de la zone spectrale proche UV voir de l'UV ($260 \text{ nm} \leq \lambda \leq 405 \text{ nm}$). Lors d'un rayonnement UV, l'énergie transportée par un photon est susceptible d'être absorbée par des groupements chromophores formés par le catalyseur utilisé lors de la réticulation du matériaux [69]. Les chromophores sont des groupements fonctionnels d'atomes comportant une ou plusieurs liaisons insaturées formant une séquence de doubles liaisons conjuguées. La présence de liaisons conjuguées entraîne la formation d'un nuage électronique délocalisé qui interagît avec le rayonnement UV permettant ainsi son absorption. Le chromophore, une fois à l'état excité, peut subir divers processus de transformations chimiques ou encore de phénomènes de désexcitation tels que la phosphorescence, la fluorescence [70]. Ces phénomènes photochimiques provoquent des réarrangements inter- et/ou intramoléculaires causés par la rupture homolytique de liaisons entraînant la formation de radicaux libres très réactifs. Ces mécanismes entraînent la formation d'espèces non contrôlées qui mènent la plupart du temps à la dégradation des matériaux.

IV.I.1. Mécanisme de dégradation aux UV > 280 nm en présence d'O₂

IV.I.1.a Polysiloxanes non fonctionnalisés

Les mécanismes de dégradation des polysiloxanes à des longueurs d'onde supérieures à 280 nm ont été décrits par Delman et al. qui ont montré que le dioxygène n'intervenait pas dans la dégradation des matériaux [71]. Les travaux menés par Virlogieux et al. ont mis en évidence par spectroscopie IR la stabilité de résines polysiloxanes commerciales exposées à des longueurs d'onde supérieures à 300 nm pendant plus de 6 000 h en présence d'O₂ [72]. De plus, des analyses effectuées par thermoporosimétrie (tests de dureté et densité) ont mis en évidence un mécanisme de réticulation des chaînes polysiloxanes linéaires amorcée par une absorption de photons par les impuretés présentes initialement dans les résines commerciales. Des observations similaires ont été reportées par Stahi et al. lors de l'exposition de PDMS chargés à une longueurs d'onde de 313 nm en présence d'O₂ [73].

IV.I.1.b Polysiloxanes fonctionnalisés

Des travaux menés par Israeli et al. [74][75][76][77] sur les polydiméthylsiloxanes fonctionnalisés ont montré l'influence des différentes fonctions présentes sur la chaîne principale ou en bout de chaîne sur la dégradation des polydiméthylsiloxanes soumis aux irradiations UV.

La présence de fonctions Si-H en bout de chaîne ainsi que sur la chaîne principale a tout d'abord été étudiée par Israeli et al. [74]. Les polysiloxanes contenant des fonctions Si-H sont plus instables vis-à-vis des irradiations UV que les polysiloxanes non fonctionnalisés. En effet, la formation de radicaux R^\bullet , ROO^\bullet (issus de l'oxydation puis de la scission de fonction se trouvant sur la chaîne polymère) entraîne la création de radicaux par abstraction d'hydrogène sur les fonctions Si-H dont l'énergie de liaison est suffisamment faible pour faciliter le clivage homolytique de la liaison (370 J.mol^{-1}). Les radicaux silylés hautement réactifs forment ensuite des radicaux siloxy ou silyloxy par réaction avec le dioxygène présent (Schéma I-15). Pour finir, ces radicaux formés attaquent une fonction Si-H disponible entraînant la formation d'hydropéroxydes instables (Schéma I-15). Ces hydropéroxydes lorsqu'ils sont soumis aux rayonnements UV entraînent la formation de silanol (Schéma I-16). Les polysiloxanes fonctionnalisés Si-H en bout de chaîne sont sensibles aux attaques des radicaux formés lors d'une exposition prolongée aux UV et présentent des taux d'oxydation important mis en évidence par la formation des hydropéroxydes *via* un titrage au fer (II) [74].

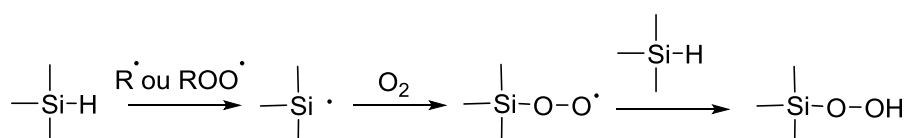


Schéma I-15. 1^{er} mécanisme possible de photo-oxydation de polysiloxane fonctionnalisés Si-H

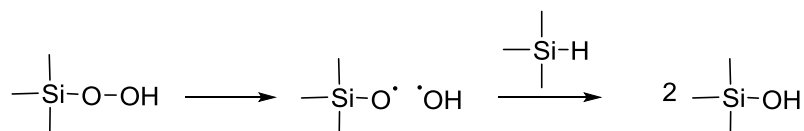


Schéma I-16. 2nd mécanisme possible de photo-oxydation de polysiloxane fonctionnalisés Si-H

Une augmentation croissante de la viscosité a été constatée induite par la polycondensation des chaînes entre les fonctions silanol formées au cours de l'irradiation UV (Schéma I-17).

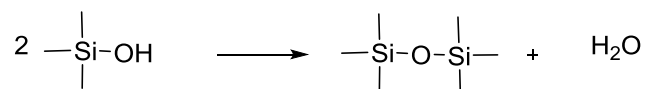


Schéma I-17. Polycondensation des chaînes contenant des fonctions silanol

L'étude précédente a montré que la présence de Si-H sur la chaîne principale entraîne également une augmentation de la viscosité formant ainsi un gel. Cette augmentation de la viscosité a été expliquée par la formation de motifs tridimensionnels (T) mis en évidence par RMN ^{29}Si (Schéma I-18).

	(M)	(D)	(D)	(T)	(T)
	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me—Si—O—} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{—O—Si—O—} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{—O—Si—O—} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{—O—Si—O—} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{—O—Si—O—} \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$
Déplacement chimique du silicium ($d^{29}\text{Si}$)	7 ppm	- 21 ppm	- 37 ppm	- 56 ppm	- 65 ppm

Schéma I-18. Différents motifs (M, D, T) formés lors de l'irradiation UV caractérisés par RMN ^{29}Si

Les polysiloxanes contenant des fonctions vinyloxy en différentes quantités sur la chaîne polymère ainsi qu'en bout de chaîne ont également été étudiées [75]. Afin d'observer l'évolution des fonctions vinyloxy au cours de l'irradiation, Israeli et al. ont réalisés des analyses IR suivant l'intensité des bandes d'absorption caractéristique des fonctions vinyloxy ($3051 - 3053 \text{ cm}^{-1}$ et 903 cm^{-1}) [75]. La diminution de ces bandes a été observée au profit de l'apparition de nouvelles bandes correspondant à de nouvelles fonctions chimiques telles que des hydroxyloxy ($3200 \text{ à } 3700 \text{ cm}^{-1}$) et des carbonyles ($1600 \text{ à } 1800 \text{ cm}^{-1}$). Des analyses réalisées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ont révélé que la disparition de la fonction vinyloxy est issue de la scission ou de l'oxydation de cette liaison. Ces analyses ont alors permis de proposer un mécanisme de dégradation reposant, comme pour tout polymère non absorbant, sur une première attaque radicalaire d'un groupement chromophore (X) sur la liaison vinyloxy du polysiloxane entraînant ainsi la formation de nombreux sous-produits (Schéma I-19).

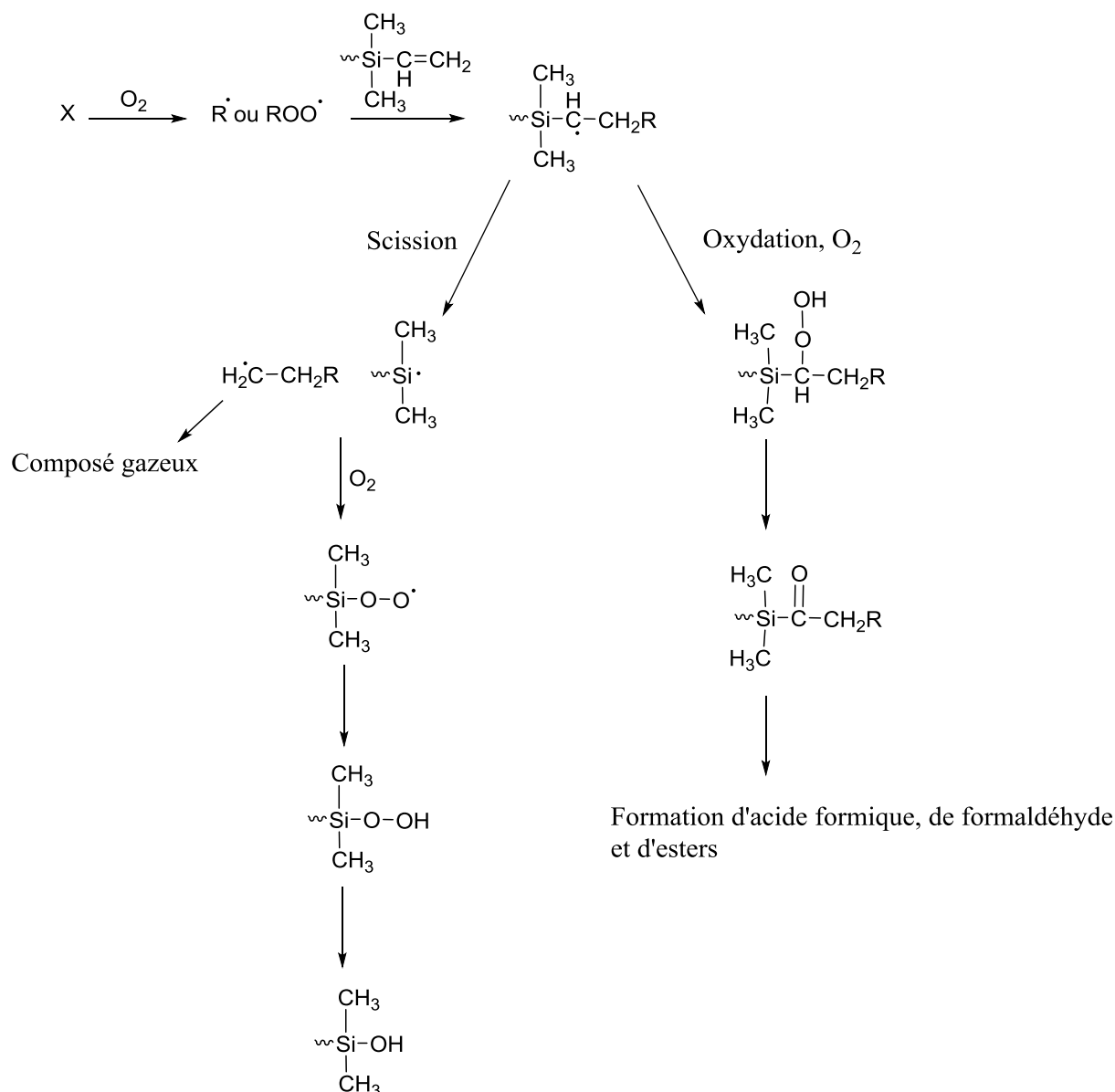


Schéma I-19. Mécanisme de photo-oxydation des polysiloxanes fonctionnalisés Si-vinyle

Les suivis cinétiques, les mesures viscosimétriques et le titrage des hydroperoxydes ont permis de révéler l'apparition de fonctions silanol de la même façon que pour les polysiloxanes fonctionnalisés Si-H entraînant également une augmentation de la viscosité. Cette dernière a été expliquée par la présence d'interactions polaires entre les fonctions Si-OH formées et les composés de fortes masses obtenus par réticulation. La dégradation sous irradiations UV des polysiloxanes fonctionnalisés avec différentes proportions de groupements phényles a également été apportée [76].

De la même manière, des analyses infrarouges réalisées sur ces PMPS et PDPS ont montré la diminution des bandes associées aux fonctions phényles (3136 cm^{-1} , 3090 cm^{-1} , 1885 cm^{-1} et 998 cm^{-1}) au dépend de la formation de bandes caractéristiques des groupements carboxyliques et esters. Au cours de l'exposition UV, le nombre de fonctions silanols diminue par des réactions de polycondensation entraînant ainsi une augmentation de la viscosité. La vitesse de photo-oxydation comparée aux autres polysiloxanes (Si-H et Si-Vinyle) est relativement faible mais reste non négligeable comparée aux polysiloxanes non fonctionnalisés. Lors de cette étude, les auteurs ont observé l'apparition d'un jaunissement important des matériaux aux faibles longueurs d'ondes (zone où les groupements phényles absorbent) expliqué par la présence de sous-produits issus de la synthèse des résines polysiloxanes/phényles.

La dernière étude menée par Israeli et al. concerne la fonctionnalisation de PDMS par réactions d'hydrosilylation permettant l'introduction de ponts éthylènes entre les chaînes polymères [77]. Des analyses par spectroscopies IR et Raman ont mis en évidence la formation de groupements hydroxyles de type silanol, d'acide carboxylique, de liaisons C-O, ainsi qu'une diminution du nombre de liaisons C-H. Le taux d'oxydation est quant à lui équivalent à celui des polysiloxanes/vinyles. En ce qui concerne le mécanisme de dégradation (Schéma I-20), il est amorcé par la formation d'un radical de type R° ou ROO° due à l'abstraction d'un atome hydrogène. Les analyses par RMN ^{13}C et GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse) ont montré que les radicaux formés précédemment attaquent la fonction éthylène. En dépit d'une forte réactivité attendue ce groupement n'est pas oxydé. L'oxydation des radicaux alkyles (méthyle) va ensuite entraîner la formation d'hydropéroxyde de carbone par un radical péroxyde. Le processus majoritaire de photo-oxydation provient de l'apparition de fonctions acide carboxylique induites par la scission des fonctions éthylènes hydropéroxydées (Schéma I-20). Des produits issus de la condensation entre les groupes hydroxyles (Si-OH) et des fonctions carboxyliques, comme la formation de silane et d'eau, ont été observés. De plus, il peut être souligné que l'autocondensation de silanol entraîne la formation de polysiloxane induisant une augmentation de la viscosité [77].

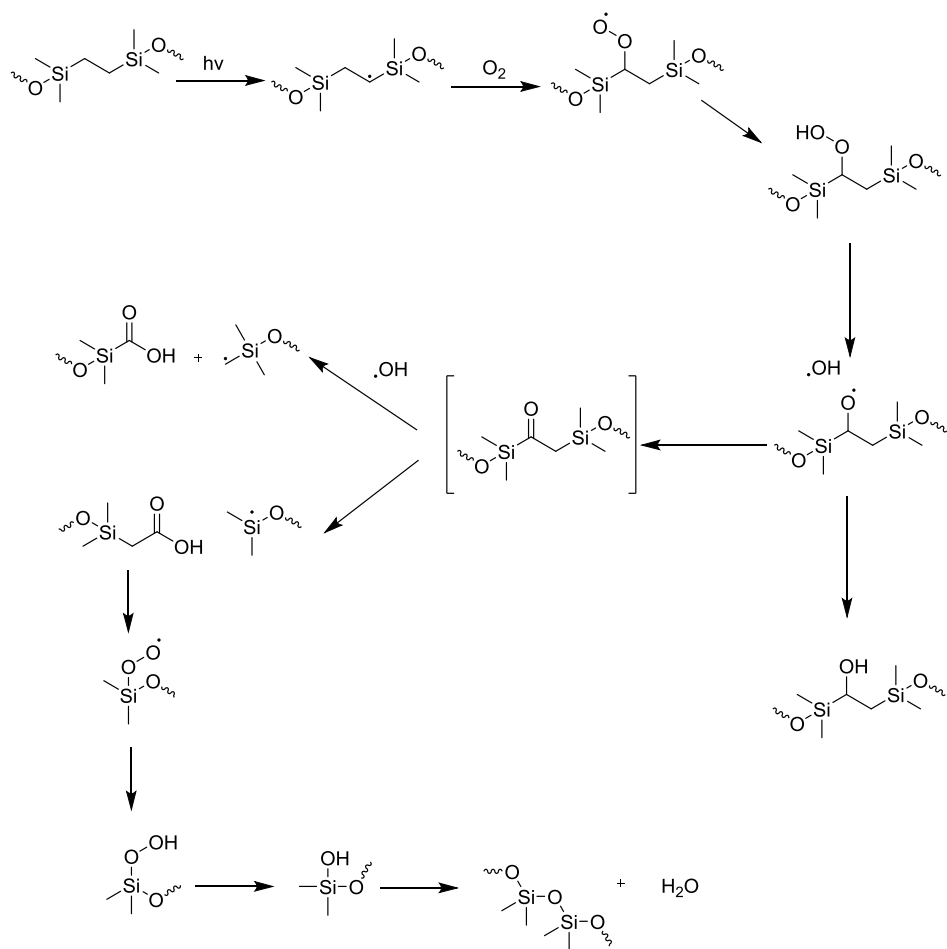


Schéma I-20. Mécanisme de photo-oxydation de polysiloxanes contenant des ponts éthylène [77]

IV.I.2. Mécanismes de dégradation aux UV > 280 nm en atmosphère inerte

Les travaux de thèses d'Hélène Jochem ont porté sur les rayonnements de l'environnement GEO en milieu inerte sur la structure chimique de polydiméthylsiloxanes et pour une distribution d'énergie en UV solaire correspondant à l'ensemble du spectre solaire (250 – 2500 nm) [78]. Il a été démontré que les rayonnements UV entraînaient principalement une perte des propriétés thermo-optiques, liée à la dégradation d'impuretés présentes dans les résines favorisée par les catalyseurs d'hydrosilylation utilisés. De plus, les PDMS fonctionnalisés (phényles, vinyloxy...) se sont révélés plus sensibles aux rayonnements UV conduisant à de plus forts taux de dégradation attribués encore une fois à la présence d'impuretés associée à la stratégie de synthèse de ces polymères (chromophores issus du système catalytique). Cette étude a également mis en avant une légère dégradation de propriétés mécaniques issues des processus de réticulation secondaire entre chaînes.

IV.I.3. Mécanismes de dégradation aux UV < 280 nm en présence d'O₂

Siegel et al. ont étudié les dégradations d'un polysiloxane soumis à des UV courts (123,6 et 147 nm) qui sont les longueurs d'onde fréquemment utilisées par les lampes UV expérimentales pour reproduire les rayonnements UV [79]. Leurs travaux ont souligné l'apparition de gaz tels que C₂H₆, CH₄ et H₂ issus des réactions de scission mettant en exergue la fragilité des liaisons Si-CH₃ et C-H (Schéma I-21). Toutes les données obtenues dans cette étude sont cohérentes avec un postulat formulé par les auteurs expliquant que la formation de C₂H₆ ne se produit qu'à la surface du polymère par recombinaison de radicaux méthyles.

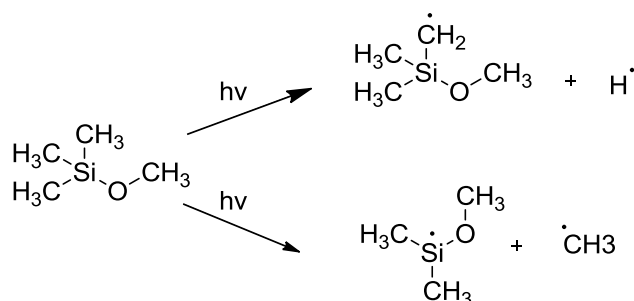


Schéma I-21. Rupture des liaisons Si-C et C-H sous l'effet des UV courts

Une autre étude a permis de mettre en évidence par résonance paramagnétique électronique (RPE) la formation des radicaux CH_3° , CH_2° et Si° en présence de naphthalène [80]. Ce dernier est ajouté délibérément dans le polysiloxane afin d'obtenir une composition similaire aux PDMS commerciaux, où les impuretés sont des additifs aromatiques inclus dans le processus de fabrication comme l'ajout de catalyseur type peroxyde pour le processus de réticulation.

Des analyses par spectroscopie IR de polysiloxanes irradiés en présence de dioxygène aux UV courts (147 ou 172 nm, voire par une lampe au mercure possédant une raie à 253 nm) ont révélé l'apparition de nouvelles bandes d'absorption à $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ ainsi qu'à $1700 - 1740 \text{ cm}^{-1}$ attribuées à la présence des liaisons OH et C=O [71][81]. La formation de ponts éthylènes ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$) a également été observée par Delman et al. [71]. Par contre l'irradiation de polysiloxanes avec une lampe au xénon (ici, $\lambda > 280 \text{ nm}$) n'entraîne la formation que du motif Si- CH_2 -Si (1370 cm^{-1}) induite par la scission des liaisons C-H et Si-C. Les résultats de cette étude montrent que les polydiméthylsiloxanes se comportent différemment lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement ultraviolet émis à partir d'un arc au xénon ou d'une lampe à vapeur de mercure. La source de rayonnements xénon entraîne la formation de groupements Si- CH_2 -Si tandis que la source de rayonnements mercure favorise l'apparition de ponts éthylène Si $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ et de fonctions Si-OH. Cette formation différente est expliquée par la source d'irradiation UV utilisée. En effet, la lampe à arc xénon émet de la lumière sur une large gamme du spectre solaire pour des longueurs d'ondes supérieures à 280 nm (énergies $\approx 102 \text{ Kcal.mol}^{-1}$) alors que la lampe au mercure possède un rayonnement intense dans les UV courts inférieur à 280 nm (énergies de 66 à 155 kcal.mol^{-1}) qui facilite l'excitation des molécules d' O_2 réagissant avec les chaînes polysiloxanes. La formation de liaisons Si-OH par décomposition des peroxydes au détriment de la formation de motifs Si- CH_2 -Si a été observée (Schéma I-22). L'énergie émise par la lampe xénon n'est pas suffisante pour entraîner la formation de fonction silanol. Des travaux spécifiques sur la production d'ozone à partir de dioxygène irradié par des longueurs d'onde inférieures à 210 nm, ont été réalisés pour confirmer la formation des sous-produits précédents [71].

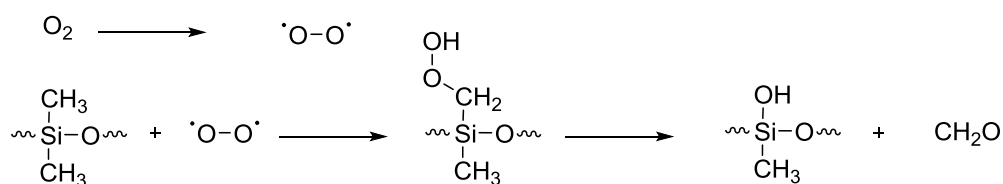


Schéma I-22. Mécanisme de formation des fonctions silanols sous irradiation UV courts ($\lambda < 280 \text{ nm}$) [71]

Des études menées par Schnyder et al. basées sur l'ellipsométrie spectroscopique et la spectrométrie photoélectronique X, ont mis en évidence l'influence des irradiations UV sur des films à base de polysiloxanes [82]. Les analyses XPS ont montré la diminution du pourcentage atomique de carbone au détriment de l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène et de silicium [82]. D'autres analyses réalisées par XPS avaient démontré la formation de motifs tridimensionnels et quadridimensionnels (T et Q) correspondant à des atomes de silicium respectivement liés à 3 et 4 atomes d'oxygène [81]. L'épaisseur des films a diminué au cours du temps et les analyses par ellipsométrie spectroscopique ont révélé une modulation de l'indice de réfraction au cours de l'irradiation UV se rapprochant ainsi d'un substrat de type silice SiO₂. L'apparition de motifs T et Q résulte de la réticulation des chaînes linéaires par interaction avec les molécules de dioxygène.

IV.1.4. Mécanismes de dégradation aux UV < 280 nm en atmosphère inerte

La dégradation des résines polysiloxanes, fonctionnalisées ou non, exposées aux UV courts sous atmosphère inerte (ou sous vide) n'a que très peu été décrite dans la bibliographie.

Les travaux de Waddell et al. se sont intéressés aux modifications de la surface des polydiméthylsiloxanes aux rayonnements UV sous flux d'azote [83]. En milieu inerte, les mêmes espèces chimiques sont formées et les mécanismes de dégradations envisagés sont les mêmes qu'en présence du dioxygène. En effet, des analyses par spectroscopie IR ont montré la formation de fonctions acide carboxylique et d'une couche inorganique lisse d'oxyde de silicium. La formation des acides carboxyliques influence la mouillabilité de la surface et entraîne la modification de la rugosité. De plus, la continuité de la couche est perturbée par la formation de fissures superficielles à la surface. Malgré un dégazage des résines sous vide poussé, il est compliqué d'éliminer entièrement les dernières traces d'oxygène présentes.

IV.II. Dégradation des polysiloxanes sous irradiations particulières

Les rayonnements de hautes énergies, de type gamma, électrons ou protons [84][85], vont entraîner l'ionisation des liaisons Si-O de la chaîne macromoléculaire des polysiloxanes. La formation d'ions et d'électrons secondaires le long de leur trajectoire est causée par la dissipation de l'énergie déposée provenant des radiations électromagnétiques de gamma et électrons. Les polysiloxanes soumis à ce type de rayonnements ionisants (gamma et électrons) entraînent la formation de sous-produits identiques répondant aux mêmes mécanismes de dégradation.

Les dégradations des polysiloxanes aux irradiations protons sont différentes car la profondeur du rayonnement est bien plus faible que dans le cas des rayonnements gamma et électrons.

IV.II.1. Irradiation gamma et électrons

IV.II.1.a PDMS linéaires

Les polysiloxanes linéaires soumis aux rayonnements ionisants sont dégradés et forment de nombreuses espèces gazeuses telles que H₂, C₂H₆ et CH₄. Toutefois la dégradation des polydiméthylsiloxanes est nettement plus importante dans le cas des rayons ionisants avec la formation de sous-produits hautement réticulés [86][87][88][89]. Le taux de réticulation des chaînes en fonction de la dose reçue a été estimé par la quantification des gaz formés en utilisant des analyses de spectroscopie IR et GC-MS. Il a été démontré que les conditions d'irradiation (température, oxygène, vide) ont une influence sur la valeur du taux de gonflement et plus exactement sur la densité de réticulation en fonction de la dose reçue par les polysiloxanes [90].

Les modifications chimiques sur les polysiloxanes ont été caractérisées par les travaux de Miller et al. [88]. La formation de liaisons Si-H, de ponts éthylène et méthylène a été mise en évidence par spectroscopie IR lors de l'irradiation à haute dose de PDMS de faible masse molaire. Un mécanisme de réticulation reposant sur la scission de liaisons Si-C et C-H a été proposé par Charlesby (Schéma I-23)

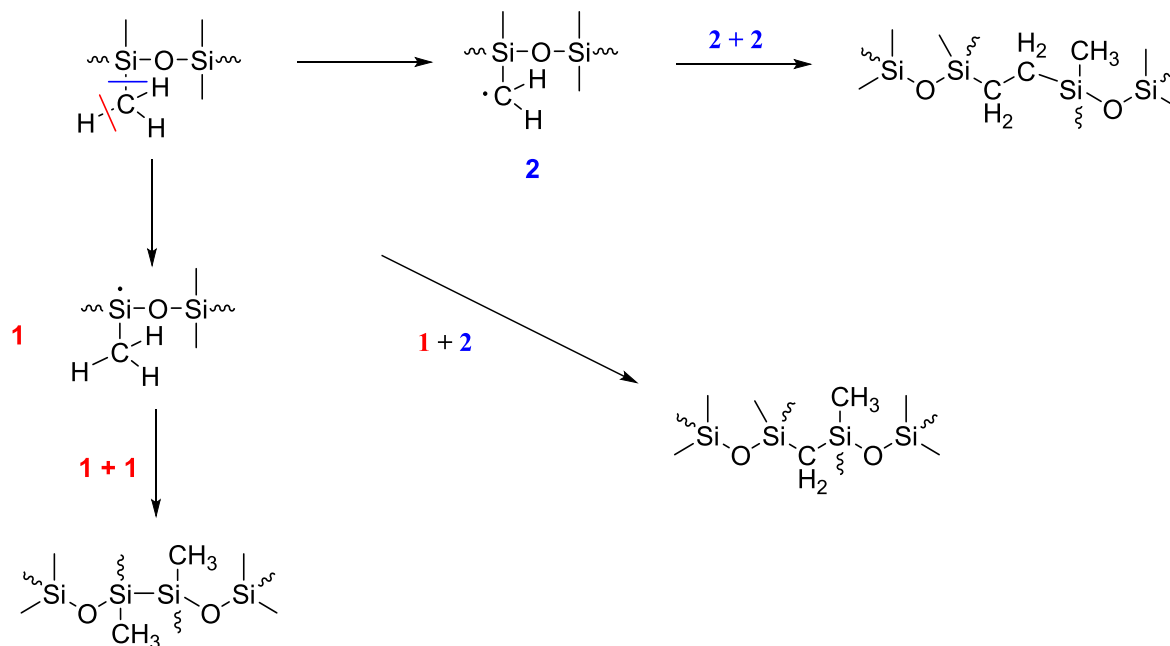


Schéma I-23. Mécanisme de réticulation proposé pour la formation de liaisons Si-Si, de ponts méthylène et éthylène.

La formation de radicaux, tels que Si° , CH_2° et CH_3° , lors de l'irradiation γ ou électrons de polysiloxanes linéaires à 77 K sous vide [91][92] ou par piégeage de radicaux [93] a été observée comme pour les irradiations UV et leur présence a été validée par résonance paramagnétique électronique (RPE). Des méthodes plus récentes s'appuyant sur la chromatographie par exclusion stérique (SEC), par MALDI TOF [89][94] et par RMN du solide du ^{29}Si et ^{13}C ont permis d'obtenir des informations plus précises sur la structure des polysiloxanes irradiés. La scission des chaînes a été mise en évidence par l'observation de redistribution intramoléculaire conduisant à la formation d'oligomères linéaires et cycliques. La formation d'oligomères cycliques comme le D₃, D₄ et D₅ a été déterminée par RMN ^{29}Si permettant ainsi de proposer un mécanisme de rétro-scission (Schéma I-24).

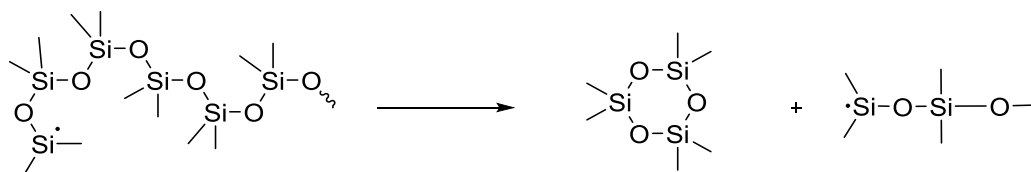


Schéma I-24. Mécanisme de rétro-scission menant à la formation de cyclosiloxane

La RMN du solide du ^{29}Si et du ^{13}C ainsi que des analyses MALDI-TOF, SEC ont permis à Hill et al. d'identifier de nouveaux nœuds de réticulation ainsi que la nature précise des bouts de chaînes [94]. Pour la première fois, des motifs T ont été mis en évidence par une étude

quantitative révélant une présence plus importante de motifs T par rapport aux nœuds de réticulation de types Si-CH₂-Si et Si-CH₂-CH₂-Si (Schéma I-25). De plus, aucun signal correspondant aux nœuds de réticulation du type Si-Si n'a été observé en RMN ²⁹Si. Le mécanisme de réticulation induisant la formation de motifs T sous électrons (400 keV) a également été détaillé dans les travaux de Jochem et al. [95].

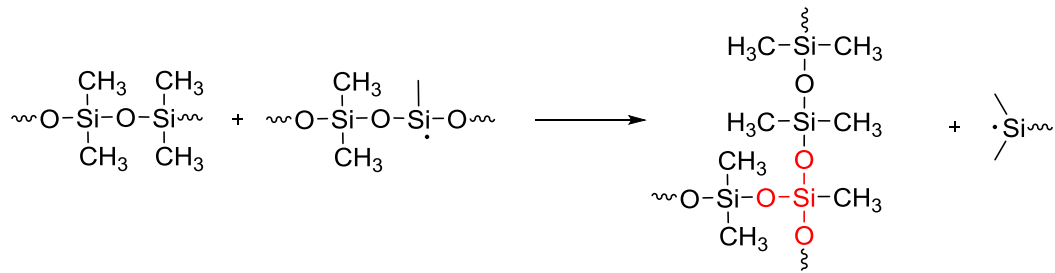


Schéma I-25. Mécanisme de réticulation entraînant la formation de motifs T [95]

IV.II.1.b PDMS réticulées

La rigidification des polysiloxanes est reliée à l'augmentation de la densité du réseau induite par la réticulation secondaire des chaînes polymères soumises aux irradiations ionisantes. De nombreux travaux portant sur la densité de réticulation en fonction de la dose reçue par les matériaux ont été menés. Les PDMS contenant des charges présentent une plus forte rigidification par rapport aux polydiméthylsiloxanes non chargées [96]. Les travaux de Stevenson ont montré que l'interface entre les particules de silice et la matrice polymère siloxane joue un rôle prédominant lors du vieillissement des polydiméthylsiloxanes. En effet, l'irradiation induit une réticulation supplémentaire à la surface de la particule modifiant ainsi la cristallisation et les propriétés mécaniques du matériau [96].

Les travaux de Maxwell et al. basés sur des analyses par taux de gonflement, DMA et RMN ont étudié la dégradation d'un silicone commercial soumis à des rayonnements gamma (250 kGray) [97][98]. Ces analyses ont confirmé une augmentation des réactions de réticulation doublant ainsi la densité du réseau. Les résultats fournis par la RMN multi quantitative ont mis en évidence la mobilité des chaînes en fonction de la dose reçue. Une diminution progressive de la température de l'enthalpie de fusion observée par DSC suggère une cristallisation limitée des chaînes polysiloxanes liée à l'augmentation de la densité de réticulation.

IV.II.1.c Influences de l'oxygène et de la température

De nombreux travaux ont étudié l'influence de la composition de l'atmosphère environnant sur la réticulation des polysiloxanes soumis aux rayons ionisants. Ces études ont révélé une valeur du taux de réticulation des polysiloxanes plus importante en milieu inerte qu'en présence de dioxygène [99][100][101][102].

Les travaux de Miller et al. ont mis en évidence la formation de deux types de radicaux lors de l'irradiation de polysiloxanes à savoir, Si° et CH_2° , issus de la scission des liaisons Si-CH_3 et $\text{Si-CH}_2\text{-H}$ [99]. Ces travaux ont démontré les différents degrés de réticulation en fonction de la température à laquelle le polymère était irradié montrant que l'activité des radicaux formés est dépendante de la température. Les études menées par Dewhurst et al. ont mis en évidence les dégradations de polydiméthylsiloxane irradiée sous flux d'électrons et d'oxygène. La formation de groupements peroxydes et carboxyliques a été observée [100]. Le groupe de Jenkins a quant à lui étudié des polydiméthylsiloxanes soumises aux rayonnements gamma dans différentes conditions expérimentales (nature de l'atmosphère et variation de températures) [101]. Il a mis en évidence que la réticulation de polydiméthyl-diphénylsiloxanes (PDMPS) comparée aux PDMS, lorsqu'ils sont irradiés à l'air, est considérablement réduite pour des températures croissantes. A l'inverse, une irradiation des matériaux précédents en milieu inerte a conduit à des propriétés identiques sur une large gamme de température. Jenkins a mis en évidence l'importance de la variation de température lors des irradiations par rayonnement gamma dans la compréhension des mécanismes de dégradation [101].

Des travaux concernant l'évolution de la densité de réticulation ainsi que de la nature chimique de polysiloxanes renforcés avec la silice soumis à des rayons gamma ont montré les modifications importantes engendrées par des irradiations à l'air et en atmosphère inerte [102]. En effet, un réseau beaucoup moins dense est observé dans le cas des matériaux composites irradiés à l'air de par l'absence d'interactions hydrogène entre la surface du PDMS et la silice. Une augmentation de la densité de réticulation a été mesurée pour les polymères irradiés sous vide et expliquée par de meilleures liaisons hydrogène à l'interface entre le polymère et la charge de silice. Des analyses faites par GC-MS ont permis de décrire les sous-produits de dégradation des polysiloxanes aux rayons gamma suivant la nature de l'atmosphère. En atmosphère inerte, les polysiloxanes sont soumis à des réactions intramoléculaires de « rétro-scission » entraînant la formation de cyclosiloxanes et de silanols (Schéma I-26).

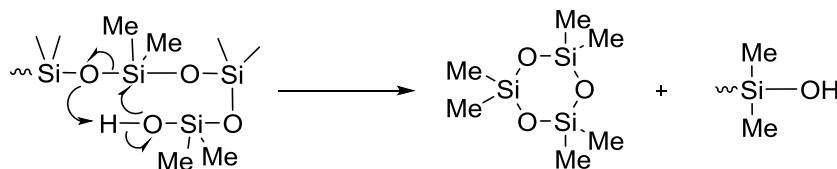


Schéma I-26. Mécanisme de cyclisation intramoléculaire entraînant la formation de cyclosiloxane et de silanol

Les sous-produits de dégradation des matériaux irradiés à l'air ont démontré l'importance de l'oxygène dans le piégeage des radicaux. Une analyse quantitative de produits tels que le benzène et le toluène ont mis en avant une relation non linéaire entre la dose et la concentration suggérant plusieurs mécanismes de dégradation suivant la nature de l'atmosphère environnant. Les principaux mécanismes impliqués peuvent être le clivage direct de groupes latéraux phényles et la cyclisation intramoléculaire résultant d'une scission de chaîne.

IV.II.2. Irradiation protons

L'irradiation des polysiloxanes par des flux de protons a mis en évidence différents types de dégradation suivant la gamme d'énergies utilisées (du keV au MeV). Pour plus de clarté, les mécanismes de dégradation concernant des énergies de l'ordre du keV [19][103][104][105][106][107] ont été séparées de celle de l'ordre du MeV [108][109][110].

De nombreux travaux ont montré l'apparition progressive de fissures en surface ainsi qu'une coloration de plus en plus marquée pour des résines soumises à des fluences de plus en plus importantes (Figure I-4) [104].

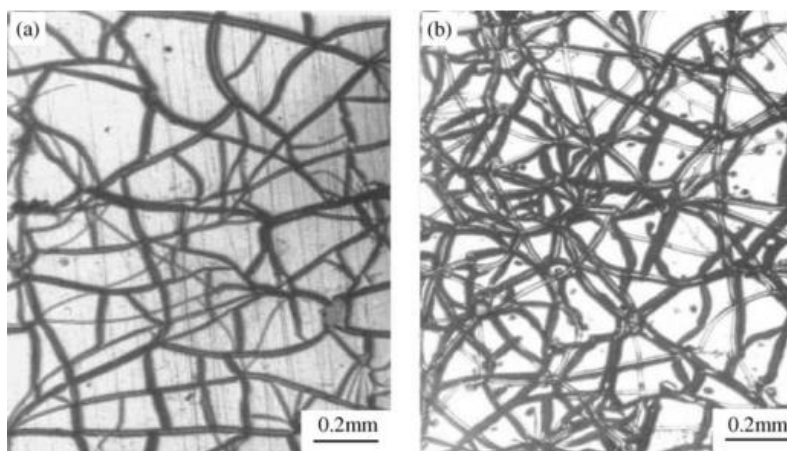


Figure I-4. Modification de la morphologie de polysiloxanes avec des doses (Φ) d'exposition croissante, (a) $\Phi = 10^{16} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ et (b) $\Phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ [104]

Il a été montré qu'une fluence de protons inférieure à $10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ a une influence sur la réticulation du polysiloxane entraînant une augmentation de sa densité de réticulation, de sa température de transition vitreuse, de sa dureté et de sa résistance à la traction [104]. Des fluences plus élevées vont entraîner la dégradation des matériaux et ainsi provoquer la chute des propriétés précédemment énumérées. Des analyses par spectrométrie de masse ont révélé une perte progressive de composés volatils tels que H_2 , CH_4 et $\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ mais aussi la diminution du nombre de fonctions Si-C. Un mécanisme de dégradation a été proposé pour expliquer la perte de masse de $\text{CH}_3\text{SiOCH}_3$ (Schéma I-27) [104].

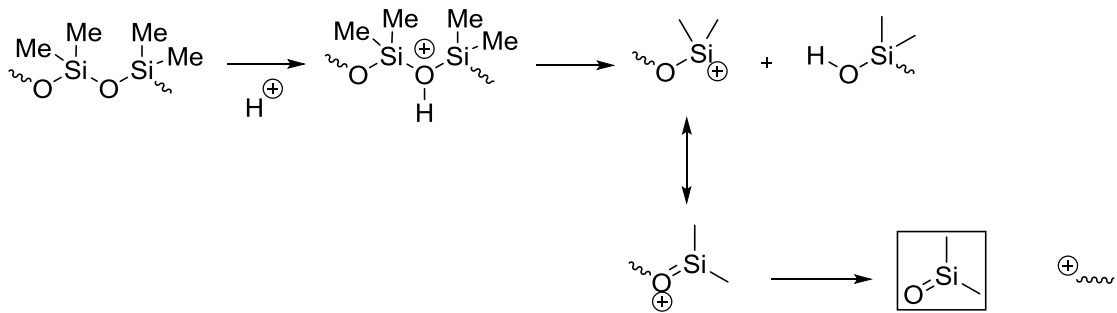


Schéma I-27. Mécanisme de dégradation proposé par Zhang *et al.* pour la formation de composé volatil sous irradiation protons [104].

Plus récemment, un autre mécanisme plus plausible a été proposé pour expliquer les dégradations induites par les irradiations de hautes énergies et notamment la formation de nombreux composés volatils (Schéma I-28) [109].

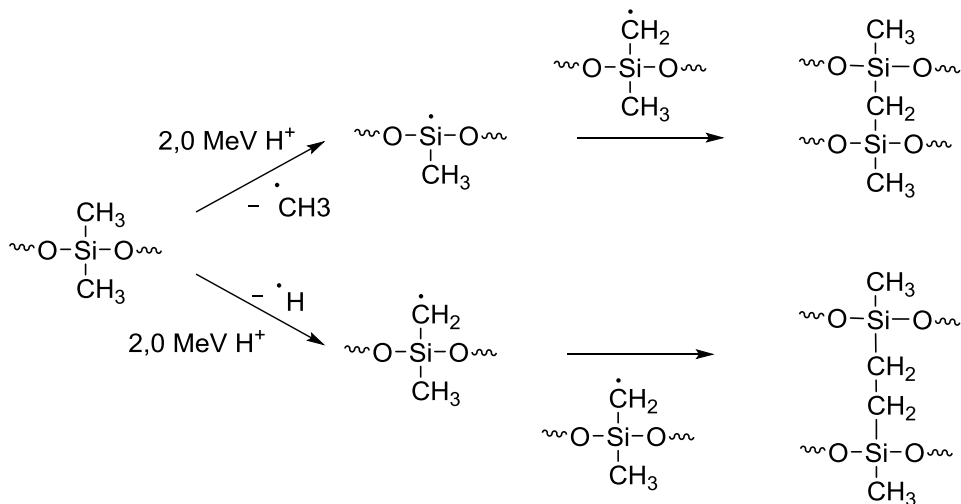


Schéma I-28. Mécanisme de dégradation des PDMS soumis à des plus hautes énergies (2 MeV) [109]

Les mécanismes de dégradation issus des irradiations protons ont montré que l'ionicté élevée de la liaison Si-O est une des causes principales de la dégradation des polysiloxanes. En effet, la protonation facile de ces liaisons entraîne la rupture des chaînes macromoléculaires ainsi que des modifications morphologiques irréversibles.

V. Protection des polymères vis-à-vis de l'environnement GEO

Les différentes solutions proposées dans la bibliographie pour assurer le contrôle thermique des véhicules spatiaux ainsi que les solutions existant pour lutter contre les irradiations particulaires et solaires sont mentionnées dans la partie suivante. De nombreuses dégradations sont induites par l'oxygène atomique qui est une espèce très agressive et présente en orbite basse. Les polymères, classiquement employés pour les applications spatiales telles que le polyimide ou le polytéréphtalate d'éthylène sont facilement dégradés par oxydation et érodés par ce dernier. Cependant, l'oxygène atomique n'étant pas présent en orbite géostationnaire, les solutions de protection vis-à-vis de ce paramètre ne sont que brièvement expliquées dans le prochain paragraphe.

V.I. Matériaux pour le contrôle thermique

De nombreuses études ont montré que le contrôle thermique des satellites peut être réalisé de différentes façons, à savoir en utilisant des polymères semi-inorganiques ou des matériaux hybrides. Pour plus de clarté, les solutions proposées dans la bibliographie sont présentées en fonction de la nature des matériaux utilisés.

V.I.1. Polymères semi-organiques

Trois approches ont été mentionnées par les travaux de J.I Kleiman et al. [111] basés sur des polymères semi-inorganiques tels que les revêtements à base de résines époxydes hautes performances, des revêtements auto-guérisant à base de polymères organiques et inorganiques et des structures multicouches comme protection. Les polysiloxanes ainsi que leurs dérivés dopés par des charges minérales, tels que SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , BaO ou MgO sont utilisés pour le développement de revêtements de contrôle thermique en orbite LEO [112][113][114][115]. Des études sur l'utilisation de silice (SiO_2) ont montré qu'il était possible de développer une surcouche régulière de silice sur le Kapton et d'obtenir des films de silice plus uniformes, compactes et sans fissures [112]. Le film mince protecteur en SiO_2 obtenu par pulvérisation cathodique déposé sur le Kapton est un revêtement de protection viable à l'oxygène atomique en raison des bonnes propriétés radiatives, thermiques et de sa compatibilité avec les panneaux solaires. Le principal inconvénient pour le revêtement protégé par une couche de SiO_2 semble être sa susceptibilité à la fissuration lorsqu'il est plié.

Pour s'affranchir de cet inconvénient, une modification chimique peut être effectuée par addition d'une proportion optimale de fluoropolymère [111][113][116]. En effet, les revêtements à base de fluoroPDMS ou de fluorophosphazènes ont également été étudiés pour répondre aux problématiques rencontrées en environnement spatial. Ces polymères thermoplastiques possèdent de faibles températures de transition vitreuse (comparables aux PDMS) et sont très résistants à l'oxydation leur permettant d'être des revêtements protecteurs intéressants pour le contrôle thermique.

Des revêtements composites à base de siliciures (MoSi_2 , TiSi_2), de carbures (SiC , TiC , TaC), de borures (ZrB_2 , HfB_2) ont également été étudiés par Yang et Al. [117] Ces travaux ont mis en évidence le renfort de différents matériaux composites par des fibres de carbone résistants à la corrosion, à l'oxydation et possédant des stabilités thermiques très élevées. Une autre étude [118] basée sur les composites Si/C dopé à l'aluminium, a montré que ces matériaux de faible densité ($2,94 \text{ g.cm}^{-3}$) possédaient un module élastique très élevé ($2,2 \cdot 10^5 \text{ MPa}$) et un faible coefficient de dilatation thermique ($8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) favorisant une stabilité thermique élevée.

D'autres polymères nommés polycarboranesiloxanes (Schéma I-29) ont fait l'objet de nombreux travaux de par leurs propriétés [119][120][121]. En effet, leur résistance à l'oxydation et leur stabilité thermique sont meilleures que celles des polysiloxanes. L'atome d'oxygène est remplacé périodiquement par l'unité carborane ($\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{C}_2$) qui va stabiliser la liaison adjacente et agir comme un dissipateur de chaleur hautement efficace. Des études IR ont confirmé que la cage carborane est stable jusqu'à des températures atteignant 580°C . Ces polymères forment par oxydation des verres de borosilicates [122] permettant la formation d'une couche caoutchoutique entre le verre et le substrat permettant l'auto-guérison (« le self healing ») du revêtement [123][124].

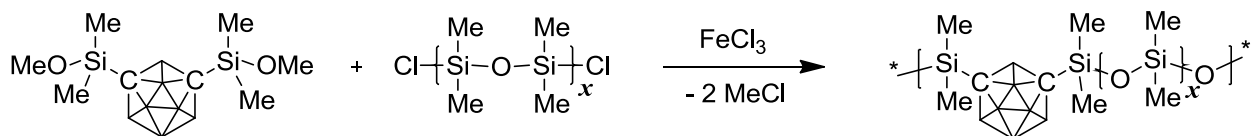


Schéma I-29. Réaction générale permettant d'obtenir l'élastomère polycarboranesiloxane

V.I.2. Matériaux hybrides et sol-gel

Depuis quelques années, des travaux de recherche ont été menés pour développer des revêtements hybrides comme revêtements de protection des véhicules spatiaux en orbite LEO ou GEO. Les silsesquioxanes [125][126][127][128] ont fait l'objet de nombreuses études car ces matériaux hybrides inorganiques-organiques combinent les stabilités mécanique, thermique et chimique de la céramique avec le traitement et la souplesse de matériau plus conventionnels. La nature céramique des silsesquioxanes leur offre de nombreux avantages en matière de propriétés mécaniques et physiques qui sont importants pour la structuration à l'échelle nanométrique. Les silsesquioxanes peuvent également être synthétisés afin de présenter une large gamme de propriétés fonctionnelles comme la solubilité, la réactivité, les stabilités thermique ou encore mécanique en fonction de la nature des fonctions présentes sur la cage (Schéma I-30).

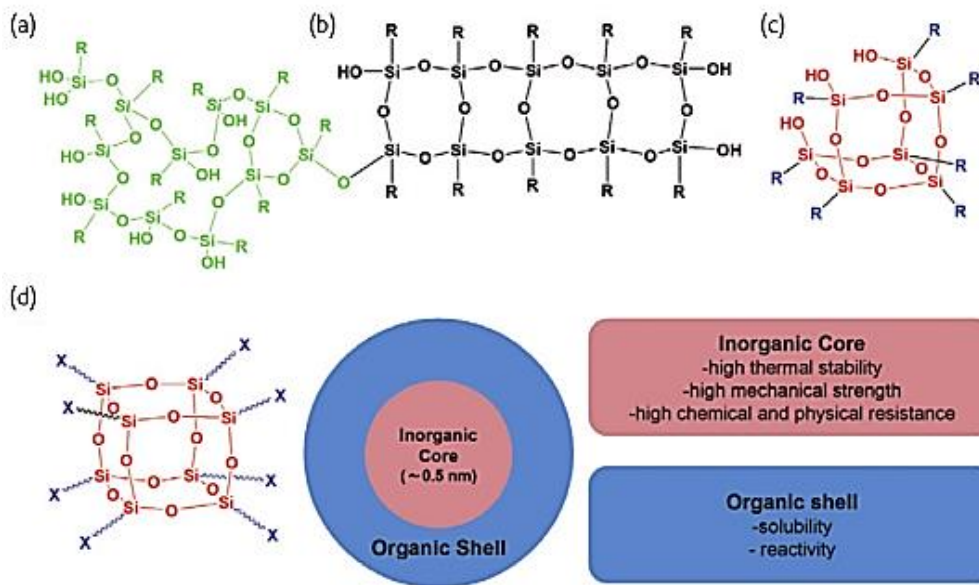


Schéma I-30. Représentations schématiques des différentes architectures macromoléculaires à base de silsesquioxanes : (a) réseaux aléatoires (résine silicone), (b) échelles, (c) cages partielles et (d) la cage parfaite (cube-T8) de type cœur-écorce [125]

Les conditions extrêmes rencontrées par les satellites en orbite GEO entraînent la dégradation des matériaux organiques exposés aux irradiations particulières et solaires. Le développement par Dworak et al. [129] de revêtements hybrides inorganiques/organiques nommés ceramers [129][130][131][132] basés sur la synergie entre les phases organiques et inorganiques à l'échelle nanométrique a permis d'améliorer la tenue des revêtements de contrôle thermique. Ces matériaux hybrides sont obtenus grâce à l'utilisation d'un liant polysiloxane substitué

avec un époxyde de cyclohexyle et d'agrégats moléculaires silicium/oxométal préparés à partir de précurseurs sol-gel.

La réticulation du revêtement permet de former un réseau solide composé d'une phase siloxane réticulée et interconnectée par des « clusters » oxométalliques de silicium. Ces clusters sont reliés au squelette de la chaîne principale de la matrice polysiloxane par des réactions d'hydrolyse et de condensation. Lorsque le revêtement est exposé à l'oxygène atomique, une couche protectrice d'oxyde de silicium est formée permettant au revêtement d'être protégé contre l'érosion, les particules de hautes énergies et les rayonnements UV (Figure I-5) [129].

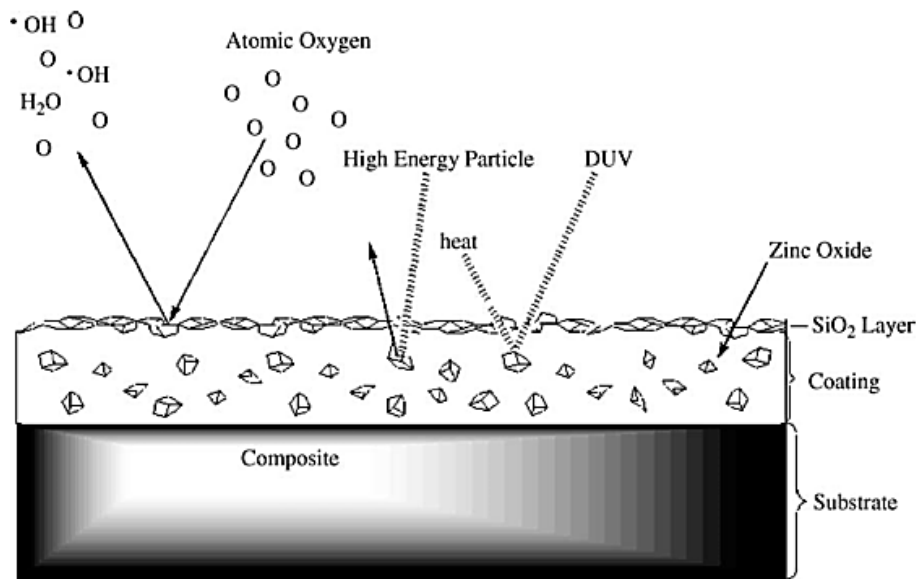


Figure I-5. Formation de la couche protectrice SiO₂ [129]

Des groupes de recherche ont travaillé sur les stratégies visant à limiter l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion de type chromate et sur la réduction du nombre d'étapes pour le développement de revêtements de contrôle thermique [133][134]. L'incorporation de nouveaux inhibiteurs, tels que l'aluminium [135][136] ou le zirconium [137], a permis de développer par procédé sol-gel des revêtements possédant une adhésion ainsi qu'une résistance à la corrosion similaire à celle des matériaux obtenus à partir des inhibiteurs de type chromate. Deux voies de synthèse sont utilisées pour le procédé sol-gel à savoir, la voie colloïdale obtenue à partir de sels métalliques (nitrates, chlorures) en solution aqueuse et la voie métallo-organique développée à partir d'alcoolates métalliques en solution organique (Figure I-6).

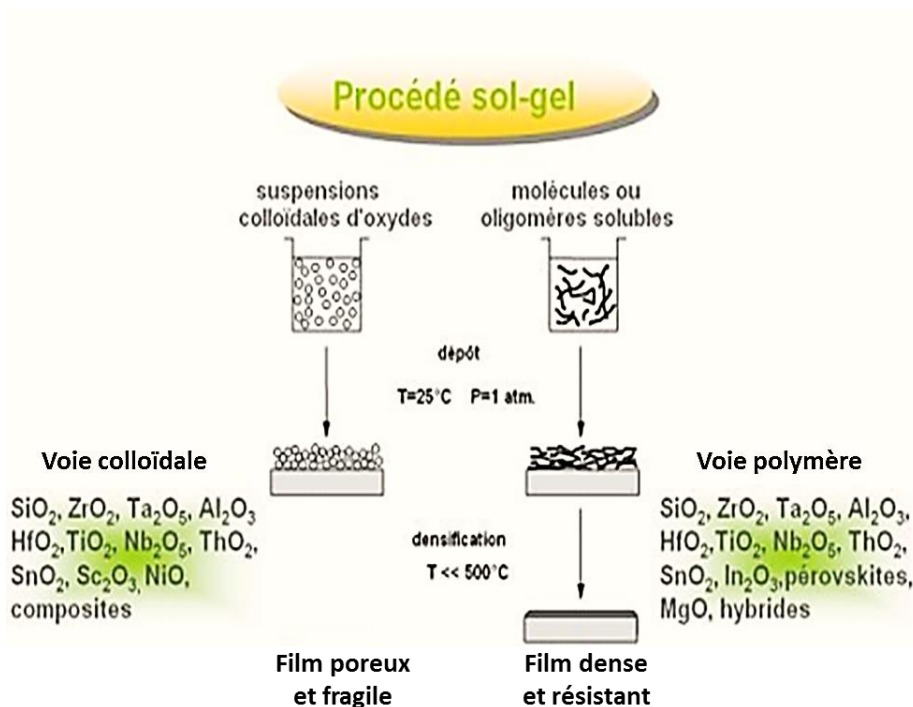


Figure I-6. Deux voies de synthèse sont utilisées pour le procédé sol-gel [138]

Les revêtements obtenus par un procédé sol-gel (Figure I-7), à base d'un liant silicate pigmenté avec du zirconium ont montré des propriétés très intéressantes pour les revêtements de contrôle thermique et de conductivité électrique [137]. Les revêtements développés possèdent un coefficient d'émissivité infrarouge ($0,89 < \epsilon_{IR} < 0,92$) et d'absorptivité solaire ($0,10 < \alpha_s < 0,17$) parfaitement adapté pour des revêtements de contrôle thermique. De plus ils présente également une meilleure adhésion, flexibilité et compatibilité vis-à-vis des liants inorganiques silicates ou polymères à base siloxane [137]. Un procédé sol-gel par voie colloïdale a été utilisé afin de développer ce type de revêtement Si/Zr [137][138].

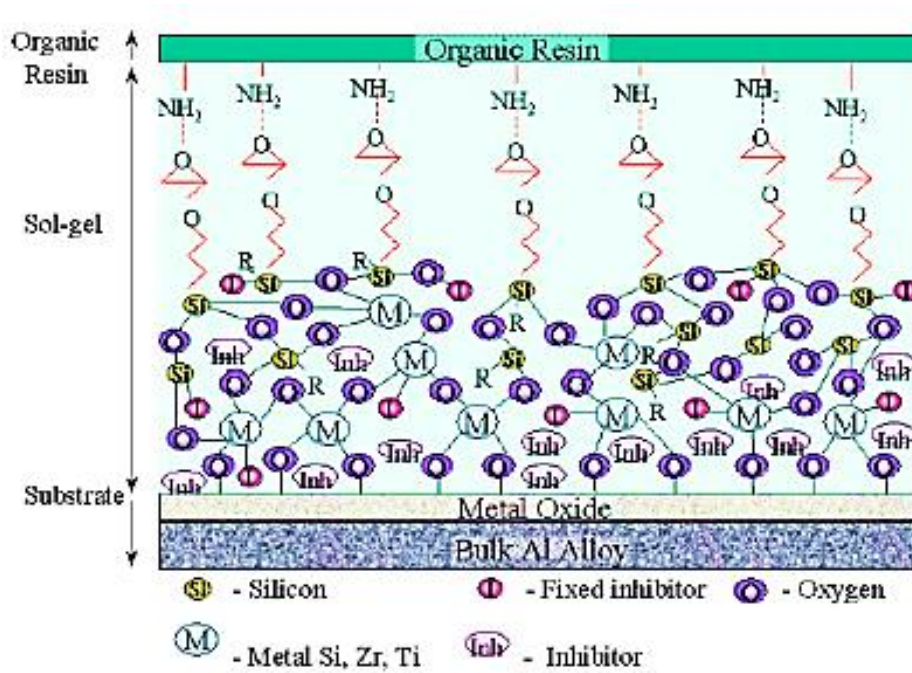


Figure I-7. Représentation d'une structure d'un revêtement sol-gel [138]

La variation de la nature chimique ainsi que de la concentration en pigment permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés différentes (absorptivité, émissivité, conductivité). Lors des simulations effectuées et/ou lors de l'exposition des revêtements en orbite GEO, grâce notamment à la station spatiale internationale, ces derniers ont présenté un potentiel intéressant pour permettre le développement de revêtements assurant la protection de paramètres importants pour les véhicules spatiaux [137].

V.II. Méthodes de protection contre les rayonnements UV

Lorsque les véhicules spatiaux se trouvent en orbite GEO, les matériaux sont soumis aux irradiations UV qui entraînent des dégradations importantes sur l'électronique embarquée à bord des satellites. Il existe principalement deux procédés qui permettent de limiter l'altération des matériaux vis-à-vis des irradiations solaires à savoir, l'ajout d'additifs ou l'application d'un revêtement en surface. Ce paragraphe illustre les méthodes de protection décrites dans la bibliographie.

V.II.1. Les additifs anti-UV : UVA (UV-Absorbeurs) et les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers)

a. Les UV-absorbeurs (UVA)

Les UVA sont des additifs commerciaux appartenant, suivant leur structure chimique, à l'un des cinq groupes suivants [139]: les hydroxybenzophénones, les hydroxyphénylbenzotriazoles, les cyanoacrylates, les oxanilides et les hydroxyphényltriazines. Les structures représentatives de ces cinq groupes sont présentées dans le Schéma I-31.

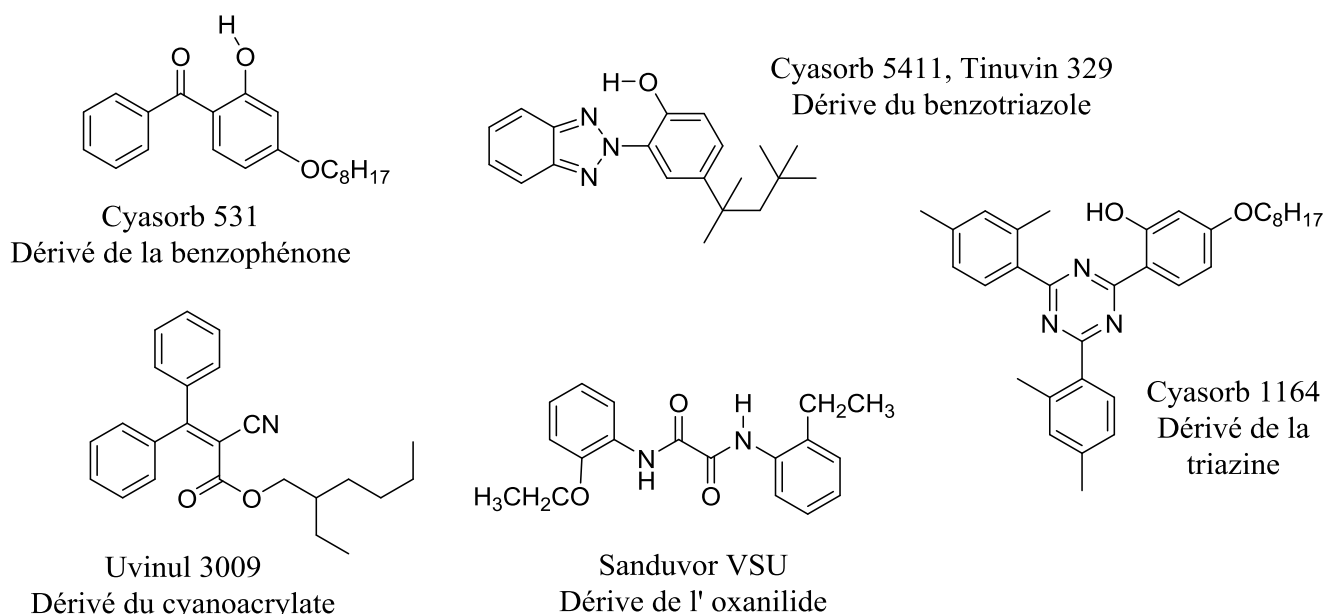


Schéma I-31. Structures chimiques des cinq classes d'UVA existantes

Afin d'inhiber le rayonnement UV, les UVA absorbent un photon, passant ainsi à l'état excité (état singulet S_0^*). Ils doivent ensuite rapidement repasser à l'état fondamental (S_0) par transfert thermique, afin d'éviter les phénomènes de désexcitation photochimiques, comme la fluorescence ou la phosphorescence. Les UVA du type phénolique et oxanilide peuvent subir, à l'état singulet excité, un transfert d'hydrogène très rapide vers un hétéroatome formant une espèce vibrationnelle excitée qui peut transférer de l'énergie sous forme de chaleur pour retourner à l'état fondamental (Schéma I-32).

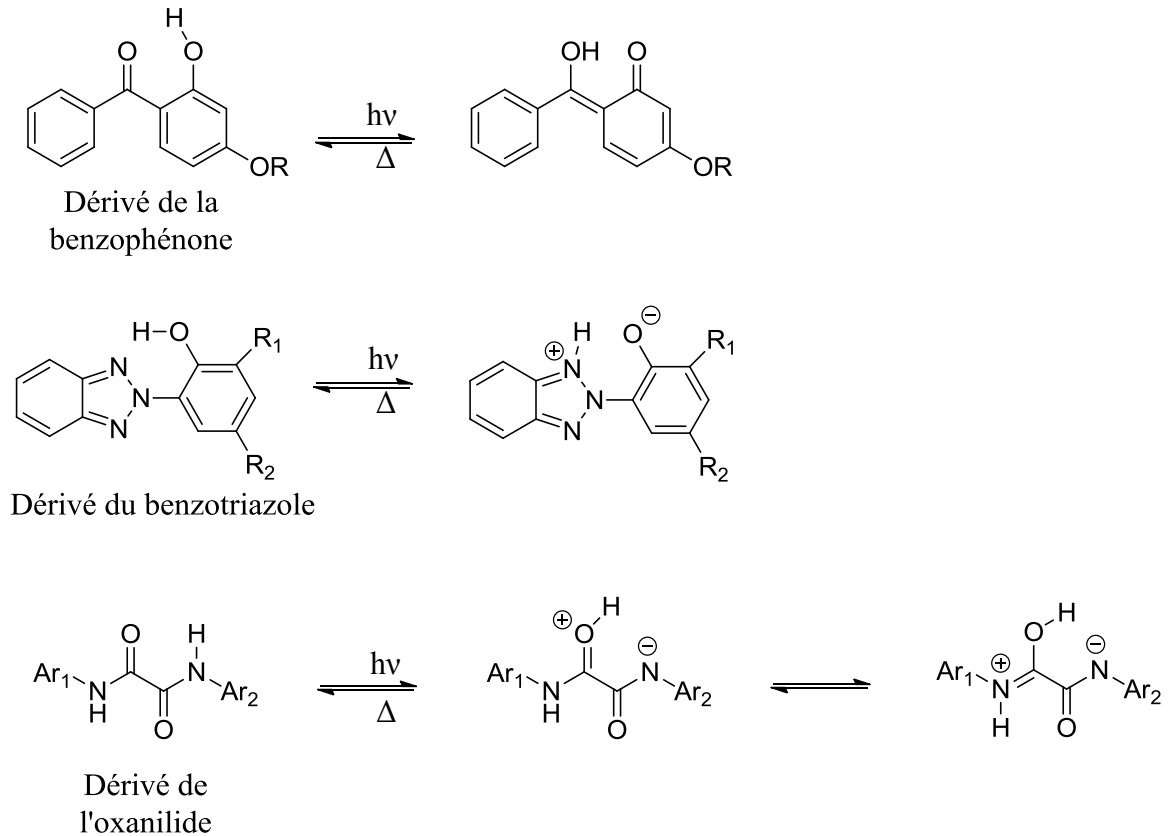


Schéma I-32. Mécanismes proposés pour la dissipation de l'énergie par les absorbeurs UV

Trois voies de dégradation ont été décrites dans la bibliographie pour expliquer l'altération des absorbeurs anti-UV au cours de l'absorption de rayonnements UV [139]. La première cause de dégradation des additifs anti-UV est la perte physique de ce dernier due à la migration, la volatilité ou l'extraction des additifs. Ceci se produit fréquemment dans le cas de matrices polypropylène et polyéthylène où la température d'exposition de l'additif est supérieure à la Tg de la matrice. Une deuxième dégradation est induite par la réaction de photo-oxydation des UVA avec des constituants de la matrice comme les peroxydes. Il a été démontré que les additifs stabilisant la matrice tels que les HALS permettent de limiter la dégradation des absorbeurs UV. Dans cette optique, de nombreux travaux basés sur la complémentarité entre les HALS et les UVA ont été menés [140][141]. La troisième voie de dégradation des UVA est expliquée par la photochimie de la forme chargée de l'absorbeur UV ou par des structures d'additifs présentant une liaison hydrogène labile. En effet, les structures d'UVA de type phénolique sont facilement déprotonnées en milieu basique ne permettant pas à l'anion formé de se désexciter par transfert d'hydrogène.

Les absorbeurs anti-UV (UVA) ont été étudiés par de nombreux groupes pour leur capacité photo-antioxydante. Dobashi et al. [142] ont déterminé que les UVA possédant un coefficient

d'extinctions molaire (ϵ en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) et une longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max} en cm^{-1}) élevés, comme les dérivés des benzotriazoles ($15000 < \epsilon < 23000$; $340 < \lambda_{max} < 352$), étaient plus efficaces pour absorber des rayonnements UV. Ohkatsu et al. [143] ont travaillé sur la 2-hydroxybenzophénone et ses dérivés afin de limiter la dégradation des polymères par l'oxygène présent dans l'atmosphère (auto-oxydation). Enfin, Kocher et al. [144] ont mis en évidence la synthèse d'absorbeurs d'UV latent et photo-labile en milieu acide (Schéma I-33).

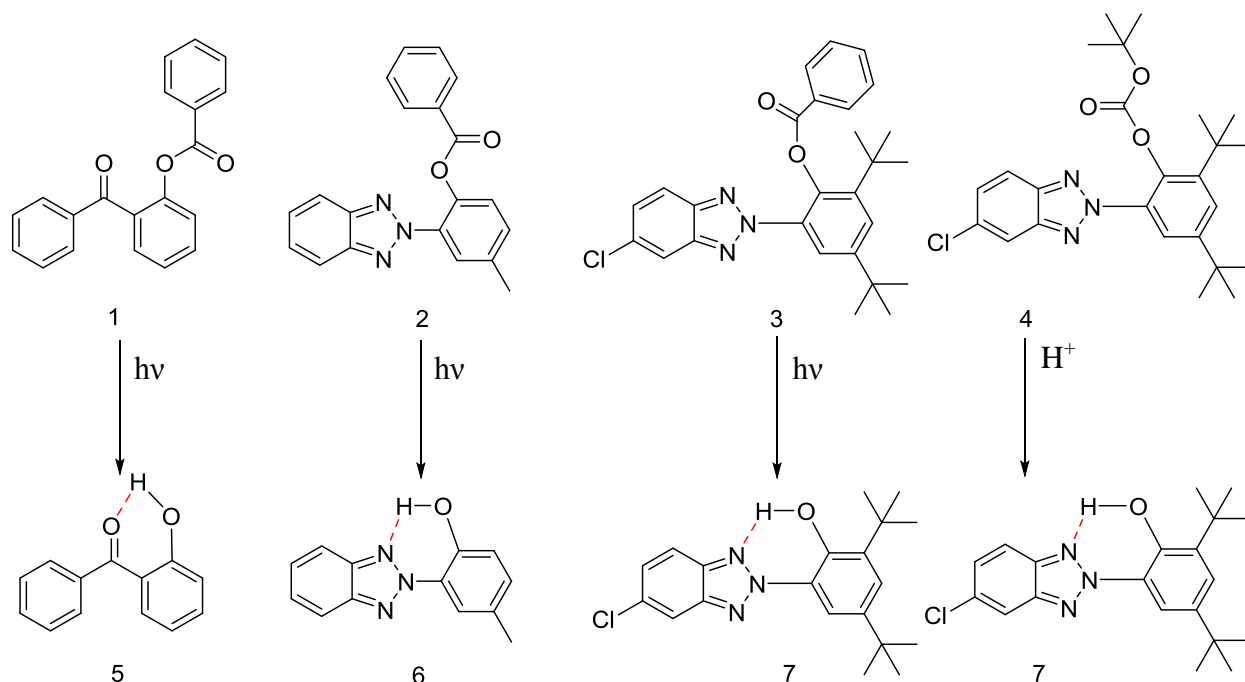


Schéma I-33. Structures des absorbeurs anti-UV latents et photo-labiles (1, 2 et 3) et de l'absorbeur anti-UV latent et acido-labile (4) [144].

De nombreux brevets [145][146][147][148] ont également mis en évidence l'intérêt industriel concernant ces structures d'absorbeurs anti-UV pour leurs nombreuses applications. Un brevet [149] a ainsi mis en évidence la protection de revêtements comme les polycarbonates et plus particulièrement les revêtements qui protègent les substrats sous-jacents des dommages causés par les irradiations UV. Les travaux de Mahltig et al. [150] basés sur la combinaison d'absorbeurs UV organiques (dérivés de la benzotriazole et de l'acrylate de phényle) et inorganiques (SiO_2 et TiO_2) ont permis de préparer, par voie sol-gel, différents types de revêtements de protection vis-à-vis des rayonnements UV. La combinaison d'absorbeurs d'UV organiques et inorganiques dans ces revêtements n'a pas conduit au développement de revêtement possédant une protection suffisante contre les rayonnements UV inférieurs à 400 nm (Figure I-8). A l'heure actuelle, aucune structure d'additif anti-UV ne

permet une absorption complète de la lumière UV-Visible tout en restant entièrement transparent dans le domaine UV-Visible (400 - 800 nm). Une augmentation des performances peut être réalisée par combinaison des deux types d'absorbeurs UV. Dans cette étude, les deux absorbeurs présentés sur la Figure I-8 ont été combinés par voie sol-gel avec un absorbeur inorganique (TiO₂) afin d'optimiser les propriétés thermo-optiques du revêtement [150].

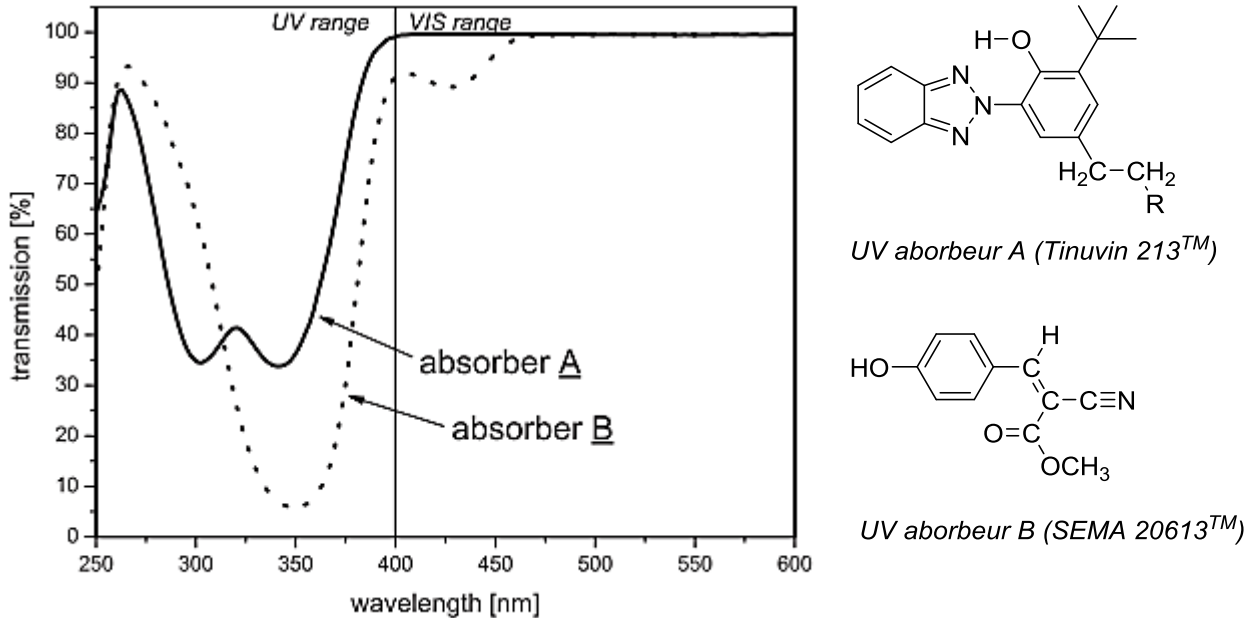


Figure I-8. Spectre UV/Visible dans l'éthanol des absorbeurs UV A et B [150]

b. *Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)*

L'autre grande famille d'additifs utilisés pour stabiliser des revêtements aux irradiations UV est les Hindered Amine Light Stabilizers [151] (HALS). Depuis leur introduction sur le marché dans les années 1970 au Japon par Sankyo Corporation et dans le reste du monde par Ciba-Geigy Corporation, les HALS dont la structure chimique est issue de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine (Schéma I-34) sont devenus une classe très importante d'additifs anti-UV utilisés pour une large gamme de polymères et plus particulièrement pour les polyoléfines [152][153][154].

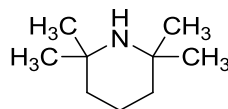


Schéma I-34. Structure chimique de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine

Les HALS sont différents des UVA notamment au niveau de leur structure chimique et par leur mécanisme d'inhibition des rayonnements UV [151][155][156]. De nombreuses publications ont permis d'expliquer le mécanisme de fonctionnement (Schéma I-35) des HALS et notamment les travaux de McCusker [141]. Le mécanisme de Denisov est basé sur la formation de radicaux nitroxyles retardant la photo-oxydation du polypropylène par exemple [157]. Lorsque la photolyse du polymère contenant des HALS débute sous atmosphère inerte, la concentration en radical nitroxyle décroît pour atteindre 0. Par la suite, l'introduction d'air dans le milieu permet aux radicaux nitroxyles d'être régénérés. Ces observations ont conduit à l'observation que le nitroxyde est régénéré à partir des composés N-alcoxy *via* des réactions avec les radicaux peroxydes [151].

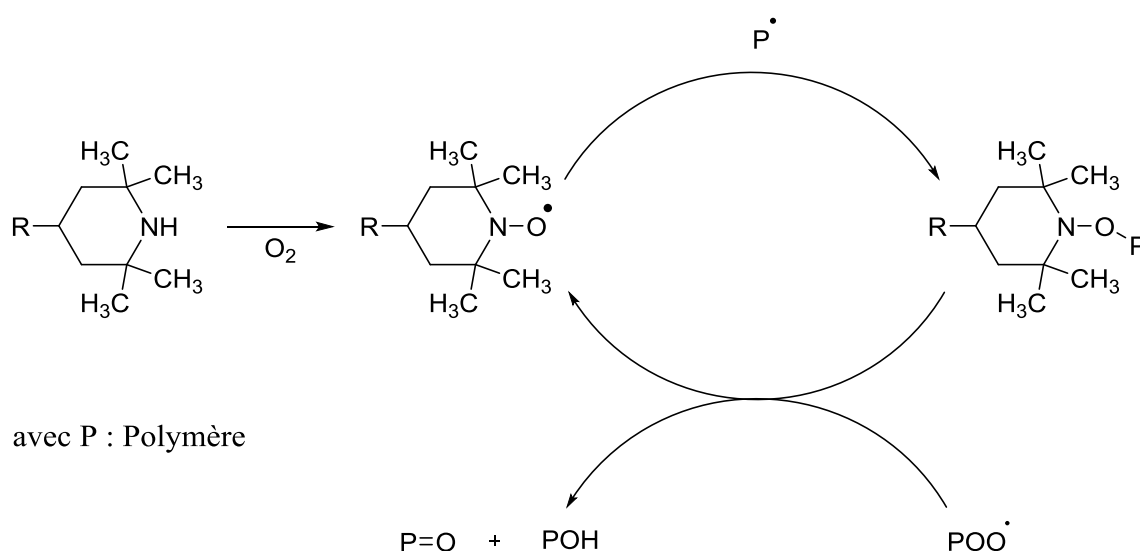


Schéma I-35. Mécanisme réversible d'absorption des radicaux par les HALS, le cycle de Denisov [141]

De nombreux groupes de recherche ont apporté des précisions sur ce mécanisme complexe d'inhibition des irradiations UV par les HALS [157][158]. Une étude portant sur la stabilité thermique ainsi que sur les probables décompositions thermiques ont permis de mieux appréhender le fonctionnement des HALS [159]. Il a été démontré que les réactions de décomposition des HALS résultent principalement de leur faible stabilité thermique et de l'aminolyse de la fonction ester ainsi que de la fragmentation thermique du cycle pipéridine. La prévention de la réaction d'aminolyse de la liaison ester doit être prise en compte pour le développement de nouveaux HALS. D'autres groupes de recherche ont combiné les HALS et les UVA afin d'obtenir une synergie entre les structures chimiques de ces composés pour accéder à de nouvelles propriétés [160][161][162]. Les travaux de Bojinov et al. [163][164] s'inscrivent dans cette démarche et mettent en avant la synthèse de nouveaux absorbeurs UV

combinant HALS et UVA (Schéma I-36). Il s'avère que les additifs anti-UV possédant deux groupes insaturés dans leur molécule présentent une activité photo-chimique plus élevée comparée aux composés ne possédant qu'une seule insaturation.

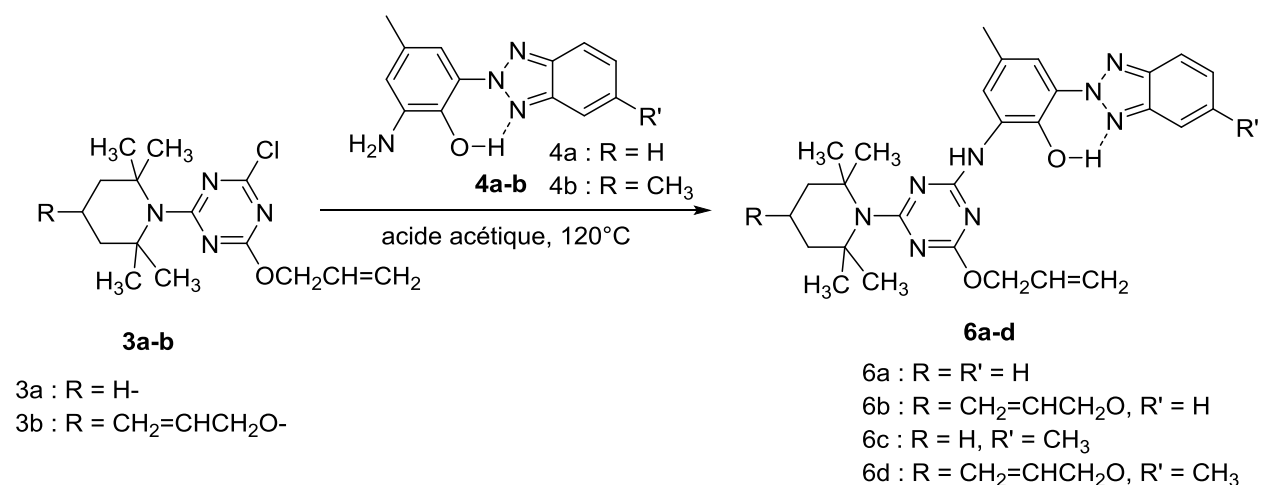


Schéma I-36. Synthèse des additifs anti-UV (HALS-UVA) 6a-d à partir de la pyridinetriazinyle (3a-b) et d'hydroxyphénylbenzotriazoles (4a-b) [163]

V.II.2. Autres méthodes de protection

D'autres méthodes de protection ont été développées au cours de ces dernières années pour répondre aux dégradations induites par les irradiations UV, à savoir l'utilisation de silsesquioxanes [165][166] de copolymères à base inorganique [167] ou organique [168] et de surcouches protectrices [169][170][171][172]. Les travaux de Godnjavec et al. [166] ont mis en évidence les deux méthodes utilisées pour la modification de surface de nanoparticules de TiO₂. La modification de surface par l'Al₂O₃ et l'utilisation des silsesquioxanes (POSS) a permis d'améliorer la dispersion des nanoparticules de TiO₂ dans une matrice acrylique. Les résultats ont montré que la limitation du nombre d'agrégats permet d'optimiser la capacité d'absorbance des revêtements et ainsi de penser au développement de nanocomposites pour des applications de revêtements de protection anti-UV. Une autre étude basée sur le développement de nouveaux copolymères acryliques avec des absorbeurs anti-UV (dérivés de benzotriazole) greffés sur les chaînes macromoléculaires ont été menée [168]. Ces polymères conviennent bien en tant que matériau de revêtement de protection UV d'objets sensibles à la lumière ultraviolette naturelle et/ou artificielle. Cependant, la plupart des études concernant la protection des revêtements font mention de l'utilisation de surcouches protectrices à base d'oxydes tel que ZnO, SiO, SiO/Al₂O₃ ou encore ZnO/CeO₂. Les travaux de Shimazaki et al.

[171] concernant le développement de revêtement optique pour substituer les vitres de protection (coverglasses) présents à la surface des cellules solaires ont été effectués. Le problème d'émissivité de la couche mince cuivre-indium-gallium-diséléniure (CIGS) présente sur la cellule solaire a été résolu par l'utilisation d'une double couche $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ permettant d'augmenter le coefficient d'émissivité infrarouge ϵ_{IR} de 0,18 à 0,77. Le revêtement double couche permet également aux cellules solaires (CIGS) de fonctionner sur une gamme de température admissible en environnement spatial grâce à leurs émissivités infrarouges.

V.III. Méthodes de protection contre les irradiations particulières (gamma, électrons & protons)

V.III.1. Protection aux rayonnements gamma et électrons.

Pour les applications spatiales en orbite LEO ou GEO, certaines solutions ont été proposées dans l'optique de limiter l'accumulation de charges électrostatiques induites par les particules chargées de faibles énergies à la surface des revêtements entraînant « le claquage » des composants électroniques et ainsi compromettant la mission du satellite. Une étude basée sur le développement d'une couche mince et transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO) appliquée sur un substrat flexible de FEP métallisé (Fluoro Ethylène Propylène) pour écouler les charges électrostatiques a été menée (Figure I-9) [173]. Les couches d'ITO déposées sur le FEP métallisé sont utilisées sur la plupart des satellites stationnés en orbite GEO comme système de contrôle thermique passif aux irradiations solaire incidentes. Les revêtements à base d'ITO sont les premiers films transparents et conducteurs induisant une résistance électrique faible et une transparence très élevée. Il a été montré que la réduction de l'épaisseur à quelques nanomètres du film d'ITO permet de conserver une transmittance élevée. Par conséquent, l'optimisation du dépôt d'ITO sur le substrat a permis de moduler et d'adapter les propriétés optiques des films minces pour des applications de protection.

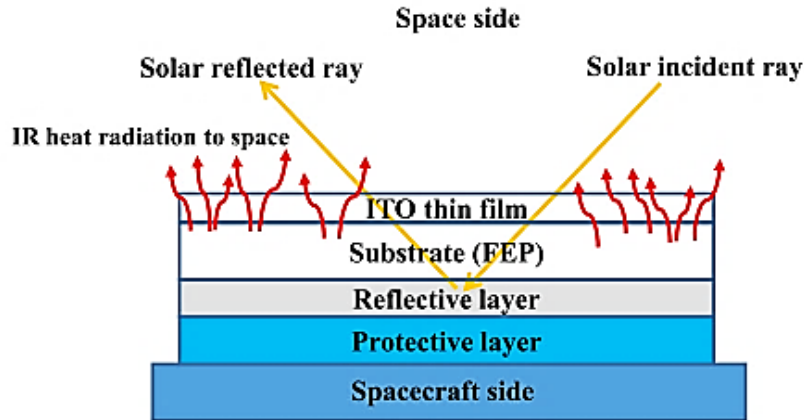


Figure I-9. Réflecteur solaire optique flexible à base de FEP[173].

D'autres travaux basés sur le développement de revêtements multicomposants appartenant à une génération de revêtements polyvalents ont été étudiés [174][175][176]. Des céramiques telles que les nitrates ou les carbonitrides de silicium et de bore ont démontré une résistance à la corrosion [176]. De plus, leur dureté a permis de les utiliser pour des applications abrasives à haute température. Il a également été montré que les substrats semi-conducteurs constitués de bore peuvent recueillir des paires d'électrons formées par la réaction d'ionisation à travers les matériaux [176]. De plus, il a été signalé que le carbure de bore (B_4C) est connu pour posséder des propriétés supérieures au bore métallique vis-à-vis de l'usure, de la stabilité thermique et de l'inertie chimique. Un groupe de recherche a décidé de développer des céramiques à base de sels de phosphates pouvant remplir plusieurs fonctions simultanément comme la protection vis-à-vis des irradiations neutrons (β et γ) [175]. Ces matériaux possèdent également une excellente stabilité contre la corrosion expliquant leur utilisation dans le domaine nucléaire. Des études, sur des liants de silicate d'éthyle pour des revêtements de haute performance, ont été menées dans le but de limiter les dégradations induites par les rayonnements gamma et électrons [177]. En raison des performances obtenues, les revêtements à base de silicate d'éthyle peuvent être utilisés pour des applications dans des domaines critiques comme le nucléaire. Le piégeage des électrons grâce à de la silice vitreuse pure et dopée a, quant à lui, été décrit par Griscom [178].

V.III.2. Protection aux rayonnements H^+

Comme mentionné précédemment, les irradiations protons entraînent de nombreuses dégradations sur les satellites en orbite GEO. Des études concernant la limitation de ces altérations ont été menées au cours de ces dernières années. Afin de limiter les problèmes sous-jacents aux irradiations H^+ , des surcouches d'oxydes métalliques ont été développées à base d'ITO [179][180] de TiO_2 [181], de ZnO [182][183] ou encore l'utilisation de matériaux composites à base PDMS/nanotubes de carbone [184] ou à base polyéthylène/nanotubes de carbone fluoré [185]. En effet, les études de Guermazi et al. concernant la préparation de nanopoudres d'ITO ainsi que de nanocomposites ITO/époxyde (ITO-EP) ont été examinées [179]. Ces études révèlent que l'incorporation de nanoparticules d'ITO (5 à 8 % massique) dans la matrice époxy permet de réduire la transmission de 70 à 80 % dans le proche IR (800 – 2200 nm) mais également d'obtenir une transmission quasi-nulle dans l'UV (200 – 400 nm). Ces résultats ont démontré que les nanocomposites ITO-EP absorbent la totalité des rayonnements UV et une grande partie se situant dans l'IR, permettant ainsi d'envisager leur utilisation comme barrière de protection. Pour de faible taux de charges (0,5 à 2,0 % massique), les nanocomposites ITO-EP présentent une transparence correcte dans le domaine du visible (transmittance > 70 %) et une conductivité électrique d'environ $0,590 \Omega.cm^{-1}$. Une autre étude basée sur l'exposition aux irradiations protons d'une matrice polysiloxane protégée par une surcouche d'oxyde de zinc a été relatée [186]. L'analyse des spectres vibrationnels de PDMS réticulés contenant 1,0 % massique de nanoparticules de ZnO est différente de celle contenant 1,0 % massique de nanoparticules ZnO silanisées (nanoparticules traitées avec un agent de couplage silane) entraînant des différences sur la réticulation du polymère. La protection aux irradiations protons dans une gamme de flux allant de 10^{-13} à $10^{-14} p^+.cm^{-2}$ est identique pour les polysiloxanes renforcés par 1,0 % massique de ZnO ou ZnO silanisés. A l'inverse, la protection de polysiloxanes contenant 1,0 % massique de ZnO non silanisés est meilleure pour des flux de plus haute énergie ($10^{-15} p^+.cm^{-2}$). Pour finir, les travaux de Yeow et al [184] ont mis en évidence l'efficacité de matériaux composites PDMS/nanotubes de carbone pour des protons de haute énergie ($60 MeV < E_H^+ < 105 MeV$). Ces matériaux nanocomposites sont conçus pour des applications aérospatiales et plus particulièrement comme revêtement de radio-protection sur des surfaces irrégulières dans les vaisseaux spatiaux.

VI. Bilan

L'étude bibliographique a mis en évidence les conditions rencontrées par les satellites en orbite GEO à savoir différents flux de chaleurs (albédo, solaire et IR) entraînant des variations de température à la surface des satellites mais également plusieurs rayonnements comme les irradiations UV solaires et particulaires (protons, électrons). Cette étude a notamment mis en évidence l'influence des irradiations UV solaires et particulaires sur l'évolution des propriétés physico-chimiques, morphologiques et surtout optiques des polysiloxanes. Les dégradations engendrées par des paramètres différents dépendent de nombreux facteurs comme la longueur d'onde d'irradiation, la fluence, la présence d'oxygène, etc...Très peu d'études concernant la dégradation des polysiloxanes en environnement spatial caractérisé par l'absence totale d'oxygène n'a été décrite, excepté les travaux effectués dans la thèse de H. Jochem [78]. A l'inverse, les mécanismes de dégradation aux irradiations UV solaires et particulaires ont été détaillés dans la bibliographie et les nombreuses dégradations issues de ces rayonnements identifiées. De nombreuses solutions ont été proposées pour limiter l'altération des polysiloxanes en environnement spatial. Cependant les solutions existantes ne permettent pas une protection satisfaisante des polysiloxanes en environnement GEO mais sont pour certaines plus adaptées en orbite basse ou moyenne (LEO et MEO).

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse ont consisté à, d'une part, étudier l'influence des conditions spatiales géostationnaires sur la structure chimique des polydiméthylsiloxanes et d'autre part, caractériser l'évolution des propriétés optiques des polysiloxanes sous irradiation UV ou particulaires. L'objectif est de proposer des solutions adaptées au cahier des charges qui répondent aux deux problématiques importantes rencontrées par les polydiméthylsiloxanes en orbite GEO à savoir, une perte importante des performances optiques et notamment de la transmittance dans le domaine UV-Visible (250 – 1000 nm) mais également des problèmes de stabilité thermique liés aux variations de températures allant de -170°C à 200°C, voire 250°C, amplifiée par le vide (10^{-11} Pa).

Références bibliographiques

- (1) Joseph P. Loftus. The Management of the Geostationary Environment. *Acta Astronaut.* **1999**, 44 (99), 645–648.
- (2) Rosengren, A. J.; Scheeres, D. J.; McMahon, J. W. The Classical Laplace Plane as a Stable Disposal Orbit for Geostationary Satellites. *Adv. Sp. Res.* **2014**, 53 (8), 1219–1228.
- (3) Jehn, R.; Agapov, V.; Hernández, C. The Situation in the Geostationary Ring. *Adv. Sp. Res.* **2005**, 35 (7), 1318–1327.
- (4) Perek, L. The Scientific and Technical Aspects of the Geostationary Orbit. *Acta Astronaut.* **1988**, 17 (6), 589–598.
- (5) Dever, J.; Banks, B.; Groh, K. De; Miller, S. Degradation of Spacecraft Materials. In *Handbook of Environmental Degradation of Materials*; Elsevier Inc., 2012; pp 717–770.
- (6) Sharma, A. K.; Sridhara, N. Degradation of Thermal Control Materials under a Simulated Radiative Space Environment. *Adv. Sp. Res.* **2012**, 50 (10), 1411–1424.
- (7) Degtjarev, V. I.; Popov, G. V.; Johnstone, A. D. Solar Wind Control of Spacecraft Charging Conditions in Geostationary Orbit during Magnetic Storms. *Adv. Sp. Res.* **2000**, 26 (1), 37–40.
- (8) Lopez, R. E.; Zanetti, L. J.; Potemra, T. A. Observations of Solar Wind Pressure Initiated Fast Mode Waves at Geostationary Orbit and in the Polar Cap. *J. Atmos. Terr. Phys.* **1990**, 53, 231–239.
- (9) Pilipenko, V.; Yagova, N.; Romanova, N.; Allen, J. Statistical Relationships between Satellite Anomalies at Geostationary Orbit and High-Energy Particles. *Adv. Sp. Res.* **2006**, 37 (6), 1192–1205.
- (10) Wu., J.-G.; Eliasson, L.; Lundstedt, H.; Hilgers., A.; Andersson., L.; Norberg, O. Space Environment Effects on Geostationary Spacecraft: Analysis and Prediction. *Adv. Sp. Res.* **2000**, 26 (1), 31–36.
- (11) Crabb, R. L. Solar Cell Radiation Damage. *Radiat. Phys. Chem.* **1994**, 43 (1–2), 93–103.
- (12) Brooks, H. Radiation Effects in Materials. *J. Appl. Phys.* **1959**, 30 (8), 1118–1124.
- (13) Faye, D.; Marco, J. Effects of Ultraviolet and Protons Radiations. In *9th International Symposium on Materials in a Space Environment*; 2003; pp 527–533.
- (14) Gabriel, S. B.; Spilling, D. A.; Amieux, J. C. Effects of the Space Environment on the Calibration and Performance of Remote Sensing Instruments. *Adv. Sp. Res.* **1997**, 19 (9), 1359–1365.
- (15) Beigbeder, J. Des Propriétés Physiques de Nanocomposites À Matrice Polysiloxane: Application Au Développement D'un Revêtement de Contrôle Thermique Froid et Antistatique, Thèse, Toulouse : Université de Toulouse III, 2009, 191 p.
- (16) Fourier, J. J.; Arrhenius, S.; Broecker, W. S.; Pierrehumbert, R. T. Discovery of global warming : Chapter 2 Energy Balance; 1999; Vol. 2, pp 58–117.
- (17) Pierrehumbert, R. T. Infrared Radiation and Planetary Temperature. In *AIP Conference Proceedings*; 2011; Vol. 1401, pp 232–244.
- (18) ECSS Secreteriat ESA-ESTEC. *Measurements of thermo-optical properties of thermal control materials*, ECSS-Q-ST-70-09C; Noordwijk, The Netherlands, 2008, 33 p.

- (19) Zhang, L. X.; He, S. Y.; Xu, Z.; Wei, Q. Damage Effects and Mechanisms of Proton Irradiation on Methyl Silicone Rubber. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83*, 255–259.
- (20) Zinkle, S. J.; Hodgson, E. R. Radiation-Induced Changes in the Physical Properties of Ceramic Materials. *J. Nucl. Mater.* **1992**, *191–194* (1992), 58–66.
- (21) Wirth, B. D.; Caturla, M. J.; Diaz de la Rubia, T.; Khraishi, T.; Zbib, H. Mechanical Property Degradation in Irradiated Materials: A Multiscale Modeling Approach. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2001**, *180* (1–4), 23–31.
- (22) Hathaway, D. H. The Solar Cycle. *Living Rev. Sol. Phys.* **2015**, *12* (1), 4.
- (23) Shimamura, H.; Miyazaki, E.; Ishizawa, J.; Yamanaka, R. Joint Evaluation of Space Materials by Cnes and Jaxa. In *International Symposium on Materials in a Space Environment*; 2009; 10 p.
- (24) Meseguer, J.; Pérez-Grande, I.; Sanz-Andrés, A. *Spacecraft Thermal Control*; Woodhead Publishing, 2012, 412 p.
- (25) Wise, P. C. Spacecraft Thermal Control Technology Design Challenges into the 1990s. *Acta Astronaut.* **1986**, *14*, 489–502.
- (26) Kauder, L. *Spacecraft Thermal Control Coatings References*; TP-2005-212792; United States: NASA Goddard Space Flight Center; Greenbelt, MD, 2005, 121 p.
- (27) Barghouty, A. F.; Thibeault, S. . *The Exploration Atmospheres Working Group 'S Report on Space Radiation Shielding Materials*; NASA/Washington, TM-2006-214604, 2006, 28 p.
- (28) Guillaumon, J.-C.; Paillous, A. Spacecraft Materials : Comparison between flight results obtained on LDEF and MIR, N94-31045, Toulouse : NASA/CNES/ONERA, 1993, 14 p.
- (29) Gosau, J.; Barlow, J.; Allred, R. E. Electrically Conductive Thermal Control Coatings for Space Craft. In *Proc. 52nd Int'l SAMPE Symp. and Exhib., Baltimore, MD*; 2007; pp 1–10.
- (30) Henninger, J. H. *Solar Absorptance and Thermal Emittance of Some Common Spacecraft Thermal-Control Coatings*; NASA-RP-1121, United States: NASA Goddard Space Flight Center; Greenbelt, MD, 1984, 46 p.
- (31) Fink, J. K. PDMS. In *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*; Elsevier, 2013; Vol. 9, pp 217–233.
- (32) Colas, A. *Dow Corning PDMS in Pharmaceutical Applications*, No. 51-993A-01, Belgium: Dow Corning Corporation, 2001, 21 p.
- (33) Carette L., Pouchol J.M., PDMS, in: *Traité plastiques et composites: Techniques de l'ingénieur*, 2001, A3475, 18 p.
- (34) Andriot, M.; DeGroot, J. V.; Meeks, J.; Meeks, R.; Gerlach, E.; Jungk, M.; Wolf, A. T.; Cray, S.; Easton, T.; Mountney, A.; Leadley, S.; Chao, S. H.; Colas, A.; Buyl, F. de; Dupont, A.; Garaud, J. L.; Gubbels, F.; Lecomte, J. P.; Lenoble, B.; Stassen, S.; Stevens, C.; Thomas, X.; Shearer, G. PDMS in Industrial Applications. In *Inorganic Polymers*; 2007; pp 61–161.
- (35) Colas, A. *PDMS: Preparation, Properties and Performances*, No. 01-3077-01, USA: Dow Corning Corporation, 2005, 14 p.
- (36) Mazurek, M. H. PDMS, *Comprehensive organometallic chemistry III from fundamentals to applications*. Amsterdam, Elsevier, 2007, pp 651–697.

- (37) Guillaumon, O.; Remaury, S.; Nabarra, P.; Combes, H. Development of a New Silicone Adhesive for Space Use : Mapsil ® Qs 1123. In *9th International Conference on "Protection of Materials and Structures from Space Environment"*; 2009; 6 p.
- (38) Rubinsztajn, S.; Cypryk, M.; Chojnowski, J. Condensation of Model Linear Siloxane Oligomers Possessing Silanol and Silyl Chloride End Groups. The Mechanism of Silanol Silylation by a Chlorosilane in the Presence of Neutral Nucleophiles. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 367 (1–2), 27–37.
- (39) Bi, C.; Xiaoli, Z.; Lingmin, Y.; Fengqiu, C. Cationic Ring Opening Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane Initiated by Acid Treated Bentonite. *Chinese J. Chem. Eng.* **2007**, 15 (5), 661–665.
- (40) Zundel, T.; Yu, J. M.; Lestel, L.; Teysié, D.; Boileau, S. Trimethylsilylmethylolithium: A Novel Initiator for the Anionic Polymerization of Cyclosiloxanes and Vinyl Monomers. *Macromol. Symp.* **1994**, 88, 177–189.
- (41) Elkins, C. L.; Long, T. E. Living Anionic Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane (D 3) Using Functionalized Initiation. *Macromolecules* **2004**, 37 (17), 6657–6659.
- (42) Barrère, M.; Ganachaud, F.; Bendejacq, D.; Dourges, M.-A.; Maitre, C.; Hémerly, P. Anionic Polymerization of Octamethylcyclotetrasiloxane in Miniemulsion II. Molar Mass Analyses and Mechanism Scheme. *Polymer (Guildf)*. **2001**, 42 (17), 7239–7246.
- (43) Cypryk, M. Polymerization of Cyclic Siloxanes, Silanes, and Related Monomers. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Elsevier, 2012; Vol. 4, pp 451–476.
- (44) Boileau, S.; Illy, N. Activation in Anionic Polymerization: Why Phosphazene Bases Are Very Exciting Promoters. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36 (9), 1132–1151.
- (45) Bessmertnykh, A.; Ben, F.; Baceiredo, A.; Mignani, G. Anionic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Organosiloxanes Using Phosphorus Ylides as Strong Non-Ionic Bases. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 686 (1–2), 281–285.
- (46) Pibre, G.; Chaumont, P.; Fleury, E.; Cassagnau, P. Ring-Opening Polymerization of Decamethylcyclopentasiloxane Initiated by a Superbase: Kinetics and Rheology. *Polymer (Guildf)*. **2008**, 49 (1), 234–240.
- (47) Matsumoto, K.; Matsuoka, H. Anionic Ring-Opening Polymerization of Silacyclopropanes. *Macromolecules* **2003**, 36 (5), 1474–1479.
- (48) Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G. Platinum Catalysts Used in the Silicone Industry. *Platin. Metals Rev.* **1997**, 41 (2), 66–75.
- (49) Lewis, L. N.; Lewis, N. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation - Colloid Formation as the Essential Step. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (23), 7228–7231.
- (50) Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79 (4), 974–979.
- (51) Rubinsztajn, S.; Cella, J. a. A New Polycondensation Process for the Preparation of Polysiloxane Copolymers. *Macromolecules* **2005**, 38 (4), 1061–1063.
- (52) Ischenko, V.; Harshe, R.; Riedel, R.; Woltersdorf, J. Cross-Linking of Functionalised Siloxanes with Alumatrane: Reaction Mechanisms and Kinetics. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691 (19), 4086–4091.

- (53) Rubinsztajn, S.; Cypryk, M.; Chojnowski, J. Behavior of Oligo(dimethylsiloxanols) in the Presence of Protic Acids in an Acid-Base Inert Solvent. Kinetics of the Competition of Disproportionation, Ester Formation, and Condensation. *Macromolecules* **1993**, *26* (20), 5389–5395.
- (54) Mani, S. Fundamentals Aspects of Crosslinking Control of PDMS Rubber at High Temperatures Using Tempo Nitroxide, Thèse, Lyon : Université Claude Bernard - Lyon I, 2011, 126 p.
- (55) Mani, S.; Cassagnau, P.; Bousmina, M.; Chaumont, P. Cross-Linking Control of PDMS Rubber at High Temperatures Using TEMPO Nitroxide. *Macromolecules* **2009**, *42* (21), 8460–8467.
- (56) de Buyl, F. Silicone Sealants and Structural Adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2001**, *21* (5), 411–422.
- (57) Faglioni, F.; Blanco, M.; Goddard, W. A.; Saunders, D. Heterogeneous Inhibition of Homogeneous Reactions: Karstedt Catalyzed Hydrosilylation. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (7), 1714–1721.
- (58) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (1), 16–21.
- (59) Lappert, M. F.; Scott, F. P. a. The Reaction Pathway from Speier's to Karstedt's Hydrosilylation Catalyst. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492* (2), 11–13.
- (60) Marciniak, B.; Maciejewski, H.; Szubert, K.; Kurdykowska, M. Modification of (Poly)Siloxanes via Hydrosilylation Catalyzed by Rhodium Complex in Ionic Liquids. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2006**, *137* (5), 605–611.
- (61) Marques, C. S.; Burke, A. J. Rh(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation and Hydroboration/Oxidation Reactions Using Berens Ligand. *Synth. Commun.* **2008**, *38* (23), 4207–4214.
- (62) Min, G. K.; Skrydstrup, T. Regioselective Rh(I)-Catalyzed Sequential Hydrosilylation toward the Assembly of Silicon-Based Peptidomimetic Analogues. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (14), 5894–5906.
- (63) Riener, K.; Högerl, M. P.; Gigler, P.; Kühn, F. E. Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones: Catalyst Development and Mechanistic Insights. *ACS Catal.* **2012**, *2* (4), 613–621.
- (64) Zhang, M.; Zhang, A. Iron-Catalyzed Hydrosilylation Reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24* (11), 751–757.
- (65) Igarashi, M.; Matsumoto, T.; Kobayashi, T.; Sato, K.; Ando, W.; Shimada, S.; Hara, M.; Uchida, H. Ir-Catalyzed Hydrosilylation Reaction of Allyl Acetate with Octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxane and Related Hydrosilanes. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *752*, 141–146.
- (66) Hilal, H. S.; Suleiman, M. A.; Jondi, W. J.; Khalaf, S.; Masoud, M. M. Poly(siloxane)-Supported decacarbonyldimanganese(0) Catalyst for Terminal Olefin Hydrosilylation Reactions: The Effect of the Support on the Catalyst Selectivity, Activity and Stability. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, *144* (1), 47–59.
- (67) Boyarsky, A. A Discrete-Time Interpretation of the Planck-Einstein Equation. *Discret. Dyn. Nat. Soc.* **2006**, *2006* (August), 1–5.
- (68) Logiurato, F. Relativistic Derivations of de Broglie and Planck-Einstein Equations. *J. Mod.*

- Phys.* **2012**, 5, 1–7.
- (69) Archer, S.; Weinstein, J. A. Charge-Separated Excited States in platinum(II) Chromophores: Photophysics, Formation, Stabilization and Utilization in Solar Energy Conversion. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256 (21–22), 2530–2561.
- (70) Filipescu, N. Interaction of Nonconjugated Chromophores in Rigid Model Compounds. *J. Lumin.* **1970**, 1–2, 489–501.
- (71) Delman, A. D.; Landy, M.; Simms, B. B. Photodecomposition of Polymethylsiloxane. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1969**, 7 (12), 3375–3386.
- (72) Virlogeux, F.; Bianchini, D.; Delor-Jestin, F.; Baba, M.; Lacoste, J. Evaluation of Cross-Linking after Accelerated Photo-Ageing of Silicone Rubber. *Polym. Int.* **2004**, 53 (2), 163–168.
- (73) Stathi, K.; Tarantili, P. a; Polyzois, G. The Effect of Accelerated Ageing on Performance Properties of Addition Type Silicone Biomaterials. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2010**, 21 (5), 1403–1411.
- (74) Israeli, Y.; Philippart, J.-L.; Cavezzan, J.; Lacoste, J.; Lemaire, J. Photo-Oxidation of Polydimethylsiloxane Oils: Part I—Effect of Silicon Hydride Groups. *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, 36 (2), 179–185.
- (75) Israëli, Y.; Cavezzan, J.; Lacoste, J. Photo-Oxidation of Polydimethylsiloxane Oils: II—Effect of Vinyl Groups. *Polym. Degrad. Stab.* **1992**, 37 (3), 201–208.
- (76) Israeli, Y.; Lacoste, J.; Cavezzan, J.; Lemaire, J. Photooxidation of Polydimethylsiloxane Oils and Resins. IV—effect of Phenyl Groups. *Polym. Degrad. Stab.* **1995**, 47 (3), 357–362.
- (77) Israëli, Y.; Lacoste, J.; Cavezzan, J.; Lemaire, J. Photo-Oxidation of Polydimethylsiloxane Oils Part III—effect of Dimethylene Groups. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, 42 (3), 267–279.
- (78) Jochem, H. Dégradations de Résines PDMS En Environment Spatial Géostationnaire, Thèse, Toulouse : Université de Toulouse III, 2012, 186 p.
- (79) Siegel, S.; Stewart, T. Vacuum-Ultraviolet Photolysis of Polydimethylsiloxane. Gas Yields and Energy Transfer. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73 (4), 823–828.
- (80) Siegel, S.; Judeikis, H. EPR Study of the Biphotonic Nature of the Solute-Sensitized Photodecomposition of Polydimethylsiloxane. *J. Chem. Phys.* **1965**, 43 (2), 343.
- (81) Vasilets, V. N.; Kovalchuk, A. V.; Ponomarev, A. N. Photooxidation of Siloxane Polymers under Vacuum Ultraviolet Irradiation. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1994**, 7 (1), 165–174.
- (82) Schnyder, B.; Lippert, T.; Kötz, R.; Wokaun, A.; Graubner, V.-M.; Nuyken, O. UV-Irradiation Induced Modification of PDMS Films Investigated by XPS and Spectroscopic Ellipsometry. *Surf. Sci.* **2003**, 532–535, 1067–1071.
- (83) Waddell, E. A.; Shreeves, S.; Carrell, H.; Perry, C.; Reid, B. A.; McKee, J. Surface Modification of Sylgard 184 Polydimethylsiloxane by 254nm Excimer Radiation and Characterization by Contact Angle Goniometry, Infrared Spectroscopy, Atomic Force and Scanning Electron Microscopy. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 254 (17), 5314–5318.
- (84) Grossman, E.; Gouzman, I. Space Environment Effects on Polymers in Low Earth Orbit. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2003**, 208 (1–4), 48–57.
- (85) Palsule, A. S.; Clarson, S. J.; Widenhouse, C. W. Gamma Irradiation of PDMS. *J. Inorg.*

- Organomet. Polym. Mater.* **2008**, 18 (2), 207–221.
- (86) Charlesby, A. Changes in Silicone Polymeric Fluids due to High-Energy Radiation. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1955**, 230 (1180), 120–135.
- (87) Charlesby, A. Radiation Protection in Irradiated Dimethylsiloxane Polymers. *Proc. Roy. Soc* **1963**, 273, 117–132.
- (88) Miller, A. A. Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. 1 I. Crosslinking and Gas Yields. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82 (14), 3519–3523.
- (89) Hill, D. J. .; Preston, C. M. .; Salisbury, D. J.; Whittaker, A. K. Molecular Weight Changes and Scission and Crosslinking in Poly(dimethyl Siloxane) on Gamma Radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, 62 (1), 11–17.
- (90) Dewhurst, H. A.; Pierre, L. E. St. Radiation Chemistry of Hexamethyldisiloxane, a Polydimethylsiloxane Model. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64 (8), 1063–1065.
- (91) Ormerod, M. G.; Charlesby, A. The Radiation Chemistry of Some Polysiloxanes: An Electron Spin Resonance Study. *Polymer (Guildf)*. **1963**, 4, 459–470.
- (92) Kuz'minskii, A. S.; Fedoseyeva, T. S.; Lebedev, Y. S.; Buchachenko, A. L.; Zhuravskaya, Y. V. Nature of the Free Radicals Formed in Irradiated Polydimethylsiloxane. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1964**, 6 (7), 1445–1450.
- (93) Menhofer, H.; Heusinger, H. Radical Formation in Polydimethylsiloxanes and Polydimethyldiphenylsiloxanes Studied by the ESR Spintrap Technique. *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part C. Radiat. Phys. Chem.* **1987**, 29 (4), 243–251.
- (94) Hill, D. J. T.; Preston, C. M. L.; Whittaker, A. K.; Hunt, S. M. The Radiation Chemistry of Poly(dimethyl-Siloxane). *Macromol. Symp.* **2000**, 156 (1), 95–102.
- (95) Jochem, H.; Rejsek-Riba, V.; Maerten, E.; Remaury, S.; Solé, S.; Sierra, G.; Baceiredo, A.; Guillaumon, O. Effects of 400 keV Electrons Flux on Two Space Grade Silicone Rubbers. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 141 (1), 189–194.
- (96) Stevenson, I.; David, L.; Gauthier, C.; Arambourg, L.; Davenas, J.; Vigier, G. Influence of SiO₂ Fillers on the Irradiation Ageing of Silicone Rubbers. *Polymer (Guildf)*. **2001**, 42 (22), 9287–9292.
- (97) Maxwell, R. S.; Chinn, S. C.; Alviso, C. T.; Harvey, C. A.; Giuliani, J. R.; Wilson, T. S.; Cohenour, R. Quantification of Radiation Induced Crosslinking in a Commercial, Toughened Silicone Rubber, TR55 by ¹H MQ-NMR. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, 94 (3), 456–464.
- (98) Maxwell, R. S.; Cohenour, R.; Sung, W.; Solyom, D.; Patel, M. The Effects of γ -Radiation on the Thermal, Mechanical, and Segmental Dynamics of a Silica Filled, Room Temperature Vulcanized Polysiloxane Rubber. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 80 (3), 443–450.
- (99) Miller, A. A. Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. 1 II. Effects of Additives. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83 (1), 31–36.
- (100) Pierre, L. E. St.; Dewhurst, H. A. The Effect of Oxygen on the Radiolysis of PDMS. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64 (8), 1060–1062.
- (101) Jenkins, R. γ -Irradiation of Siloxane Polymers in Air and Vacuum at Several Temperatures. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1966**, 4 (4), 771–781.
- (102) Chien, A.; Maxwell, R.; Chambers, D.; Balazs, B.; LeMay, J. Characterization of Radiation-

- Induced Aging in Silica-Reinforced Polysiloxane Composites. *Radiat. Phys. Chem.* **2000**, 59 (5–6), 493–500.
- (103) Zhang, L.; Wang, C.; He, S. Damage Effect of Space Proton Irradiation with the Low Energy of 50~200 keV on Methyl Silicone Rubber. *J. Mater. Sci. Technol.* **2004**, 20 (6), 751–754.
- (104) Zhang, L.; Xu, Z.; Wei, Q.; He, S. Effect of 200keV Proton Irradiation on the Properties of Methyl Silicone Rubber. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, 75 (2), 350–355.
- (105) Liu, H.; Hongbin, G.; Yang, D.; Abramov, V. V.; Wang, H. Effects of Space Environment Factors on Optical Materials. *J. Spacecr. Rockets* **2005**, 42 (6), 1066–1069.
- (106) Srour, J. R.; Hartmann, R. A.; Kitazaki, K. S. Permanent Damage Produced by Single Proton Interactions in Silicon Devices. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **1986**, 33 (6), 1597–1604.
- (107) Lodi, E. A.; Crowther, D. L. Some New Results from Low Energy Proton Irradiation of Silicon Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1963**, 2 (1), 3.
- (108) Szilasi, S. Z.; Kokavecz, J.; Huszank, R.; Rajta, I. Compaction of Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) due to Proton Beam Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257 (10), 4612–4615.
- (109) Huszank, R.; Szilasi, S. Z.; Szikra, D. Ion-Energy Dependency in Proton Irradiation Induced Chemical Processes of Poly (Dimethylsiloxane). *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 25884–25889.
- (110) Szilasi, S. Z.; Budai, J.; Pápa, Z.; Huszank, R.; Tóth, Z.; Rajta, I. Refractive Index Depth Profile and Its Relaxation in Polydimethylsiloxane (PDMS) due to Proton Irradiation. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 131 (1–2), 370–374.
- (111) Kleiman, J. I.; Iskanderova, Z. A.; Pérez, F. J.; Tennyson, R. C. Protective Coatings for LEO Environments in Spacecraft Applications. *Surf. Coatings Technol.* **1995**, 76–77 (PART 2), 827–834.
- (112) Xie, Y.; Gao, Y.; Qin, X.; Liu, H.; Yin, J. Preparation and Properties of Atomic Oxygen Protective Films Deposited on Kapton by Solvothermal and Sol-gel Methods. *Surf. Coatings Technol.* **2012**, 206 (21), 4384–4388.
- (113) Reddy, M. R.; Srinivasamurthy, N.; Agrawal, B. L. Atomic Oxygen Protective Coatings for Kapton Film: A Review. *Surf. Coatings Technol.* **1993**, 58 (1), 1–17.
- (114) Zhang, L.; Chen, R. TiO₂-Siloxane Thermal Control Coatings for Protection of Spacecraft Polymers. *Chinese J. Aeronaut.* **2004**, 17 (1), 53–59.
- (115) Ghosh, S. Thermal Properties of Glass-Ceramic Bonded Thermal Barrier Coating System. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2015**, 25 (2), 457–464.
- (116) Mascia, L.; Tang, T. Polyperfluoroether-Silica Hybrids. *Polymer (Guildf)*. **1998**, 39 (14), 3045–3057.
- (117) Yang, X.; Zhao-hui, C.; Feng, C. High-Temperature Protective Coatings for C/SiC Composites. *J. Asian Ceram. Soc.* **2014**, 2 (4), 305–309.
- (118) Yan, C.; Lifeng, W.; Jianyue, R. Multi-Functional SiC/Al Composites for Aerospace Applications. *Chinese J. Aeronaut.* **2008**, 21 (6), 578–584.
- (119) Patel, M.; Swain, A. C. Thermal Stability of Poly(m-Carborane-siloxane) Elastomers. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83 (3), 539–545.
- (120) Patel, M.; Swain, A. C.; Cunningham, J. L.; Maxwell, R. S.; Chinn, S. C. The Stability of Poly(m-Carborane-Siloxane) Elastomers Exposed to Heat and Gamma Radiation. *Polym.*

- Degrad. Stab.* **2006**, 91 (3), 548–554.
- (121) Izmailov, B. .; Kalinin, V. .; Zhdanov, A. .; Zakharkin, L. . Synthesis and Properties of Polyorganosiloxanes Containing 1,7-Bis-(Dimethylsilylmethyl)-M-Carborane Units. *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1983**, 25 (6), 1454–1460.
- (122) Guglielmi, M.; Festa, D.; Innocenzi, P. C.; Colombo, P.; Gobbin, M. Borosilicate Coatings on Mild Steel. *J. Non. Cryst. Solids* **1992**, 147–148, 474–477.
- (123) Wu, D. Y.; Meure, S.; Solomon, D. Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33 (5), 479–522.
- (124) Guo, Q.; Song, J.; Liu, L.; Zhang, B. Relationship between Oxidation Resistance and Structure of B₄C–SiC/C Composites with Self-Healing Properties. *Carbon N. Y.* **1999**, 37 (1), 33–40.
- (125) Ro, H. W.; Soles, C. L. Silsesquioxanes in Nanoscale Patterning Applications. *Mater. Today* **2011**, 14 (1–2), 20–33.
- (126) Rodošek, M.; Rauter, A.; Slemenik Perše, L.; Merl Kek, D.; Šurca Vuk, A. Vibrational and Corrosion Properties of Poly(dimethylsiloxane)-Based Protective Coatings for AA 2024 Modified with Nanosized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Corros. Sci.* **2014**, 85, 193–203.
- (127) Lei, X.-F.; Qiao, M.-T.; Tian, L.-D.; Yao, P.; Ma, Y.; Zhang, H.-P.; Zhang, Q.-Y. Improved Space Survivability of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polyimides Fabricated via Novel POSS-Diamine. *Corros. Sci.* **2015**, 90, 223–238.
- (128) Duo, S.; Chang, Y.; Liu, T.; Zhang, H. Atomic Oxygen Erosion Resistance of Polysiloxane/POSS Hybrid Coatings on Kapton. *Phys. Procedia* **2013**, 50 (October 2012), 337–342.
- (129) Dworak, D. P.; Soucek, M. D. Protective Space Coatings: A Ceramer Approach for Nanoscale Materials. *Prog. Org. Coatings* **2003**, 47 (3–4), 448–457.
- (130) Sailer, R. A.; Soucek, M. D. Oxidizing Alkyd Ceramers. *Prog. Org. Coatings* **1998**, 33 (1), 36–43.
- (131) Lin, J.-M.; Ma, C.-C. M. Thermal Degradation of Phenolic Resin/silica Hybrid Ceramers. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 69 (2), 229–235.
- (132) Tiwari, A.; Zhu, J.; Hihara, L. H. The Development of Low-Temperature Hardening Silicone Ceramer Coatings for the Corrosion Protection of Metals. *Surf. Coatings Technol.* **2008**, 202 (19), 4620–4635.
- (133) Osborne, J. H.; Blohowiak, K. Y.; Taylor, S. R.; Hunter, C.; Bierwagon, G.; Carlson, B.; Bernard, D.; Donley, M. S. Testing and Evaluation of Nonchromated Coating Systems for Aerospace Applications. *Prog. Org. Coatings* **2001**, 41 (4), 217–225.
- (134) Eichinger, E.; Osborne, J.; Van Cleave, T. Hexavalent Chromium Elimination: An Aerospace Industry Progress Report. *Met. Finish.* **1997**, 95 (3), 36–41.
- (135) Khobaib, M.; Reynolds, L. .; Donley, M. . A Comparative Evaluation of Corrosion Protection of Sol–gel Based Coatings Systems. *Surf. Coatings Technol.* **2001**, 140 (1), 16–23.
- (136) Joshua Du, Y.; Damron, M.; Tang, G.; Zheng, H.; Chu, C.-J.; Osborne, J. H. Inorganic/organic Hybrid Coatings for Aircraft Aluminum Alloy Substrates. *Prog. Org. Coatings* **2001**, 41 (4), 226–232.

- (137) Pippin, H. .; Woll, S. L. .; Blohowiak, K. .; Olli, L. .; Osborne, J. On-Orbit and Ground Testing of Space Environment Interactions with Materials. *Prog. Org. Coatings*. **2003**, 47 (3–4), 458–468.
- (138) Massiot, P.; Le Naour, H.; Lizon, C.; Rateau, G.; Grillon, G.; L’hullier, I.; Fritsch, P. Caractérisation Physico-Chimiques Des Poudres Inhalables D’oxydes Mixtes (U, Pu)O₂ Issues Des Procédés COCA et MIMAS; *Radioprotection*, **1997**; 32 (5), 617-624.
- (139) Pickett, J. E. Review and Kinetic Analysis of the Photodegradation of UV Absorbers. *Macromol. Symp.* **1997**, 115, 127–141.
- (140) Jia, H.; Wang, H.; Chen, W. The Combination Effect of Hindered Amine Light Stabilizers with UV Absorbers on the Radiation Resistance of Polypropylene. *Radiat. Phys. Chem.* **2007**, 76 (7), 1179–1188.
- (141) McCusker, M. A UVA/HALS Primer: Everything You’ve Ever Wanted to Know about Light Stabilizers—part II. *Met. Finish.* **1999**, 97 (6), 83–86.
- (142) Dobashi, Y.; Ohkatsu, Y. Dependence of Ultraviolet Absorbers’ Performance on Ultraviolet Wavelength. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (2), 436–447.
- (143) Dobashi, Y.; Kondou, J.; Ohkatsu, Y. Photo-Antioxidant Abilities of 2-Hydroxybenzoyl Compounds. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 89 (1), 140–144.
- (144) Kocher, C.; Weder, C.; Smith, P. “Latent” Ultraviolet Light Absorbers. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13 (1), 9–15.
- (145) Shaow B. Lin, Gary J. Marietti. UV resistant primer, No. 5,045,396, 1991.
- (146) Ching, T.-Y. UV Stabilizers Coating Compositions and Composite Structures Obtained Therefrom, No. 4,288,631, 2002.
- (147) Eckberg, R. P. Ultraviolet Light Curable Acrylic Functional Silicone Compositions, No. 4,348,454, 1982.
- (148) Hardy, W. B.; Brook, B.; Forster, W. S. 2,2’-Dihydroxy-4-Alkoxybenzophenones as Ultraviolet Light Absorbers for Resins, No. 2,976,259, 1961.
- (149) Basil, J. D.; Lin, C.-C.; Hunia, R. M. Silica-Free UV-Absorbing Abrasion Resistant Coatings, No.5,385,964, 1995.
- (150) Mahltig, B.; Böttcher, H.; Rauch, K.; Dieckmann, U.; Nitsche, R.; Fritz, T. Optimized UV Protecting Coatings by Combination of Organic and Inorganic UV Absorbers. *Thin Solid Films* **2005**, 485 (1–2), 108–114.
- (151) Klemchuk, P. P.; Gande, M. E. Stabilization Mechanisms of Hindered Amines. *Polym. Degrad. Stab.* **1988**, 22 (3), 241–274.
- (152) Kaci, M.; Hebal, G.; Touati, N.; Rabouhi, A.; Zaidi, L.; Djidjelli, H. Kinetic Study of Hindered Amine Light Stabilizer Photografting in Poly(propylene) Films under Natural Weathering and Accelerated UV Conditions: Effect of Additive Concentration. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289 (7), 681–687.
- (153) Falicki, S.; Gosciniak, D. J.; Cooke, J. M.; Carlsson, D. J. Secondary and Tertiary Piperidinyll Compounds as Stabilizers for γ -Irradiated Polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **1994**, 43 (1), 1–7.
- (154) Gugumus, F. Aspects of the Impact of Stabilizer Mass on Performance in Polymers: 3.

- Performance of HALS in Polyethylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 69 (1), 93–104.
- (155) Bortolus, P.; Dellonte, S.; Faucitano, A.; Gratani, F. Photostabilizing Mechanisms of Hindered-Amines Light Stabilizers: Interaction with Electronically Excited Aliphatic Carbonyls. *Macromolecules* **1986**, 19 (12), 2916–2922.
- (156) Gijnsman, P.; Hennekens, J.; Tummers, D. The Mechanism of Action of Hindered Amine Light Stabilizers. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, 39 (2), 225–233.
- (157) Chmela, S.; Carlsson, D. J.; Wiles, D. M. Photo-Stabilizing Efficiency of N-Substituted Hindered Amines in Polypropylene: Effects of Processing Conditions and Exposure to a Protonic Acid. *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, 26 (2), 185–195.
- (158) Step, E. N.; Turro, N. J.; Gande, M. E.; Klemchuk, P. P. Mechanism of Polymer Stabilization by Hindered-Amine Light Stabilizers (HALS). Model Investigations of the Interaction of Peroxy Radicals with HALS Amines and Amino Ethers. *Macromolecules* **1994**, 27 (9), 2529–2539.
- (159) Balabanovich, A. I.; Klimovtsova, I. A.; Prokopovich, V. P.; Prokopchuk, N. R. Thermal Stability and Thermal Decomposition Study of Hindered Amine Light Stabilizers. *Thermochim. Acta* **2007**, 459 (1–2), 1–8.
- (160) Zakrzewski, J.; Szymanowski, J. 2-Hydroxybenzophenone UV-Absorbers Containing 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine (HALS) Group — Benzoylation of Corresponding Phenol Derivatives. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, 67 (2), 279–283.
- (161) Butola, B. S.; Ph, D.; Joshi, M. Photostability of HDPE Filaments Stabilized with UV Absorbers (UVA) and Light Stabilizers (HALS). *J. Eng. Fibers Fabr.* **2013**, 8 (1), 61–68.
- (162) Susi, P. V. Middlesex, N. J. Stabilization of High Solids Coatings with Synergistic Combinations, No. 4,619,956, 1986.
- (163) Bojinov, V. B. Synthesis of Novel Bifunctional Hindered amine–UV Absorber Polymer Stabilizers. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91 (1), 128–135.
- (164) Bojinov, V. B.; Georgiev, N. I.; Marinova, N. V. Design and Synthesis of Highly Photostable Fluorescence Sensing 1,8-Naphthalimide-Based Dyes Containing S-Triazine UV Absorber and HALS Units. *Sensors Actuators B Chem.* **2010**, 148 (1), 6–16.
- (165) Lin, Q.; Angelopoulou, M.; Katnani, A. D.; Ratnam Sooriyakumamr. Silsesquioxane Polymers, Method of Synthesis, Photoresist Composition, and Multilayer Lithographic Method, No. 6,087,064, 2000.
- (166) Godnjavec, J.; Znoj, B.; Veronovski, N.; Venturini, P. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as Titanium Dioxide Surface Modifiers for Transparent Acrylic UV Blocking Hybrid Coating. *Prog. Org. Coatings* **2012**, 74 (4), 654–659.
- (167) Chiavari, C.; Balbo, A.; Bernardi, E.; Martini, C.; Zanotto, F.; Vassura, I.; Bignozzi, M. C.; Monticelli, C. Organosilane Coatings Applied on Bronze: Influence of UV Radiation and Thermal Cycles on the Protectiveness. *Prog. Org. Coatings* **2015**, 82, 91–100.
- (168) Kotlík, P.; Doubravová, K.; Horálek, J.; Kubáč, L.; Akrman, J. Acrylic Copolymer Coatings for Protection against UV Rays. *J. Cult. Herit.* **2014**, 15 (1), 44–48.
- (169) Atkinson, C.; Sansom, C. L.; Almond, H. J.; Shaw, C. P. Coatings for Concentrating Solar Systems – A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, 45, 113–122.
- (170) Lima, J. F. de; Martins, R. F.; Serra, O. A. Transparent UV-Absorbers Thin Films of Zinc

- Oxide: Ceria System Synthesized via Sol–gel Process. *Opt. Mater. (Amst)*. **2012**, 35 (1), 56–60.
- (171) Shimazaki, K.; Imaizumi, M.; Kibe, K. SiO₂ and Al₂O₃/SiO₂ Coatings for Increasing Emissivity of Cu(In, Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells for Space Applications. *Thin Solid Films* **2008**, 516 (8), 2218–2224.
- (172) Rashvand, M.; Ranjbar, Z.; Rastegar, S. Nano Zinc Oxide as a UV-Stabilizer for Aromatic Polyurethane Coatings. *Prog. Org. Coatings* **2011**, 71 (4), 362–368.
- (173) Sibin, K. P.; Swain, N.; Chowdhury, P.; Dey, A.; Sridhara, N.; Shashikala, H. D.; Sharma, A. K.; Barshilia, H. C. Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films Sputtered on Flexible FEP Substrate as Passive Thermal Control System for Space Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2016**, 145, 314–322.
- (174) Abu Samra, H.; Kumar, A.; Xia, J.; Staedler, T.; Jiang, X. Development of a New Generation of Amorphous Hard Coatings Based on the Si–B–C–N–O System for Applications in Extreme Conditions. *Surf. Coatings Technol.* **2013**, 223, 52–67.
- (175) Wagh, A. S.; Sayenko, S. Y.; Dovbnya, A. N.; Shkuropatenko, V. A.; Tarasov, R. V.; Rybka, A. V.; Zakharchenko, A. A. Durability and Shielding Performance of Borated Ceramicrete Coatings in Beta and Gamma Radiation Fields. *J. Nucl. Mater.* **2015**, 462, 165–172.
- (176) Lavelle, C. M.; Deacon, R. M.; Hussey, D. S.; Coplan, M.; Clark, C. W. Characterization of Boron Coated Vitreous Carbon Foam for Neutron Detection. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2013**, 729, 346–355.
- (177) Parashar, G.; Srivastava, D.; Kumar, P. Ethyl Silicate Binders for High Performance Coatings. *Prog. Org. Coatings* **2001**, 42 (1–2), 1–14.
- (178) Griscom, D. L. Trapped-Electron Centers in Pure and Doped Glassy Silica: A Review and Synthesis. *J. Non. Cryst. Solids* **2011**, 357 (8–9), 1945–1962.
- (179) Bouzidi, A.; Omri, K.; El Mir, L.; Guermazi, H. Preparation, Structural and Optical Investigations of ITO Nanopowder and ITO/epoxy Nanocomposites. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, 39, 536–543.
- (180) Kumar, M. M. D.; Kim, H.; Park, Y. C.; Kim, J. Enhanced Optical and Electrical Properties of Ni Inserted ITO/Ni/AZO Tri-Layer Structure for Photoelectric Applications. *Mater. Sci. Eng. B* **2015**, 195, 84–89.
- (181) Yang, P.; Yang, M.; Zou, S.; Xie, J.; Yang, W. Positive and Negative TiO₂ Micropatterns on Organic Polymer Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (1), 1541–1552.
- (182) Toledano, M.; Yamauti, M.; Ruiz-Requena, M. E.; Osorio, R. A ZnO-Doped Adhesive Reduced Collagen Degradation Favouring Dentine Remineralization. *J. Dent.* **2012**, 40, 756–765.
- (183) Zhang, S.; Lu, G. The Optical Properties of the ZnO Nano-Rod Arrays on the ITO Substrate. *Mater. Lett.* **2015**, 155, 65–67.
- (184) Li, Z.; Nambiar, S.; Zheng, W.; Yeow, J. T. W. PDMS/single-Walled Carbon Nanotube Composite for Proton Radiation Shielding in Space Applications. *Mater. Lett.* **2013**, 108, 79–83.
- (185) Pulikkathara, M. X.; Shofner, M. L.; Wilkins, R. T.; Vera, J. G.; Barrera, E. V.; Rodriguez-Macias, F. J.; Vaidyanathan, R. K.; Green, C. E.; Condon, C. G. Fluorinated Single Wall Nanotube/Polyethylene Composites for Multifunctional Radiation Protection. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2003**, 740.

- (186) Mcguire, G. E. Spectroscopic Study of Poly (Dimethylsiloxane) ZnO Nanocomposites Exposed to Proton Irradiation. *Macromol. Symp.* **2014**, 339, 91–99.

Chapitre II : Préambule - Description de la résine MAPSIL QS1123, des méthodes expérimentales utilisées pour simuler les composantes de l'orbite géostationnaire, et du cahier des charges

I. Résumé.....	86
II. Introduction sur la résine MAPSIL QS1123.....	86
III. Montage expérimental d'irradiation	90
III.I. Irradiation UV.....	90
III.I.1. Méthode expérimentale.....	90
III.I.2. Estimation du gain de stabilité optique par spectroscopie UV-Vis-PIR.....	92
III.II. Irradiation Protons.....	94
III.II.1. Méthode expérimentale	94
III.II.2. Estimation du gain en stabilité optique par spectroscopie UV-Vis-PIR in-situ	96
IV. Cahier des charges.....	97
V. Conclusion.....	97

I. Résumé

Dans ce chapitre, les propriétés avant et après réticulation de la résine silicone commerciale MAPSIL[®] QS1123 utilisée lors de ces travaux de thèse sont décrites. L'étude des propriétés de la résine référence nous a permis d'établir un cahier des charges que l'on conservera tout au long de cette étude. Les expériences de vieillissement et les méthodes de calculs utilisées pour estimer le gain en stabilité optique au cours d'une irradiation UV solaire ou protons sont également décrites.

II. Introduction sur la résine MAPSIL QS1123

La résine MAPSIL[®] QS1123 avant réticulation se présente sous la forme d'un mélange bi-composant, à savoir le durcisseur et la base MAPSIL[®] QS1123 contenant le catalyseur de Karstedt. Une autre base sans catalyseur nous a également été fournie pour nous permettre de travailler sur le système catalytique. La base ainsi que le durcisseur ont été étudiés par différentes analyses telles que l'infrarouge (IR), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et la chromatographie gazeuse couplée spectrométrie de masse (GC-MS), afin d'identifier la composition de chacun.

Les analyses IR ont confirmé la présence de fonctions caractéristiques de polysiloxanes dans la base et le durcisseur. La base contient des polysiloxanes linéaires terminés par des fonctions vinyles et le durcisseur possède quant à lui des polysiloxanes linéaires terminés par des fonctions vinyles et hydrogénosilanes caractérisés par des signaux à 2960 (C-H, vinyle) et 2153 cm^{-1} (Si-H) respectivement. De plus, les groupements latéraux sur la chaîne macromoléculaire sont des méthyles caractérisés par des signaux à 1415 (Si-CH₃, δ asymétrique) et 1260 cm^{-1} (Si-CH₃, δ symétrique). Les polysiloxanes utilisés ici sont communément des polydiméthylsiloxanes (PDMS). La masse molaire des chaînes polymères a été déterminée par SEC, calibrée avec des standards polysiloxanes, entre 20000 et 30000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une dispersité de 1,4 pour les PDMS fonctionnalisés vinyles et 2500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une dispersité de 1,01 pour les PDMS fonctionnalisés hydrogénosilane. Les analyses GC-MS ont permis d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités dans la base et dans le durcisseur MAPSIL[®] QS1123 (Figure II-1a et b). Les analyses GC-MS de la base sans catalyseur ne sont pas présentées car les résultats obtenus sont similaires à la base MAPSIL[®] QS1123 contenant le

catalyseur de Karstedt. Les différentes fonctions retrouvées dans la base et le durcisseur sont résumées dans le Tableau II-1 relatif à la Figure II-1.

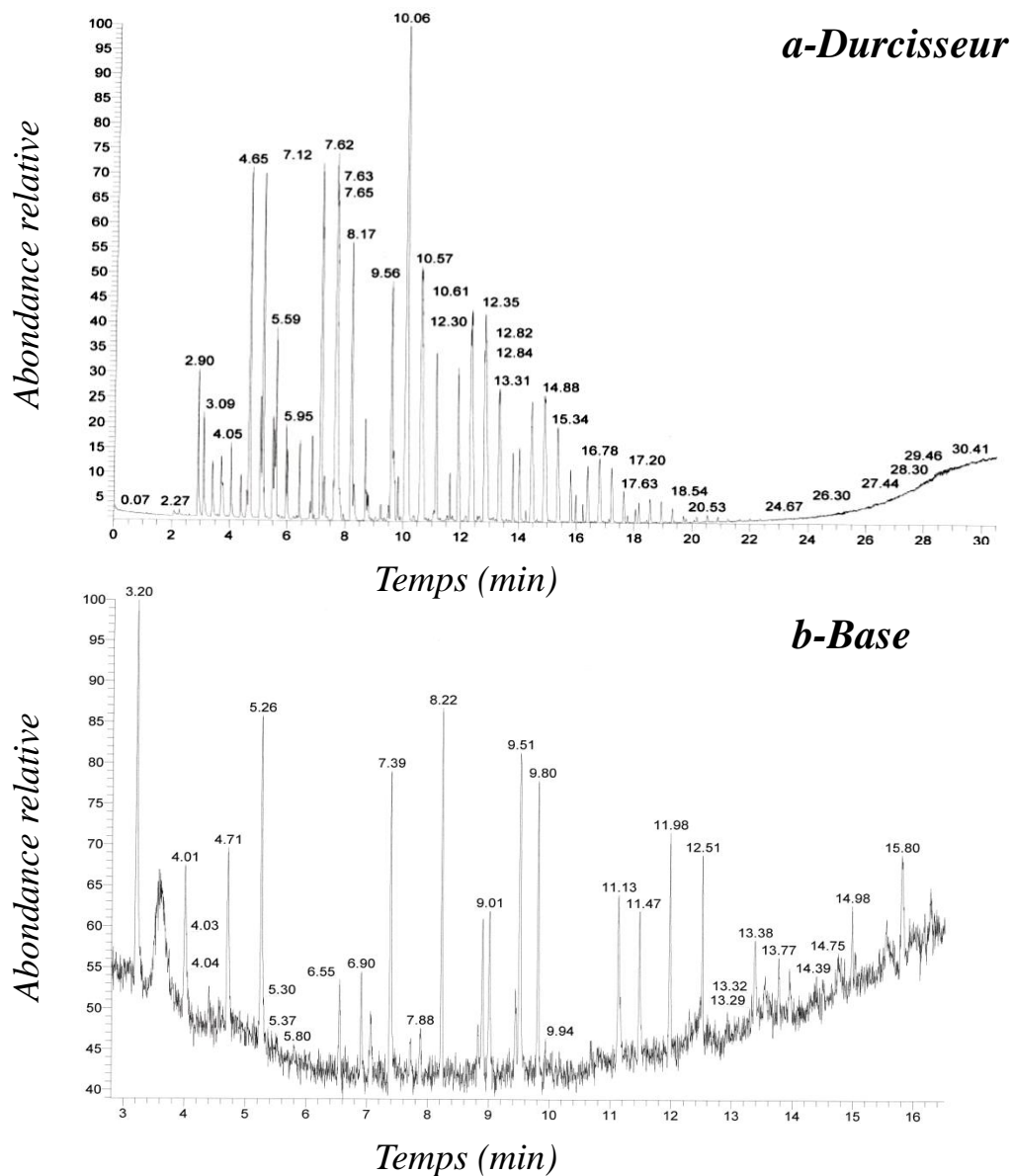


Figure II-1. Analyses GC-MS en mode espace de tête par ionisation électronique du durcisseur (a) et de la base MAPSIL® QS1123 (b)

Les fonctions présentant une probabilité de présence importante et pouvant correspondre aux monomères ou additifs utilisés dans la résine commerciale ont été indiquées dans le Tableau II-1. Certains pics présentant une abondance relative importante et un temps de rétention élevé n'ont pas été indiqués dans le Tableau II-1 car les tables ne permettaient pas leur identification ou ils avaient été déjà attribués. Les analyses effectuées sur les produits commerciaux nous ont permis de déterminer la nature des fonctions présentes dans la base et

Chapitre II : Préambule - Description de la résine MAPSIL QS1123, des méthodes expérimentales utilisées pour simuler les composantes de l'orbite géostationnaire, et du cahier des charges

le durcisseur MAPSIL[®] QS1123. Les espèces cycliques identifiées D₃, D₄ et D₅ sont des résidus de synthèse. De plus, les nombreuses chaînes d'oligomères présentes dans le durcisseur permettent d'ajuster la viscosité de ce dernier afin de faciliter la mise en forme.

Tableau II-1. Résultats obtenus après l'analyse des spectres CG-MS de la base et du durcisseur

<i>Durcisseur MAPSIL[®] QS1123</i>		
Temps de rétention (min)	Rapport m/z correspondant	Fonction identifiée
3,08 - 3,12	221	Trisiloxane
4,37 - 4,40	281	Cyclotetrasiloxane, D ₄
4,65 - 4,71	267	Tétrasiloxane
6,56	73	Solvant résiduel, Ethylbenzène ou o- Xylène
6,84 - 6,86	355	Cyclopentasiloxane, D ₅
7,61 - 7,72	341	Pentasiloxane
10,57 - 10,67	415	Hexasiloxane
11,11 - 11,15	429	Heptasiloxane
15,78 - 15,81	563	Octasiloxane
<i>Base MAPSIL[®] QS1123</i>		
Temps de rétention (min)	Rapport m/z correspondant	Fonction identifiée
4,69 - 7,73	75	Silanol
9,49 - 9,85	207	Cyclotrisiloxane, D ₃

Chapitre II : Préambule - Description de la résine MAPSIL QS1123, des méthodes expérimentales utilisées pour simuler les composantes de l'orbite géostationnaire, et du cahier des charges

Les conditions de réticulation recommandées par MAP pour l'obtention d'un matériau entièrement réticulé sont de 15 h à 70°C. Des analyses après réticulation ont été réalisées sur le PDMS de référence afin de déterminer les propriétés du matériau avant vieillissement comme les propriétés thermo-mécaniques, thermiques et optiques. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-2. Ces analyses réalisées avant et après réticulation donnent un aperçu plus précis des propriétés du PDMS de référence et de proposer des solutions adéquates à l'environnement GEO.

Tableau II-2. Ensemble des mesures réalisées sur le PDMS de référence

Analyses réalisées	Propriétés étudiées	Valeurs mesurées
DSC	Température optimale de réticulation	$T_{\text{réticulation}} = 80^{\circ}\text{C}$
Taux de gonflement	Densité du réseau	$q(25^{\circ}\text{C}) = 2,05$
ATG	Température à 5 % de perte de masse ($Td_{5\%}$) et maximale de dégradation (Td_{max})	$Td_{5\%} = 360^{\circ}\text{C}$; $Td_{\text{max}} = 405^{\circ}\text{C}$
DMA	Module élastique (E')	$E'(25^{\circ}\text{C}) = 1 \text{ MPa}$
Spectroscopie UV-Vis-PIR	Transmittance initiale et coefficient d'absorptivité solaire (α_s)	Transmittance > 90 % sur la gamme 250 - 1000 nm $\alpha_s = 0,14$ mesuré sur la gamme 250 - 2500 nm
Spectroscopie IR	Bandes d'absorption caractéristiques	2970 - 2900 cm^{-1} ($\nu_{\text{s/as}} \text{C-H}(\text{CH}_3)$); 1415 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$); 1260 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}} \text{Si-CH}_3$); 1090 - 1020 cm^{-1} ($\nu_{\text{s/as}} \text{Si-O-Si}$); 860 cm^{-1} ($\gamma_{\text{r as}} \text{CH}_3$); 800 - 780 cm^{-1} ($\gamma_{\text{r as}} \text{Si-CH}_3$ et $\nu_{\text{as}} \text{Si-C}$); 700 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}} \text{Si-C}$) et 615 cm^{-1} ($\gamma_{\text{rs}} \text{Si-CH}_3$)

L'ensemble des techniques d'analyses qui ont permis de déterminer les propriétés du PDMS de référence est détaillé dans le Chapitre VI propre aux méthodes de caractérisation.

III. Montage expérimental d'irradiation

Les irradiations effectuées au cours de ces travaux de thèse ont été réalisées au département de l'environnement spatial (DESP) de l'ONERA qui dispose des moyens nécessaires pour reproduire les composantes de l'environnement spatial.

III.1. Irradiation UV

III.1.1. Méthode expérimentale

Le moyen UV-Mat (Figure II-2) a été utilisé lors des premières campagnes d'irradiation UV solaire, associé à un simulateur UV permettant ainsi la réalisation des irradiations ultraviolettes sous vide (10^{-4} Pa). Le simulateur utilisé est un simulateur solaire ORIEL avec une source à arc court Xénon (non ozone free) d'une puissance maximale de 1000 W.



Figure II-2. Enceinte UV-Mat

La Figure II-3 représente une vue du porte-échantillon utilisé lors des séances d'irradiation UV. Les échantillons sont maintenus au contact du porte-échantillon au moyen de réglettes métalliques placées sur leur face avant.

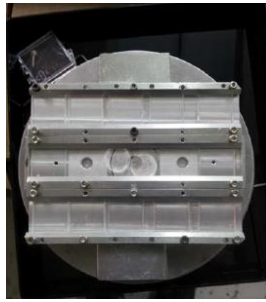


Figure II-3. Porte-échantillon utilisé pouvant contenir 15 échantillons

Afin de limiter les problèmes d'échauffement rencontrés au cours des irradiations, un nouveau porte-échantillon (Figure II-4) a été mis au point. Ce dernier est accompagné d'un système de refroidissement ainsi que de thermocouples permettant de suivre avec précision l'évolution de la température au cours de l'irradiation.

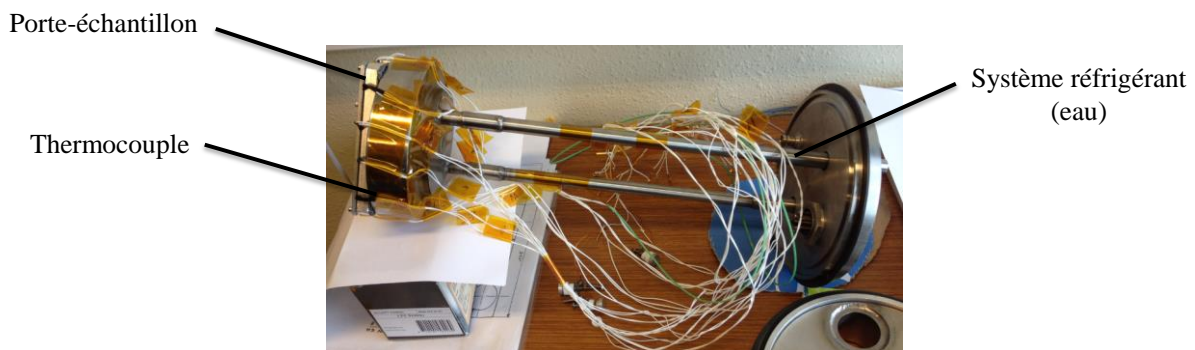


Figure II-4. Porte-échantillon mis au point pour les campagnes d'irradiation UV

Avant irradiation, le spectre délivré par le simulateur UV ORIEL est mesuré à l'aide d'un spectro-radiomètre sur la gamme spectrale 200 - 400 nm puis comparé avec le spectre du soleil normé ASTM-E490 (Figure II-5). Le faisceau UV, issu du simulateur se propage dans l'air avant de pénétrer dans la chambre à vide d'irradiation UV-Mat au travers d'un hublot en quartz et de frapper le porte échantillon sous une incidence normale. La valeur du facteur d'accélération du simulateur solaire ORIEL est ensuite déterminée sur la gamme de longueurs d'ondes de 200 à 400 nm. La somme des valeurs d'irradiance solaire (I_s) a été déterminée de 10 nm en 10 nm sur la gamme spectrale 200 - 400 nm puis pondérée par la somme équivalente obtenue dans les mêmes conditions pour le spectre solaire normé ASTM-E490. Le facteur d'accélération est alors estimé comme la valeur moyenne des valeurs précédentes obtenues, car celui-ci varie sur toute la gamme de longueurs d'ondes et notamment sur les très courtes longueurs d'onde. Les irradiations lors de ces travaux ont été effectuées avec des

facteurs d'accélération UV compris entre 1,0 et 1,5 dépendant principalement du vieillissement de la source à arc court Xénon utilisée dans le simulateur au cours du temps et de la puissance d'utilisation de l'appareil.

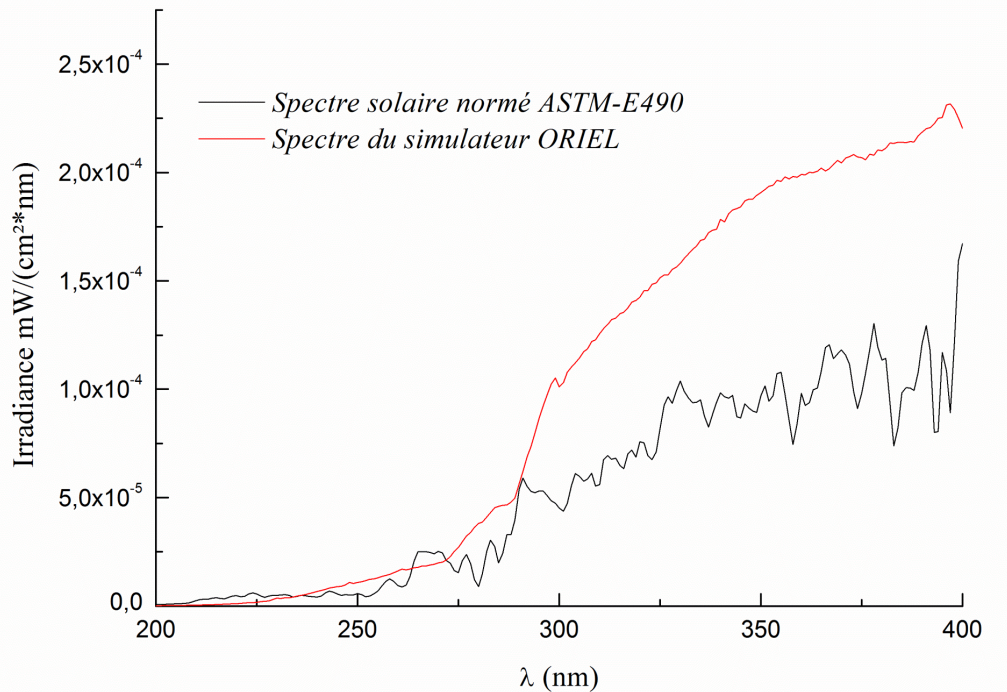


Figure II-5. Spectre solaire du simulateur ORIEL (900 W) comparé au spectre solaire normé ASTM-E490

III.1.2. Estimation du gain de stabilité optique par spectroscopie UV-Vis-PIR

Des analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR ont été réalisées avant et après vieillissement UV. Pour ces mesures, des films PDMS d'environ 100 μm d'épaisseur ont été préparés et l'évolution de la transmittance sur deux gammes de longueurs d'ondes, à savoir 250 à 1000 nm et 250 à 400 nm a été étudiée. L'évolution de la transmission suite à l'irradiation permet d'estimer la résistance aux vieillissements UV. Les PDMS développés doivent présenter une transmittance initiale élevée (> 90%) pour permettre aux cellules solaires d'absorber la dose de rayonnement UV la plus importante lors d'une mission en orbite GEO. L'évolution de la valeur de transmittance entre 250 nm et 400 nm a été utilisée pour estimer la dégradation des matériaux développés car cette gamme spectrale concentre 90 % de la dose de rayonnements UV émis par le soleil qui entraîne la majeure partie des dégradations sur les polymères.

Chapitre II : Préambule - Description de la résine MAPSIL QS1123, des méthodes expérimentales utilisées pour simuler les composantes de l'orbite géostationnaire, et du cahier des charges

Afin d'estimer la dégradation des matériaux sur différentes gammes de longueurs d'onde, les formules suivantes caractéristiques de la transmittance solaire ont été utilisées :

$$\begin{array}{ccc} \text{a)} & \text{b)} & \text{c)} \\ T_s = \frac{\int_{250}^{1000} T_s(\lambda).I_s(\lambda).d\lambda}{\int_{250}^{1000} I_s(\lambda).d\lambda} & T_i = \frac{\int_{250}^{1000} T_i(\lambda).I_s(\lambda).d\lambda}{\int_{250}^{1000} I_s(\lambda).d\lambda} & T_f = \frac{\int_{250}^{1000} T_f(\lambda).I_s(\lambda).d\lambda}{\int_{250}^{1000} I_s(\lambda).d\lambda} \quad (\text{Eq. 1}) \end{array}$$

Avec T_s la transmittance spectrale moyenne de l'échantillon, I_s l'irradiance spectrale issue du soleil en $\text{W}.\mu\text{m}^{-1}.\text{m}^{-2}$, T_i la transmittance spectrale moyenne avant irradiation et T_f la transmittance spectrale moyenne après irradiation.

ΔT_s est le degré de dégradation sur chaque gamme de longueurs d'onde étudiée en % :

$$\Delta T_s (\%) = T_i - T_f \quad (\text{Eq. 2})$$

et Δg le gain en stabilité optique en % :

$$\Delta g (\%) = \Delta T_s \text{PDMS}_{\text{ref}} - \Delta T_s \text{PDMS}_{\text{développé}} \quad (\text{Eq. 3})$$

Pour calculer plus précisément la stabilité optique des matériaux, les équations 1 ont été utilisées sur deux gammes de longueurs d'onde à savoir de 250 à 1000 nm et de 250 à 400 nm. Cette équation permet d'obtenir la transmittance moyenne des matériaux sur la gamme de longueurs d'onde sélectionnée permettant ainsi de comparer les matériaux à la référence. La transmittance moyenne initiale (T_i) avant irradiation (Eq.1-b) ainsi que la transmittance moyenne finale (T_f) après irradiation (Eq.1-c) ont été calculées pour tous les films développés. L'équation 2 a ensuite permis d'estimer le niveau de dégradation en fonction de la gamme de longueurs d'onde étudiée, c'est à dire la différence de transmittance entre les matériaux vierge et irradié. Enfin, le gain en stabilité aux UV (Δg) a été estimé, pour chaque système étudié à partir de l'équation 3, par comparaison avec le niveau de dégradation avec du PDMS de référence vieilli lors de la même session d'irradiation.

III.II. Irradiation Protons

III.II.1. Méthode expérimentale

Les vieillissements géostationnaires standards (spécificité CNES) réalisés au DESP se découpent en 3 parties : une exposition aux rayonnements UV, puis la simulation du profil de dose induite par les particules ionisantes, d'une part reproduite grâce à des électrons de 400 keV (dose de volume) et d'autre part grâce à des protons de 240 et 45 keV (dose de surface).

Lors de cette thèse, les polydiméthylsiloxanes ont été exposées dans l'enceinte SEMIRAMIS à une irradiation proton d'énergie 240 keV (Figure II-6). Cette enceinte permet de travailler avec un vide secondaire de 10^{-4} à 10^{-5} Pa. Elle est connectée à un accélérateur de particules de type Van de Graff (45 keV à 2 MeV) générant les protons à l'énergie désirée. Les protons sont produits à partir d'une source plasma d'hydrogène et séparés des autres charges par un analyseur de masse magnétique après accélération. Un tube prolongateur permet d'acheminer le faisceau de protons jusqu'à l'enceinte SEMIRAMIS. L'utilisation de cette enceinte permet la réalisation de mesures de spectroscopie en UV-Vis-PIR *in-situ*, sans rompre le vide et ainsi s'affranchir des phénomènes de recombinaison avec l'oxygène présent dans l'atmosphère (Figure II-6).



Figure II-6. Enceinte SEMIRAMIS connectée aux accélérateurs de protons et d'électrons

D'après la Figure II-7, l'utilisation de protons 240 keV permet d'atteindre une profondeur d'irradiation de 10 μm dans un PDMS possédant une densité de 1,2. Les protons 45 keV quant à eux n'entraînent qu'une dégradation de surface (1 μm) insuffisante pour entraîner des dégradations majeures au sein de la matrice PDMS. Afin de mettre en évidence des dégradations significatives permettant des analyses plus aisées, les échantillons ont été

exposés à une dose de surface de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Le flux utilisé durant nos campagnes a été de $1,25 \cdot 10^{11} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Les doses représentées dans la Figure II-7 correspondent à la simulation d'un an en orbite GEO pour les rayonnements ionisants d'énergies différentes. Dans notre cas, l'utilisation de protons 240 keV avec une dose de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ correspond à la simulation de 10 ans de vol en orbite GEO pour des protons de cette énergie.

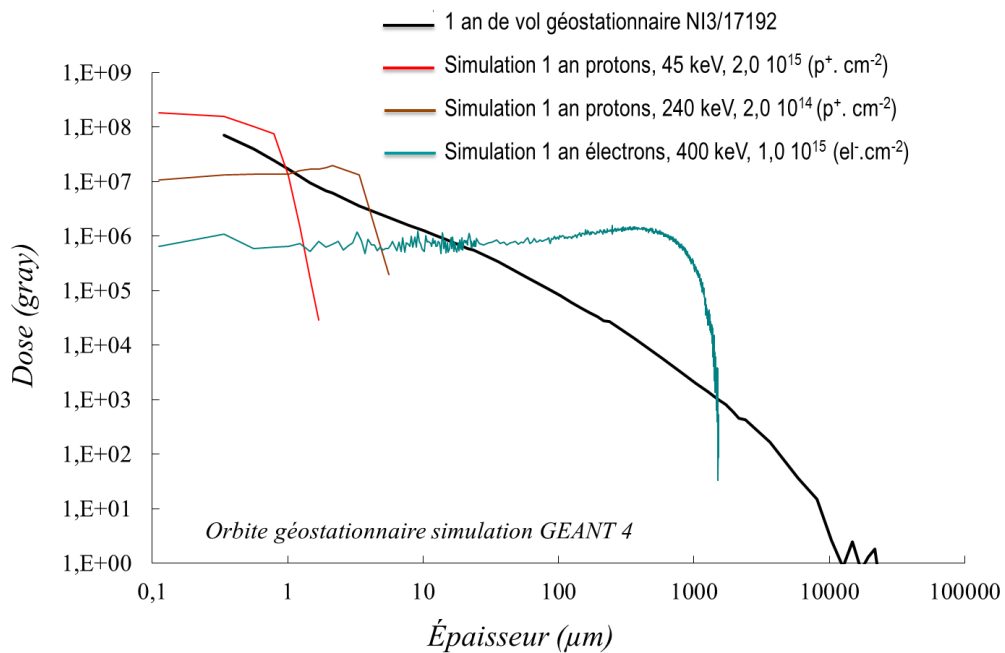


Figure II-7. Simulation des particules au sol par rapport au profil de doses des particules calculées par GEANT 4 pour un an d'orbite GEO et pour un PDMS de densité 1,2

Deux campagnes d'irradiations ont été réalisées où dans chacune d'entre elles 23 échantillons ont pu être testés (Figure II-8).

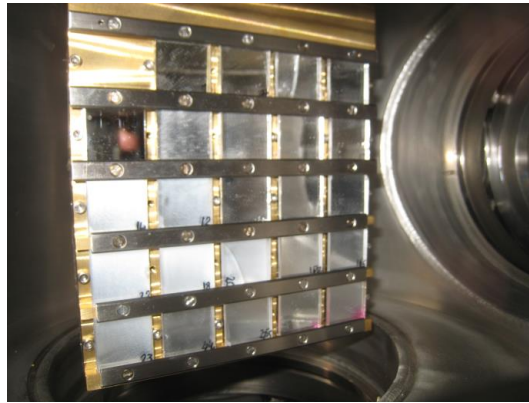


Figure II-8. Porte-échantillon utilisé pouvant contenir jusqu'à 23 échantillons

III.II.2. Estimation du gain en stabilité optique par spectroscopie UV-Vis-PIR in-situ

Le suivi des performances optiques lors des irradiations protons a permis de réaliser des mesures de transmittance *in-situ* au cours de l'irradiation. En utilisant la même méthode que précédemment, nous avons mesuré les transmittances initiales et finales de chaque matériau afin d'estimer le gain en stabilité optique (Δg). Les mesures de la réflexion solaire (R_s) réalisées *in-situ* nous ont permis d'accéder au coefficient d'absorptivité solaire (α_s). En effet, la réflectance solaire est l'intégrale de la réflectance spectrale (R_λ) pondérée par le spectre d'émission du soleil hors atmosphère (I_λ) sur la gamme spectrale 250 - 2500 nm et suit l'expression ci-dessous (Eq.4) :

$$R_s = \frac{\int_{250}^{2500} R(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Eq. 4})$$

L'absorptivité solaire (α_s) correspond à la quantité d'énergie solaire absorbée par un revêtement lors de l'irradiation et sur l'évolution d' α_s dépend de la capacité du matériau à réfléchir les rayonnements. Dans notre cas, les échantillons transparents sont déposés sur des supports réfléchissants. On peut alors considérer que la transmission est nulle, et les valeurs d'absorptivité solaire (α_s) sont ensuite obtenues en considérant l'équation suivante (Eq.5) :

$$\alpha_s = 1 - (R_s + T_s)$$

si T_s est considérée comme nulle alors $\alpha_s = 1 - R_s$ (Eq. 5)

Le système de mesure *in-situ* est composé d'un spectrophotomètre relié à une sphère intégrante capable d'effectuer les mesures sous vide. La réflexion solaire est ainsi mesurée sur toute la gamme de longueurs d'onde sans remise à l'air.

IV. Cahier des charges

Pour cette thèse, les objectifs sont de proposer des solutions permettant d'améliorer la stabilité thermique initiale mais également de limiter l'altération des propriétés optiques au cours des différents vieillissements. Les solutions proposées doivent respecter le cahier des charges qui nous a été donné au début des travaux de thèse.

Le procédé de réticulation, comme il a été mentionné précédemment et permettant d'obtenir les polydiméthylsiloxanes à partir de la base MAPSIL[®] QS1123 et du durcisseur MAPSIL[®] QS1123, est de 15 h à 70°C. Les solutions proposées ne doivent pas entraîner de modifications des conditions de réticulation, c'est pourquoi des analyses DSC et DMA ont été effectuées sur chaque matériau proposé afin de vérifier l'efficacité du procédé de réticulation. De plus, la transparence initiale du matériau étant un critère fondamental pour les applications recherchées, les polydiméthylsiloxanes développées doivent obligatoirement présenter des propriétés optiques similaires au PDMS de référence avant irradiation. Les composants fournis par MAP sont spécialement qualifiés pour des applications spatiales, des tests de dégazage et des cycles thermiques ont été validés. Il est donc important que les matériaux développés présentent une stabilité thermique similaire voire supérieure au système de référence.

Ces critères (conditions de réticulation, transparence initiale et tenue thermique) ont été pris en compte lors de ces travaux de thèse afin de proposer les solutions les plus adéquates pour de futures applications industrielles.

V. Conclusion

L'étude initiale de la résine MAPSIL[®] QS1123 et de ses composants a permis de mettre en évidence les propriétés thermo-mécaniques, thermiques et optiques de notre système référence. Ces analyses permettent de fixer le point de départ de ces travaux.

Chapitre III : Étude de la stabilité thermique et de l'évolution des propriétés optiques des PDMS sous irradiation UV par l'addition d'additifs anti-UV

I. Résumé.....	100
II. Étude de la stabilité thermique et optique des PDMS sous irradiation UV en environnement géostationnaire par l'ajout de d'additifs anti-UV (HALS-UVA-Carbazole)	101
II.I. Introduction.....	101
II.II. Résultats et discussions	103
II.II.1. "HALS" comme additifs anti-UV.....	105
II.II.2. UVA & Carbazole comme additifs anti-UV.....	109
II.III. Conclusions	111
III. Étude de la stabilité thermique et optique des PDMS sous irradiation UV en environnement géostationnaire par l'ajout de nanocristaux de cellulose	112
III.I. Introduction	112
III.II. Résultats et discussion.....	114
III.II.1. Synthèses et caractérisations des NCC fonctionnalisés.....	114
III.II.2. Incorporation des NCC dans la matrice PDMS	121
III.II.2.a Influence des NCC sur les propriétés mécaniques du PDMS	121
III.II.2.b Influence des NCC sur la stabilité thermique du PDMS.....	123
III.II.2.c Évolution des propriétés optiques après vieillissement UV	126
III.III. Conclusions.....	131

I. Résumé

Les études concernant l'irradiation de polydiméthylsiloxanes aux rayonnements UV solaires rencontrées en orbite GEO ont généralement été réalisées sous air à pression atmosphérique pour des gammes de longueurs d'onde supérieures à 300 nm ou spécifiques au domaine ultraviolet (200 - 400 nm). Très peu d'études prenant en compte les paramètres spécifiques de l'environnement géostationnaire ont été mentionnées dans la bibliographie, comme l'absence de dioxygène ou encore un spectre d'irradiation en UV continu dès les faibles longueurs d'onde (distribution d'énergie). L'objectif de ce chapitre est d'étudier la stabilité optique des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations UV solaires en atmosphère inerte sur une gamme de longueurs d'onde allant du domaine ultraviolet au visible proche infrarouge (250 - 1000 nm) par addition de différents additifs. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la stabilisation des polydiméthylsiloxanes par l'ajout d'additifs anti-UV tels que les absorbeurs anti-UV (UVA), les «hindered light amine stabilizers» (HALS) et des additifs de la famille des carbazoles. Dans un second temps, la stabilisation des polydiméthylsiloxanes aux irradiations UV par l'ajout de nanocristaux de cellulose a été étudiée.

Les interactions chimiques bénéfiques avec 0,5 % massique de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yl) décanedioate (HALS 1) permettent d'améliorer légèrement la température maximale de dégradation (Td_{max}) passant de 405°C à 430°C ainsi que la stabilité aux UV (jusqu'à 2,6 %). L'utilisation du 3,6-dibromo-9H-carbazole a, quant à lui, révélé l'efficacité d'une structure aromatique halogénée sur la stabilité thermique d'un PDMS avec une Td_{max} passant de 405°C à 570°C.

La stabilité thermique des matériaux a considérablement été améliorée avec l'ajout de nanocristaux de cellulose (NCC) même lorsque la surface de ces derniers n'a pas été modifiée. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'ajout de NCC silylés (MTMS) et cinnamates facilement dispersables dans la matrice PDMS. La stabilité thermique (Td_{max}) des PDMS a été augmentée de 105°C avec seulement 0,5 % massique de NCC et de 140°C lors de l'utilisation de 4 % massique. Nous avons également montré qu'il est possible d'améliorer la stabilité optique des polydiméthylsiloxanes en utilisant des NCC halogénés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'emploi de seulement 1 % massique de nanocristaux chlorés qui ont permis l'amélioration de la stabilité aux UV de 6,9 % dans la gamme de longueurs d'onde 250 - 400 nm.

II. Étude de la stabilité thermique et optique des PDMS sous irradiation UV en environnement géostationnaire par l'ajout de d'additifs anti-UV (HALS-UVA-Carbazole)

II.1. Introduction

Les dégradations des PDMS soumis à des conditions géostationnaires ont été décrites par de nombreux groupes de recherche [1][2][3][4][5]. Leurs dégradations sous irradiation UV dépendent de la gamme de longueurs d'onde UV utilisée et/ou de la présence de dioxygène. Les liaisons présentes au sein des PDMS (Si-H, Si-C, Si-O et C-H) sous irradiation UV sont clivées de façon homolytique formant ainsi des radicaux libres. Ces radicaux, hautement réactifs, peuvent ensuite subir diverses réactions secondaires non contrôlées telles que la recombinaison, la dismutation ou encore l'abstraction d'hydrogène entraînant ainsi la dégradation et/ou réticulation du matériau. Il a également été démontré que l'absorption de photons par des liaisons insaturées formées *in-situ* conduisent à des réactions photo-chimiques entraînant la dégradation de la résine silicone *via* des réarrangements inter- et/ou intra-moléculaires [6][7]. Par conséquent, l'amélioration de la stabilité aux UV peut être envisagée en limitant la formation de radicaux libres hautement réactifs. Il existe principalement deux stratégies visant à limiter la dégradation des matériaux vis-à-vis des rayonnements UV solaires à savoir l'utilisation d'additifs anti-UV ou de surcouches de protection. Au cours des dernières années, plusieurs méthodes ont été étudiées pour limiter les dégâts causés par une irradiation UV à savoir l'utilisation d'additifs inorganiques tels que des silsesquioxanes [8][9] ou des copolymères organiques (acrylique) [10]. Pour protéger les films PDMS, certains chercheurs ont également envisagé le dépôt de ZnO ou de ZnO dopé sous la forme de couches multiples, afin d'obtenir un matériau bloquant les rayonnements UV [11][12]. De plus, il est également nécessaire d'améliorer la stabilité thermique des PDMS si l'on veut envisager l'utilisation de ce polymère comme revêtement de protection [13]. Cette stabilité thermique peut être améliorée par l'incorporation de nanoparticules de silice ou encore par l'utilisation de résines MQ, dans la formulation à base de silicone [14][15]. Cependant, des taux de charge importants sont requis (5 à 25 % massique) pour obtenir des effets significatifs sur les propriétés thermiques des PDMS pouvant entraîner une chute de la transmittance initiale [15]. Des structures d'additifs ont été décrites dans la bibliographie comme stabilisants UV, à savoir les «Hindered Amine Light Stabilizers» (HALS) [16], les absorbeurs UV (UVA) [17]

ainsi que les carbazoles [18]. Les HALS sont des dérivés de la 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine et généralement utilisés de façon efficace dans la stabilisation de divers polymères comme le polyéthylène. Le mécanisme d'inhibition aux rayonnements UV par les HALS et les UVA diffèrent en raison de leurs structures chimiques différentes. En ce qui concerne les carbazoles et leurs dérivés, ils agissent directement comme absorbeurs UV de par leur structure aromatique [19].

Dans ce travail, différentes structures d'additifs anti-UV ont été incorporées dans la résine silicone avant réticulation par hydrosilylation [20][21]. La stabilité thermique avant irradiation ainsi que l'évolution des performances optiques des matériaux développés ont été étudiées avant/après irradiation UV sous vide et à température ambiante.

II.II. Résultats et discussions

Les polydiméthylsiloxanes ont été réticulées en présence de différents additifs anti-UV illustrés sur le Schéma III-1. Deux structures chimiques d'additifs de type HALS, à savoir le bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yl) décanedioate (HALS 1) et le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-1(octyloxy)pipéridin-4-yl) décanedioate (HALS 2), ne se différenciant que par la nature chimique de leur unité pipéridine, ont été étudiées. Le HALS 1 possède un atome d'hydrogène sur l'azote de la pipéridine pouvant ainsi former des liaisons hydrogènes avec les doublets non liants des atomes d'oxygène de la chaîne macromoléculaire PDMS. Concernant le HALS 2, il porte une chaîne alcoxy sur l'atome d'azote pouvant se comporter comme agent plastifiant dans la matrice PDMS. L'efficacité des HALS, décrit par Denisov, est expliquée par leur mécanisme qui implique un processus de régénération [22][23].

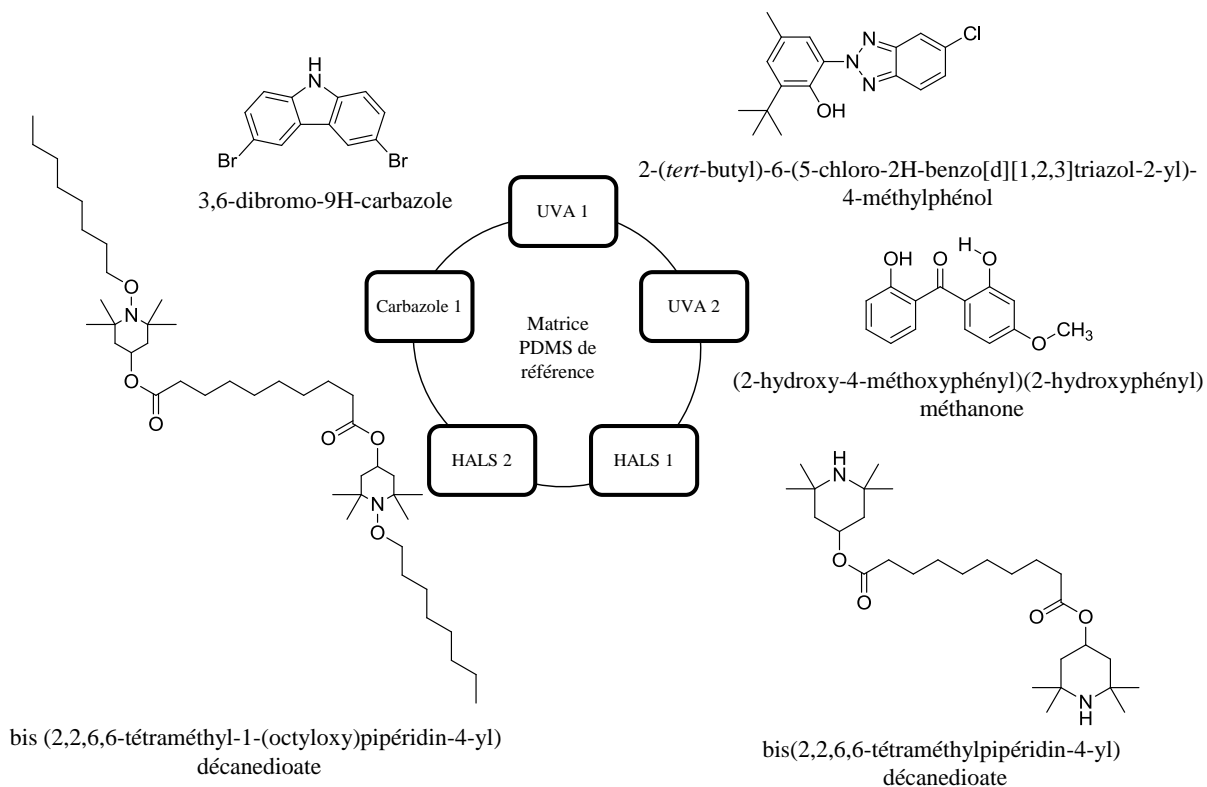


Schéma III-1. Structures des additifs anti-UV étudiés pour stabiliser les polydiméthylsiloxanes

Les HALS sont constitués d'amines cycliques secondaires ou tertiaires possédant des fonctions ester. L'oxydation des fonctions amine entraîne la formation de groupements nitroxydes pouvant agir comme inhibiteur de radicaux libres. En effet, les radicaux nitroxydes hautement réactifs peuvent interagir avec les radicaux alkyles issus de la chaîne polymère

formant ainsi des dérivés encombrés d'alkoxy amines. Les radicaux nitroxydes peuvent alors être régénérés à partir des composés N-alkoxy par réaction avec les radicaux peroxydes entraînant l'apparition de peroxydes de dialkyle (Schéma III-2) [24].

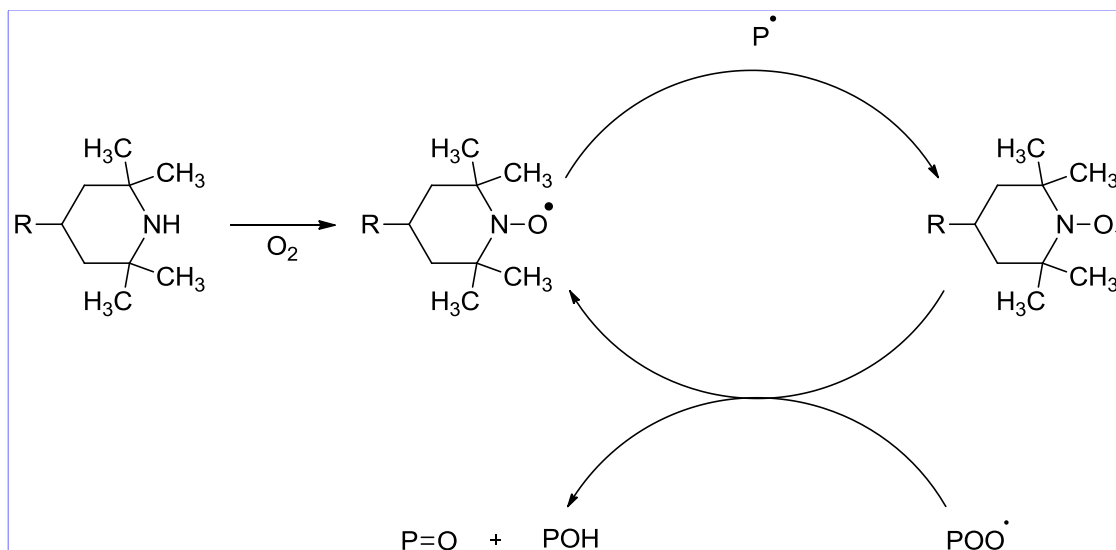


Schéma III-2. Mécanisme réversible d'absorption des radicaux par le HALS-cycle de Denisov

Deux additifs anti-UV commerciaux à savoir le 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone (UVA 1) et le 2-tert-butyl-6 (5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl) 4-méthylphénol (UVA 2) ont également été utilisés. Le mécanisme d'inhibition des rayonnements UV par les UVA est différent de celui des HALS (Schéma III-3). Tout d'abord, ils vont absorber un photon afin d'atteindre un état excité. Les UVA de nature phénolique subissent dans leur état singulet excité un transfert d'hydrogène rapide vers un hétéroatome formant ainsi une espèce vibrationnelle à l'état excité. La dissipation d'énergie thermique de cet état vibrationnel entraîne un transfert de l'hydrogène reformant ainsi l'état fondamental. Ce cycle est terminé en quelques nanosecondes pour la majorité des UVA [25][26]. L'intérêt de ce type d'additifs est que leur mécanisme d'inhibition des rayonnements UV ne requiert pas la présence de dioxygène, l'objectif étant ici d'absorber les photons à la place de la chaîne polymère afin d'en limiter sa dégradation.

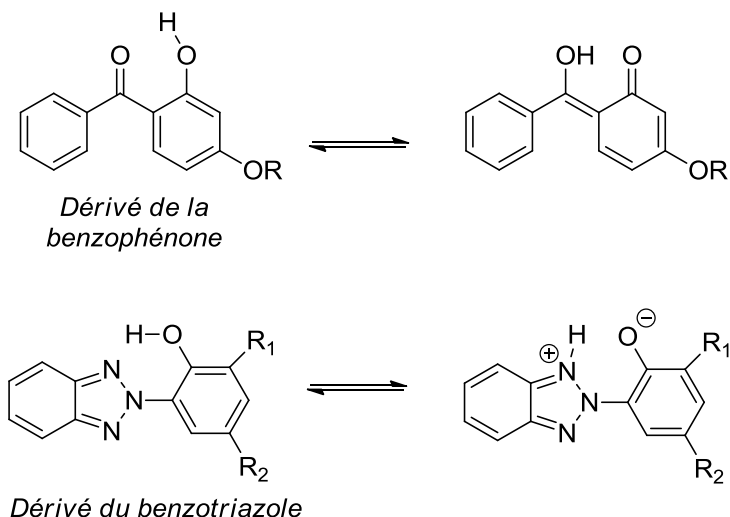


Schéma III-3. Mécanisme d'inhibition des rayonnements UV par les UVA

Enfin, les composés à base de carbazole présentent également un intérêt en tant qu'absorbants UV de par leur structure aromatique qui leur confère des propriétés d'absorption dans le domaine ultraviolet. Ces structures sont par exemple couramment utilisées comme indicateurs fluorescents en biologie [27].

II.II.1. "HALS" comme additifs anti-UV

Tous les systèmes PDMS/HALS, avec des taux de charges variant de 0,5 à 2 % massique, ont été caractérisés par analyse ATG, par analyse DSC et par analyse DMA. Ces analyses ont permis de déterminer la stabilité thermique des matériaux ainsi que leur module élastique (E') afin de valider le procédé de réticulation utilisé.

La température optimale de réticulation du PDMS de référence a été déterminée par DSC. Le thermogramme révèle la présence d'un pic exothermique à 80°C, caractéristique de la réticulation des PDMS linéaires formant ainsi un réseau tridimensionnel. Afin de confirmer l'efficacité du protocole de réticulation utilisé sur nos matériaux, à savoir 15 h à 70°C, une seconde analyse a été effectuée sur le PDMS réticulé. Aucun événement exothermique n'a cette fois-ci été observé à 80°C lors de la première montée en température signifiant la réticulation complète du matériau. Des résultats similaires ont été observés pour tous les systèmes PDMS-HALS réticulés avec l'absence de pic exothermique à 80°C lors de la seconde montée en température. La température de transition vitreuse pour chaque système a été mesurée à -120°C. La valeur du module élastique mesurée par DMA, autour de 1 MPa

[28], est caractéristique des matériaux élastomères et a permis de valider le protocole de réticulation utilisé.

Les analyses thermogravimétriques ont mis en évidence l'influence de la quantité d'additifs utilisée sur la stabilité thermique du PDMS (Figure III-1). La température de dégradation à 5 % de perte de masse ($Td_{5\%}$) pour le PDMS réticulé avec le catalyseur de Karstedt a été mesurée à 360°C et sa température maximale de dégradation (Td_{max}) à 405°C. La dégradation thermique principale des PDMS correspond à la dépolymérisation du squelette de la chaîne polymère induite par la scission aléatoire de chaînes macromoléculaires. La scission de ces chaînes conduit alors à la formation de siloxanes cycliques de plus faible masse molaire [29][30]. La $Td_{5\%}$ des polydiméthylsiloxanes contenant 0,5 % massique de HALS 2 est identique à la $Td_{5\%}$ de la référence (Figure III-1). Les analyses ATG ont révélé que la quantité de HALS 2 utilisé n'a aucune influence sur la stabilité thermique des PDMS. En ce qui concerne les résultats obtenus avec le HALS 1, les thermogrammes ont révélé une augmentation de la stabilité thermique lors d'un ajout croissant d'additifs. La $Td_{5\%}$ a été augmentée de 35°C passant de 360°C à 395°C pour des systèmes contenant 2,0 % massique de HALS 1. La Td_{max} a légèrement été augmenté passant de 405°C à 430°C avec l'utilisation de HALS 1.

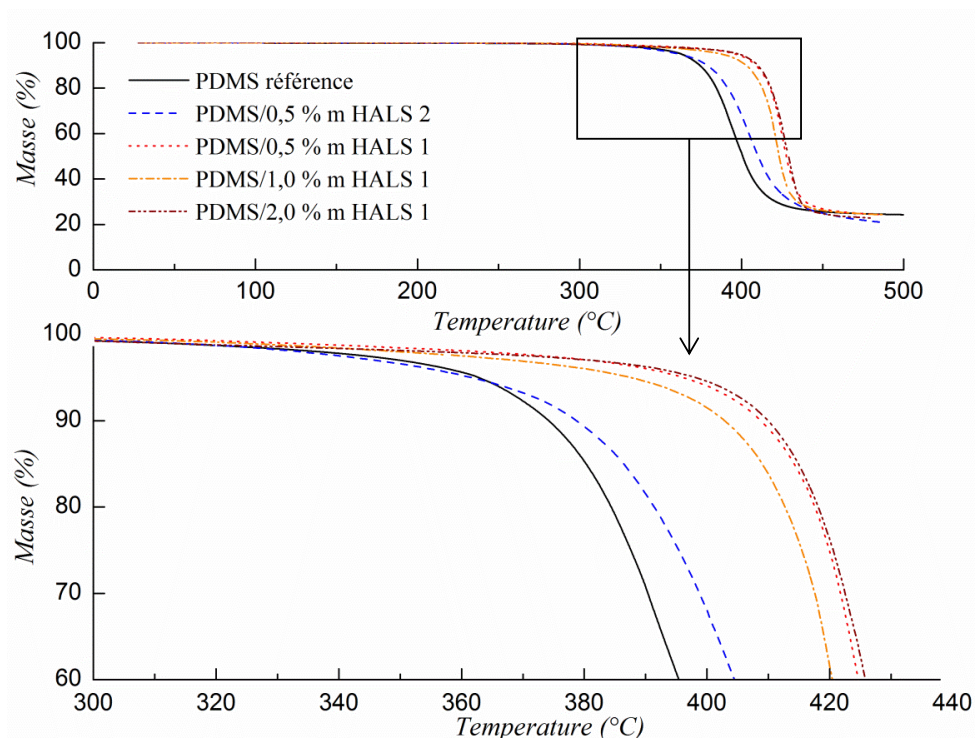


Figure III-1. Analyses ATG des PDMS contenant différents pourcentages en HALS 1 et 2 sous flux d'azote

Des analyses par spectroscopie UV-Vis-PIR ont aussi été réalisées avant et après irradiation UV afin d'observer l'influence de l'ajout de HALS 1 et 2 (0,5 à 2 % massique) dans la résine silicone sur la stabilité optique (Figure III-2). La transmission initiale de chaque PDMS avant irradiation est présentée sur la Figure III-2a. Concernant la transmission du PDMS de référence, elle est constante sur toute la gamme UV-Vis-PIR (250 - 1000 nm) et mesurée autour de 92 %. Quelle que soit l'additif et la quantité utilisée, les propriétés optiques avant irradiation sont similaires avec une transmittance initiale supérieure à 90 %.

Après 450 ESH (équivalent heure solaire), une perte de transmittance pour le PDMS de référence est observée passant de 92 à 32 % à 250 nm (Figure III-2b). La dégradation du PDMS de référence est causée par les clivages homolytiques des liaisons présentes sur la chaîne principale du PDMS entraînant de nombreux réarrangements inter- et/ou intramoléculaires. Ces réactions photo-chimiques induites par l'irradiation UV entraînent le jaunissement de la résine silicone. Cette coloration peut également être liée à l'utilisation du catalyseur de Karstedt, qui entraîne la formation initiale d'espèces colloïdales à base de platine favorisant le potentiel d'absorption du matériau et entraînant une perte transmittance de plus importante [31].

Quelles que soient la nature et la quantité de HALS utilisées, une dégradation plus importante a été observée sur les gammes de longueurs d'onde allant de 250 à 1000 nm et 250 à 400 nm excepté pour le PDMS contenant 0,5 % massique de HALS 1 (Figure III-2b). Une augmentation moyenne de la stabilité UV a été mesurée à 2,6 % pour le système PDMS-0,5 % massique HALS 1. Les radicaux formés à partir de cet additif (HALS 1) sont envisagés pour piéger les radicaux issus des clivages de liaisons de la chaîne polymère. Gijssman et al. ont démontré que l'efficacité des HALS comme additifs anti-UV dépend fortement de la présence en dioxygène et que des forts taux en O₂ étaient bénéfiques pour faciliter le mécanisme [31]. Dans notre cas, les irradiations UV sont effectuées sous un vide secondaire poussé (10⁻⁴ Pa) signifiant que seulement quelques traces de dioxygène sont présentes et qu'une efficacité réduite du mécanisme d'inhibition des irradiations est prévue. De plus, les deux structures de HALS étudiées ne diffèrent seulement que par la nature du groupement chimique porté par la pipéridine. Comme mentionné précédemment, le HALS 1 possède un atome d'hydrogène alors que le HALS 2 possède une chaîne alkoxy. L'enthalpie de dissociation de la liaison N-H est supérieure à celui de la liaison N-O à savoir 93 Kcal.mol⁻¹ et 55 Kcal.mol⁻¹ respectivement, signifiant que le clivage de liaison N-O est plus facile [26]. La dégradation du PDMS contenant des HALS 2 est plus importante et peut être expliquée par la formation

facile de radicaux libres contribuant aux réactions photo-chimiques secondaires non souhaitées, au détriment du piégeage des radicaux issus de la chaîne principale. Cette hypothèse est confirmée par l'augmentation du taux de charge en HALS qui, quelle que soit la structure, entraîne une dégradation plus importante des propriétés optiques. Cette observation a également été faite lors de la stabilisation de polymères comme le polypropylène [32].

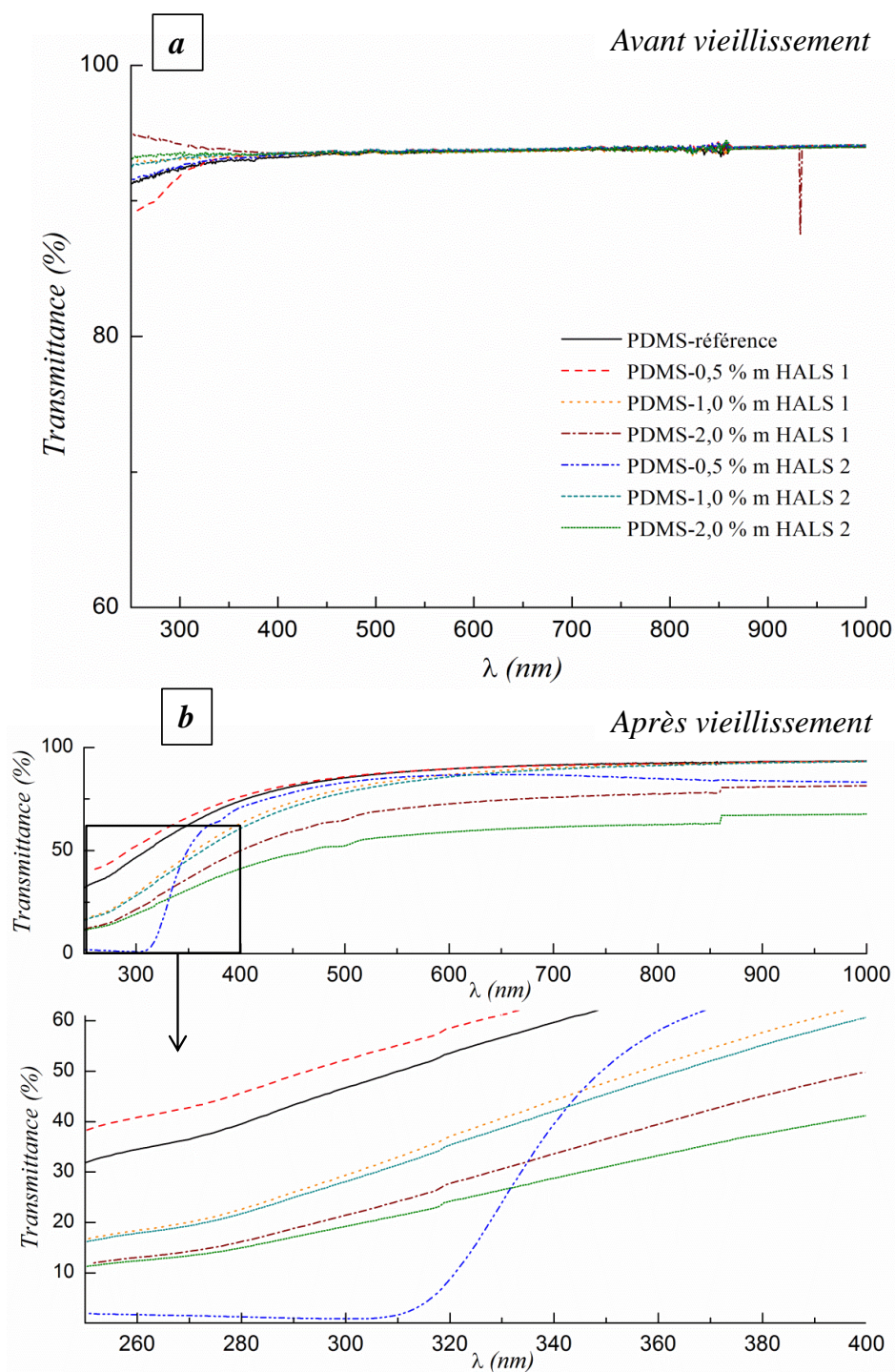


Figure III-2. Spectres UV (250 - 1000 nm) de films de PDMS préparés avec les HALS 1 & 2, avant (3a) et après (3b) irradiation UV (450 ESH).

II.II.2. UVA & Carbazole comme additifs anti-UV

Dans un second temps, la 2,2'-dihydroxy-4-méthoxybenzophénone (UVA 1), le 2-tert-butyl-6(5-chloro-2H-benzotriazol-2-yl) 4-méthylphénol (UVA 2), le 9H-carbazole et le 3,6-dibromo-9H-carbazole ont été étudiés comme stabilisateurs des polydiméthylsiloxanes aux UV. Contrairement aux HALS, les UVA ont spécifiquement été développés pour les conditions géostationnaires car leur mécanisme d'inhibition ne requiert pas la présence d'oxygène. Malheureusement, aucune miscibilité par voie de solvant entre les UVA et les PDMS n'a pu être obtenue, pour des taux de charges compris entre 0,5 et 2,0 % massique, entraînant la formation de matériaux hétérogènes et inutilisables.

Nous nous sommes donc concentrés sur le carbazole et le dibromocarbazole. Le procédé de réticulation des polydiméthylsiloxanes contenant 1,0 % massique de carbazole et de 3,6-dibromo-9H-carbazole a été contrôlé par DSC. Après 15 h de réticulation à 70°C, aucun événement exothermique n'a été observé à 80°C. De plus, la valeur du module élastique n'a pas été modifiée par l'ajout d'1,0 % massique d'additifs validant ainsi le procédé de réticulation. Les halogènes (Cl et Br par exemple) sont connus pour être de bons retardateurs de flamme. Ils ont été utilisés pendant de nombreuses années dans les applications électriques, les traitements textiles ou encore pour la synthèse de mousses polyuréthanes afin d'éviter l'inflammation ou de ralentir la propagation du feu en interrompant le processus de combustion [33][34][35]. Les atomes de brome présents sur le dibromocarbazole devraient induire une stabilité thermique supérieure au PDMS de référence. Les analyses ATG des systèmes PDMS/3,6-dibromo-9H-carbazole ont montré une forte augmentation de la $T_{d\ 5\%}$ passant de 360°C à 460°C et une valeur de $T_{d\ max}$ augmenté de façon significative passant de 405°C à 570°C (Figure III-3). Nous avons également montré par ATG le rôle joué par les halogènes dans le 3,6-dibromo-9H-carbazole par rapport au 9H-carbazole qui lui n'entraîne aucune évolution des propriétés thermiques. En raison de ce résultat, seul le 3,6-dibromo-9H-carbazole a été conservé pour la suite de l'étude.

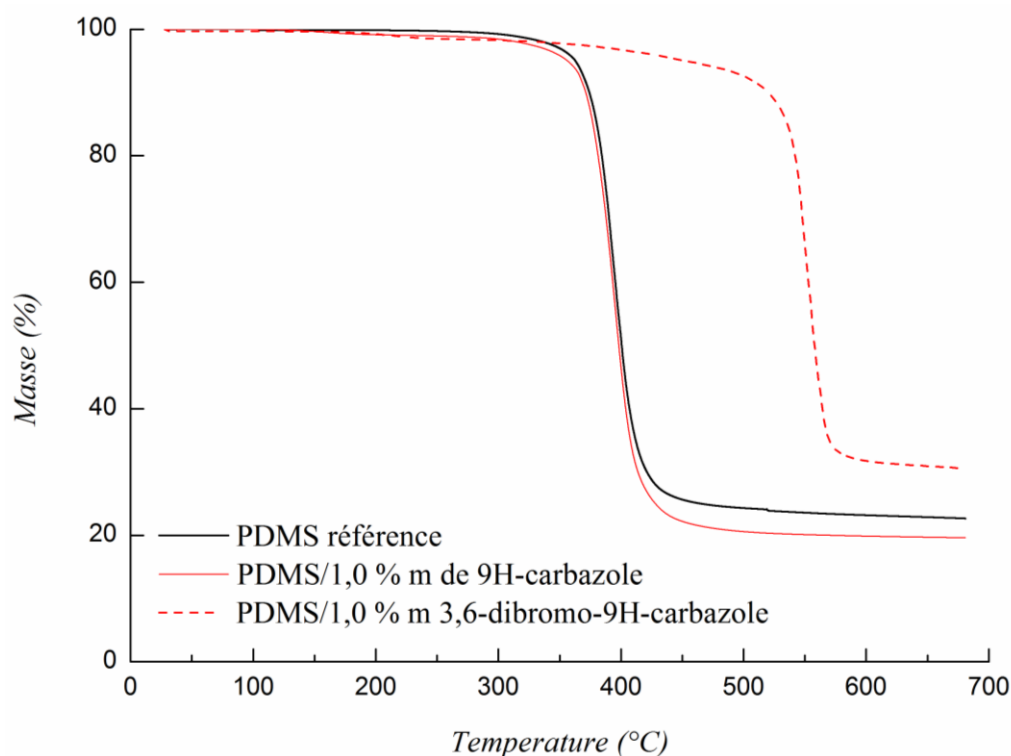


Figure III-3. Analyses ATG des PDMS contenant 1,0 % massique de 9H-carbazole et de 3,6-dibromo-9H-carbazole sous flux d'azote

Des analyses par spectroscopie UV-Vis-PIR ont ensuite été réalisées avant et après irradiation des PDMS contenant 1,0 % massique de 3,6-dibromo-9H-carbazole. L'enthalpie de dissociation de la liaison C-Br est relativement faible (68 Kcal.mol^{-1}), facilitant ainsi le clivage homolytique de cette liaison pour permettre le piégeage des radicaux issus de la chaîne principale. L'évolution de la transmittance des films PDMS avant irradiation est présentée sur la Figure III-4. La transmittance du PDMS de référence avant irradiation est constante sur la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 1000 nm avec une valeur de 90 %. A l'inverse, la transmittance initiale de la résine silicone contenant 1,0 % massique de 3,6-dibromo-9H-carbazole est inférieure dans le domaine ultraviolet (250 - 400 nm). Cette différence de transmittance initiale comparée à la résine de référence est expliquée par l'absorption de la lumière autour de 280 nm de la structure aromatique du 3,6-dibromo-9H-carbazole [36].

Après un vieillissement UV de 500 ESH, une importante perte de transmittance est observée atteignant 7 % et 3 % à 250 nm pour le système de référence et celui contenant 1,0 % massique de 3,6-dibromo-9H-carbazole respectivement (Figure III-4). La différence de transmittance finale après irradiation UV à 250 nm pour le PDMS de référence représenté Figure III-2 et Figure III-4 est expliquée par un temps d'exposition différent aux

rayonnements UV à savoir 450 et 500 ESH respectivement. Une diminution importante de la stabilité optique moyenne calculée à 14,5 % pour la résine silicone contenant 1,0 % massique de 3,6-dibromo-9H-carbazole ne permet pas d'envisager ce type d'additif comme stabilisateurs UV.

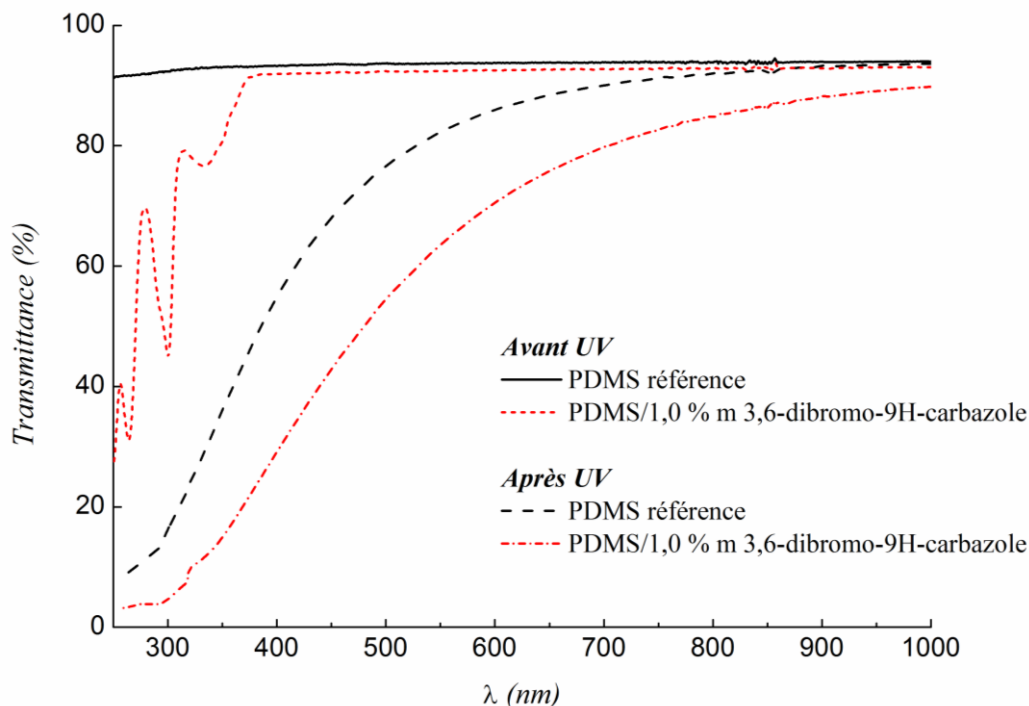


Figure III-4. Spectres UV-Vis-PIR du PDMS de référence et du PDMS contenant 1,0 % massique de 3,6-dibromo-9H-carbazole, avant et après irradiation UV (500 ESH).

II.III. Conclusions

Différents types d'additifs (HALS, UVA et carbazole) ont été étudiés pour augmenter la stabilité thermique initiale des polydiméthylsiloxanes et limiter aussi leur dégradation sous irradiation UV. Les analyses ont révélé que la compatibilité chimique entre les additifs anti-UV et le polymère est fondamentale pour leur bonne performance. Les interactions chimiques bénéfiques avec 0,5 % massique de HALS 1 permettent d'améliorer légèrement la stabilité thermique (Td_{max} passant de 405°C à 430°C) et la stabilité aux UV (jusqu'à 2,6 %). Il faut également noter qu'un ajout croissant d'additifs entraîne une dégradation plus importante de la transmittance optique ainsi qu'un jaunissement plus prononcé de la résine. L'utilisation du 3,6-dibromo-9H-carbazole a, quant à lui, révélé l'efficacité d'une structure aromatique halogénée sur la stabilité thermique d'un PDMS. Cependant, cet additif ne permet pas de limiter la perte de transparence des polydiméthylsiloxanes sous irradiation UV.

III. Étude de la stabilité thermique et optique des PDMS sous irradiation UV en environnement géostationnaire par l'ajout de nanocristaux de cellulose

III.1. Introduction

La cellulose fait partie des polymères bio-sourcés abondamment produits sur Terre avec une production annuelle dépassant les 75 milliards de tonnes [37]. Ce polymère presque inépuisable est utilisé sous différentes formes pour une large gamme de matériaux et de produits communs ou sophistiqués. Industriellement, la cellulose est exploitée depuis près de 150 ans en tant que matériau chimique brut afin d'accéder à divers produits comme le papier, les films de cellophane ou encore des fibres alimentaires. Les fibres cellulosiques sont couramment employées dans les bois composites, les fibres textiles ou encore les cordages depuis de nombreuses années. Les fibres de cellulose sont également utilisées pour des applications à plus haute valeur ajoutée telles que le renforcement de matériaux composites [38].

De nos jours, un accent important a été mis sur les nanotechnologies impliquant les substrats cellulosiques permettant un développement de plus en plus conséquent en raison des propriétés physico-chimiques très attractives de ces polymères. Une des caractéristiques principales de la cellulose est la présence de groupes hydroxyles pendants sur chaque unité monomère permettant la formation de liaisons hydrogènes qui jouent un rôle majeur dans la formation d'agrégats fibrillaires et semi-cristallins [39][40]. La cellulose est considérée comme l'élément structural le plus important des plantes, formant une architecture cellulaire leur conférant ses propriétés mécaniques. D'un point de vue structural, la cellulose est un homopolysaccharide de haute masse molaire constitué d'unités β -1,4-anydro-D-glucopyranose (Schéma III-4).

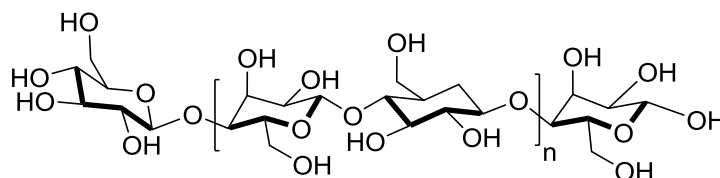


Schéma III-4. Structure chimique de la cellulose

Le degré de polymérisation (DP) des chaînes varie en fonction de son origine, est estimé approximativement à 10 000 et 15 000 unités glucopyranose pour la cellulose du bois et du coton, respectivement. La production de nanocristaux de cellulose (NCC) a été décrite de façon très précise dans la bibliographie. L'hydrolyse puis la sonication de la cellulose microcristalline issue du papier ou de la pâte à bois en présence d'acide sulfurique concentré permet la production de nanoparticules [39][41][42]. Ce traitement acide permet l'isolation des NCC par hydrolyse contrôlée des régions amorphes de la cellulose qui sont considérées comme des défauts de structure, conduisant ainsi à la formation de nanoparticules sous forme d'aiguilles présentant à leur surface des groupements sulfonates. De plus, la présence d'un grand nombre de fonctions hydroxyles pendantes à leur surface constitue une plateforme unique pour diverses modifications de surface [43][44]. Une multitude de molécules fonctionnelles engageant différents types de chimie peut être greffée visant des applications plus ou moins sophistiquées [45][46][47]. Ces transformations chimiques sont effectuées la plupart du temps pour améliorer la mise en œuvre et les performances des matériaux cellulosiques. Ces modifications chimiques permettent d'obtenir des dérivés qui se dispersent mieux dans les milieux organiques apolaires (solvants et matrices polymères). De toute évidence, la plupart des modifications chimiques effectuées sur la nanocellulose est une extension logique de celle effectuée sur les fibres. Quelle que soit la modification chimique envisagée, il est nécessaire de préserver l'intégrité structurale de la cellulose originale utilisée comme la longueur et la cristallinité des fibres.

Compte tenu de leur structure chimique unique, d'un grand nombre de modifications chimiques possibles ainsi que d'excellentes propriétés cohésives, les nanocristaux de cellulose ont un potentiel comme renforts des matrices PDMS. Les NCC peuvent renforcer mécaniquement les polymères à condition que leur dispersion dans la matrice soit homogène, leur permettant de former un réseau percolant et d'augmenter la surface de contact avec la matrice [48]. La surface des NCC doit être préalablement modifiée par des fonctions appropriées afin de limiter l'auto agrégation des particules hydrophiles dans une matrice hydrophobe comme le silicone [43][44]. De plus, il a été récemment montré que la silylation de surface contrôlée des nano fibrilles de cellulose pourrait améliorer considérablement sa dispersion et ses propriétés de renforcement dans les matrices PDMS [49]. En utilisant une approche similaire, nous souhaitons améliorer la stabilité thermique et optique des PDMS avec des NCC modifiés chimiquement en surface par des fonctions appropriées [50].

Dans ce travail, des NCC présentant différentes fonctionnalités en surface ont été incorporés dans notre matrice polydiméthylsiloxane. Les stabilités thermique et thermo-mécaniques avant vieillissement, ainsi que l'évolution des propriétés optiques des composites réticulés ont été étudiées avant et après un vieillissement UV. Les NCC, fournis par *the University of Maine* (USA), ont été modifiés chimiquement, par deux méthodes de silylation et une méthode d'acylation, par trois esters de vinyles fonctionnels. Les groupements ont pour objectif d'introduire des fonctions chimiques influençant favorablement la stabilité thermique, mécanique et optique du PDMS. La silylation est une méthode de modification chimique permettant d'augmenter la stabilité thermique des NCC et la promotion des interactions entre les NCC et les PDMS [49], tandis que l'acylation est une méthode de synthèse adaptée à l'introduction de fonctions cinnamates ou halogénées [51]. Les cinnamates sont des groupements photo-actifs qui peuvent absorber la lumière dans le domaine ultraviolet par des mécanismes de dimérisation réversible et/ou d'isomérisation trans-cis [52]. Quant aux fonctions halogénées, elles peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs de radicaux au cours d'un vieillissement UV mais également de stabilisants thermiques [50].

Différents matériaux composites ont ensuite été préparés par l'incorporation de NCC avec des taux de charges allant de 0,5 à 4 % massique dans la résine silicone. Les propriétés mécaniques, thermiques ainsi que l'évolution des propriétés optiques des matériaux soumis aux irradiations UV solaires ont été étudiées dans cette partie.

III.II. Résultats et discussion

III.II.1. Synthèses et caractérisations des NCC fonctionnalisés

Les NCC utilisés dans cette étude et fournis par *the University of Maine* (USA) ont été isolés à partir de la pâte à bois à l'aide d'une hydrolyse acide, protocole expérimental décrit dans la bibliographie [54][55]. Les nanocristaux de cellulose sont des particules semblables à des tiges avec des dimensions estimées par de la topographie AFM à 110 ± 48 nm de longueur et 5 ± 1 nm d'épaisseur (Schéma III-5a). La surface des NCC a été modifiée avec différentes fonctions chimiques en utilisant diverses méthodes de synthèse publiées (Schéma III-5b-d).

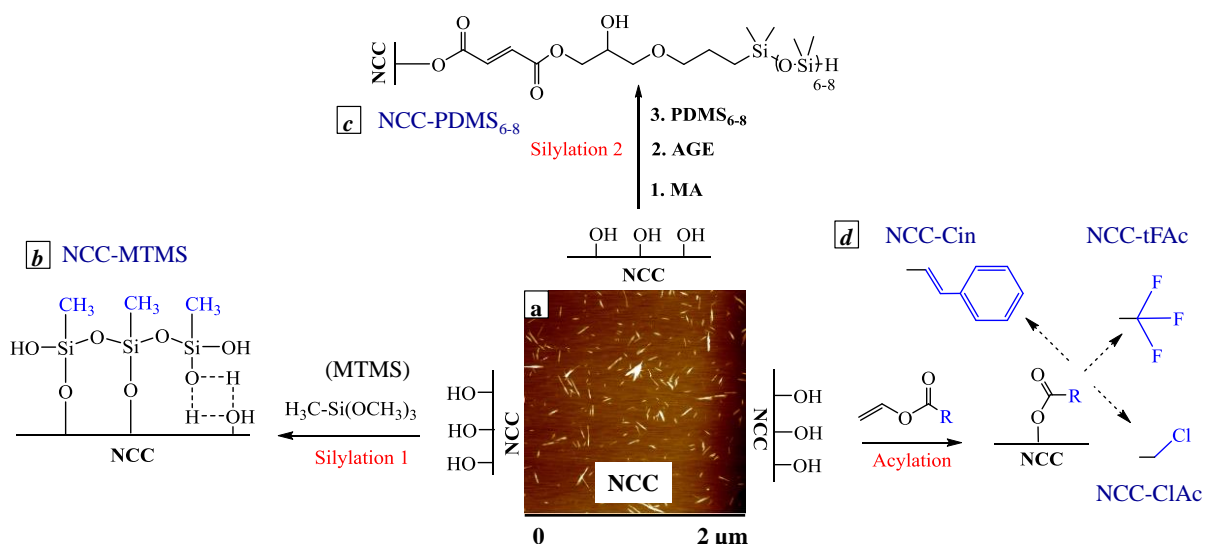


Schéma III-5. a) Image de topographie AFM de NCC non modifiés. b) schéma général des réactions de fonctionnalisation des NCC, par silylation avec le groupement MTMS, c) par hydrosilylation avec le groupement PDMS₆₋₈ et d) par acylation avec les groupements Vinyle-Cin, Vinyle-tFAC ou Vinyle-ClAc.

La silylation des NCC a été effectuée selon deux approches différentes. La première méthode a tout d'abord consisté à la lyophilisation d'une suspension aqueuse de NCC en présence de méthyltriméthoxysilane (MTMS) conduisant à la condensation d'une couche de polysiloxane sur la surface de la nanocellulose (Schéma III-5b) [49]. Pour la seconde approche, plusieurs étapes de synthèse ont été nécessaires (Schéma III-5c) à savoir, dans un premier temps, l'introduction de groupements vinyliques à la surface de la cellulose par addition progressive d'anhydride maléique (AM) et d'éther d'allyle glycidyle (EAG) [55]. Ensuite, un PDMS de faible masse molaire (PDMS₆₋₈) terminé hydruure a été greffé à l'alcène terminal par hydrosilylation. Les réactions d'acylation sont réalisées selon le schéma réactionnel présenté sur le Schéma III-5d, en présence de carbonate de potassium comme catalyseur et activé par micro-ondes [51]. L'alcool vinylique formé pendant la réaction « tautomérise » vers l'acétaldéhyde et l'équilibre est naturellement déplacé vers la formation d'ester. Les fonctions cinnamates, chloroacétates et trifluoroacétates ont été greffées par réaction des groupements hydroxyles de la cellulose avec les fonctions Vinyle-Cin, Vinyle-tFAC ou Vinyle-ClAc.

Tous les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie FT-IR afin d'identifier les bandes d'absorption spécifiques des fonctions greffées (Figure III-5). Sur le spectre de la cellulose non modifiée, les vibrations caractéristiques de cette dernière sont identifiées à 3300 cm⁻¹ (ν_{OH}), 2870 cm⁻¹ (ν_{CH}), 1426 cm⁻¹ (δ_{CH}), 1367cm⁻¹ (δ_{CH}), 1332 cm⁻¹ (δ_{OH}), 1317 cm⁻¹ (δ_{CH}), 1200 cm⁻¹ (δ_{CH} et δ_{OH}), 1157 - 893 cm⁻¹ (ν_{C-O} et ν_{C-C}) et 651 cm⁻¹ (ν_{O-H}) [56]. Après silylation

avec les groupements MTMS et PDMS₆₋₈, la vibration des fonctions silanes a été déterminée entre 1250 et 1300 cm⁻¹ (δ_{CH} des groupes méthyles) et entre 830 cm⁻¹ et 730 cm⁻¹ ($\nu_{\text{Si-C}}$ et/ou $\nu_{\text{Si-O}}$) [57][58][59][60]. La présence d'un grand nombre de fonctions méthyle et méthylène dans le NCC modifié avec le groupement PDMS₆₋₈ a permis d'observer des vibrations d'élongation supplémentaires C-H à 2970 cm⁻¹. Les vibrations des groupements cinnamates ont quant à elles été mises en évidence à 1715 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$), 1632 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=C}}$ exocyclique) et 767 cm⁻¹ ($\gamma_{\text{C-H}}$ aromatique) après estérification avec le Vinyle-Cin. Les signaux de faible intensité à 1577 cm⁻¹, 1493 cm⁻¹ et 1449 cm⁻¹ (voir les astérisques dans la Figure III-5a) sont attribués à la conjugaison de la double liaison du cycle aromatique ($\nu_{\text{C=C}}$). L'absorption de la liaison C=C exocyclique à 1632 cm⁻¹ est relativement forte en raison de la conjugaison avec le cycle aromatique [60]. Deux vibrations sont assignées aux groupements chloroacétate à 1750 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$) et 1255 cm⁻¹ ($\gamma_{\text{CH}_2\text{Cl}}$) après la réaction avec le Vinyle-ClAc. En ce qui concerne le NCC-tFAC (Figure III-5a), la fonction ester n'a pas été clairement identifiée. Dans ce cas, la présence d'une bande d'absorption inattendue a été détectée à 1680 cm⁻¹, et n'a pas été catégoriquement attribuée à ce stade de nos travaux.

Les NCC fonctionnalisés ont été également caractérisés par spectroscopies RMN ¹³C CP-MAS et le cas échant par spectroscopie RMN ²⁹Si, ³⁵Cl et ¹⁹F CP-MAS. Sur la Figure III-5b, les signaux RMN ¹³C de la cellulose ont facilement été identifiés à 105 ppm (C₁), 89 ppm (C₄ cristalline), 85 ppm (C₄ amorphes), 75, 73, 72 ppm (C₂/C₃/C₅), 65 ppm (C₆ cristalline) et 63 ppm (C₆ amorphes). Quelle que soit la fonctionnalisation effectuée, aucun changement significatif dans la forme ou la netteté des signaux de cellulose (en particulier des contributions cristallines) n'a été détecté indiquant que le greffage est essentiellement effectué à la surface des nanocristaux. Dans le spectre des échantillons silylés, les carbones des groupements méthyles liés à l'atome de silicium sont identifiés à 3 ppm (NCC-MTMS) ou 1 ppm (NCC-PDMS₆₋₈). L'hydrolyse complète des fonctions MTMS est validée par l'absence de signal dans la zone des carbones méthyliques autour de 50 ppm. En ce qui concerne le groupe cinnamate, les signaux caractéristiques ont été observés avec une faible intensité à 160 ppm (C=O) ainsi que dans la région allant de 120 à 180 ppm (carbones sp² C=C exocyclique et du cycle aromatique). Les déplacements des carbones du groupement chloroacétate ont été identifiés à 170 ppm (C=O) et 40 ppm (CH₂Cl) dans le NCC-ClAc, bien que l'intensité du signal CH₂Cl puisse être sous-estimée par la présence de DMSO résiduel (attendu dans la même zone). De plus, un signal présent à 160 ppm n'a pas encore été identifié à ce stade mais peut être expliqué par des réactions secondaires liées à l'effet électroattracteur du Cl, à savoir des substitutions nucléophiles.

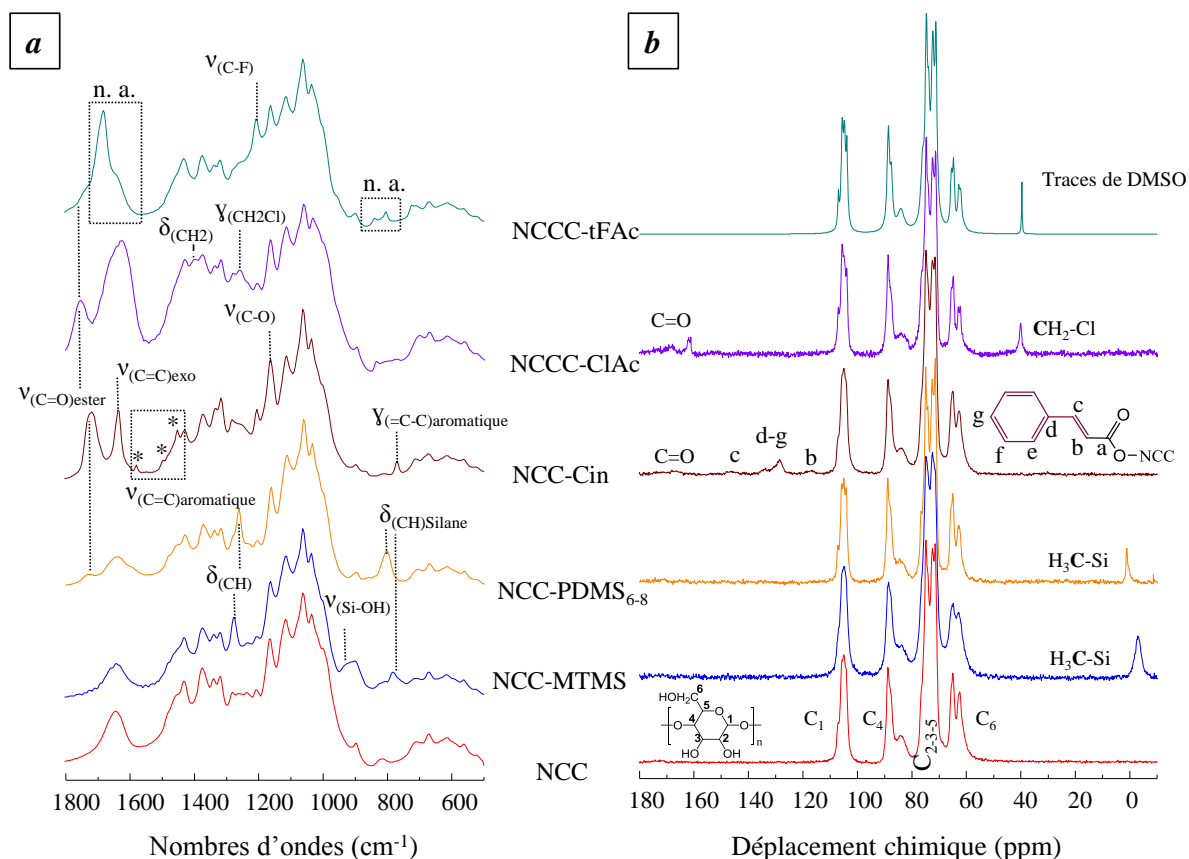


Figure III-5. a) Spectres d'absorbance FT-IR et b) Spectres RMN ¹³C CP-MAS des NCC après modifications avec les fonctions MTMS (NCC-MTMS), PDMS₆₋₈ (NCC-PDMS₆₋₈), Vinyle-Cin (NCC-Cin), Vinyle-ClAc (NCC-ClAc) et Vinyle-tFAC (NCC-tFAC). ν : vibration de déformation ; δ : parallèle au plan de la liaison ; γ : perpendiculaire au plan de la liaison ; n.a : non attribuée

La présence des chlorures a été confirmée par spectroscopie RMN ³⁵Cl sous la forme d'un seul signal à 48 ppm (Figure III-6c). Ces résultats corroborent les analyses effectuées par spectroscopie FT-IR, le déplacement du signal du carbone caractéristique de la fonction trifluoroacétate n'est pas identifié pour le NCC-tFAC bien que la présence de fluorure est validée par le spectre RMN ¹⁹F CP-MAS (signal à -74 ppm dans la Figure III-6d). Ici, l'effet inductif important, -i, du groupement trifluorométhyle pourrait avoir un impact négatif sur la stabilité des groupements ester greffés, en particulier lors du lavage à l'eau.

En effet, il a été apporté que les poly(vinyltrifluoroacétates) peuvent libérer de l'acide trifluoroacétique en contact avec l'humidité de l'air [67]. La bande infrarouge non identifiée à 1680 cm⁻¹ sur le spectre FT-IR (Figure III-5a), peut être issue de la vibration d'élongation du carbonyle appartenant aux ions trifluoroacétate résiduels. La structure des fonctions MTMS greffés à la surface des NCC a été déterminée à partir des trois déplacements chimiques suivants observés à -65, -56 et -45 ppm sur les spectres RMN ²⁹Si correspondant aux atomes

de silicium possédant respectivement trois, deux ou un pont siloxanes (Figure III-6a) [49]. De plus, la condensation et/ou les liaisons hydrogènes entre les MTMS hydrolysés et la surface de la cellulose est envisagée pour expliquer l'apparition des sites $\text{Si}[\text{OX}]_2$ ou $\text{Si}[\text{OX}]$. Dans le cas des échantillons NCC-PDMS₆₋₈, trois signaux caractéristiques ont été identifiés à -20, -10 et 10 ppm correspondant aux trois environnements chimiques différents retrouvés sur les PDMS greffés (Figure III-6b). Les rapports relatifs des aires des pics ^{29}Si sont en accord avec le degré de polymérisation des fonctions PDMS₆₋₈.

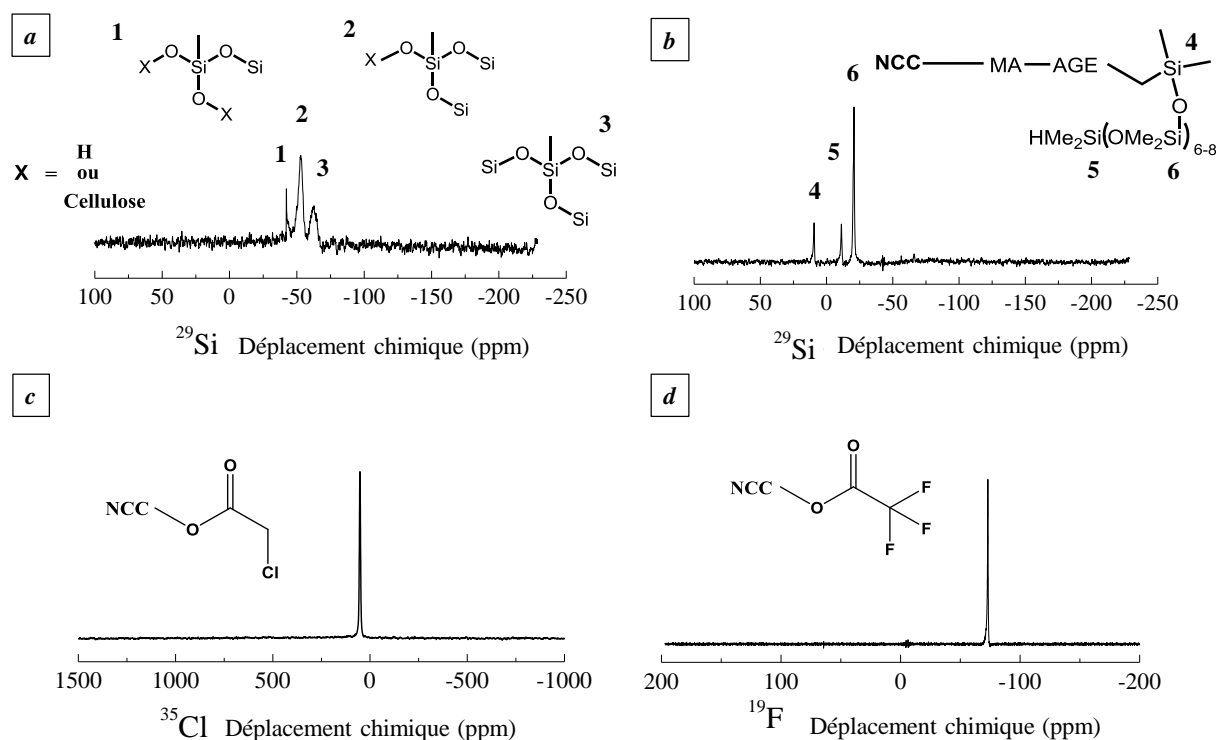


Figure III-6. Spectres RMN du solide ^{29}Si , ^{35}Cl and ^{19}F des NCC modifiés avec a) MTMS, b) PDMS₆₋₈, c) Vinyle-ClAc and d) Vinyle-tFAC.

Les thermogrammes des NCC non modifiés, silylés et estérifiés sont présentés sur la Figure III-7 et les données obtenues sont regroupées dans le Tableau III-1. Le thermogramme des NCC non modifiés est en accord avec les courbes ATG décrites dans la bibliographie pour des nanocristaux de cellulose présentant en surface un groupement ester. La dégradation thermique de la cellulose est un processus multi-étapes impliquant tout d'abord l'évaporation de l'eau adsorbée entre 25 et 100°C puis la décomposition de la cellulose en matières volatiles (levoglucosan, anhydrosucres) induite par des réactions de dépolymérisation et de déshydratation simultanées entre 250 et 400°C. Pour finir, la conversion des résidus aliphatiques en groupements polycycliques aromatiques se produit entre 400 et 600°C [62].

Même en faible concentration, les groupes sulfonates présents à la surface des NCC sont connus pour avoir un impact négatif sur la stabilité thermique en diminuant de manière significative la température de dégradation de cellulose [63].

Bien qu'une amélioration de la stabilité thermique pourrait être attendue après le greffage de groupement MTMS sur les NCC [49], aucun gain n'a été observé sur les thermogrammes mis à part une très légère diminution de la $Td_{5\%}$ et de la Td_{max} . Ceci peut s'expliquer par un taux de greffage des fonctions MTMS insuffisant sur la surface des NCC dans les conditions expérimentales utilisées. L'augmentation du taux de résidus (R) mesurée peut être reliée à la formation d'espèces inorganiques contenant du silicium. Dans les autres cas, le processus de dégradation commence plus tôt, avec une diminution de la $Td_{5\%}$ observée mais avec une nette augmentation de la température maximale de dégradation (Td_{max}). Cette observation indique que les groupements greffés à la surface de la cellulose retardent sa dégradation thermique. Les échantillons modifiés avec les fonctions PDMS₆₋₈, Vinyle-ClAc et Vinyle-TFAC affichent une perte de masse similaire (environ 7 %) entre 100 et 250°C que l'on peut associer au clivage progressif des fonctions greffées à la surface de la cellulose. La dégradation thermique initiale est plus importante pour les NCC-Cin, avec une perte de masse estimée autour de 13 % entre 100 et 250°C, indiquant que les fonctions cinnamates photo-actives accélèrent la dégradation de la cellulose en favorisant la scission des chaînes *via* des mécanismes radicalaires (les dérivés de cinnamate peuvent subir des isomérisations trans-cis par activation thermique) [52]. À des températures plus élevées, des améliorations plus conséquentes sont obtenues avec les NCC-ClAc et NCC-tFAC, qui affichent une augmentation de la Td_{max} de 50 et 28°C respectivement. L'augmentation de la stabilité thermique pour ces deux NCC est attribuée à la présence du chlore et du fluor sur la fonction greffée. En effet, les halogènes peuvent jouer le rôle d'inhibiteurs de radicaux lors de la dégradation de la cellulose qui implique de nombreuses ruptures de liaisons. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le chlore bien connu pour stabiliser de nombreuses matrices polymères [50][64].

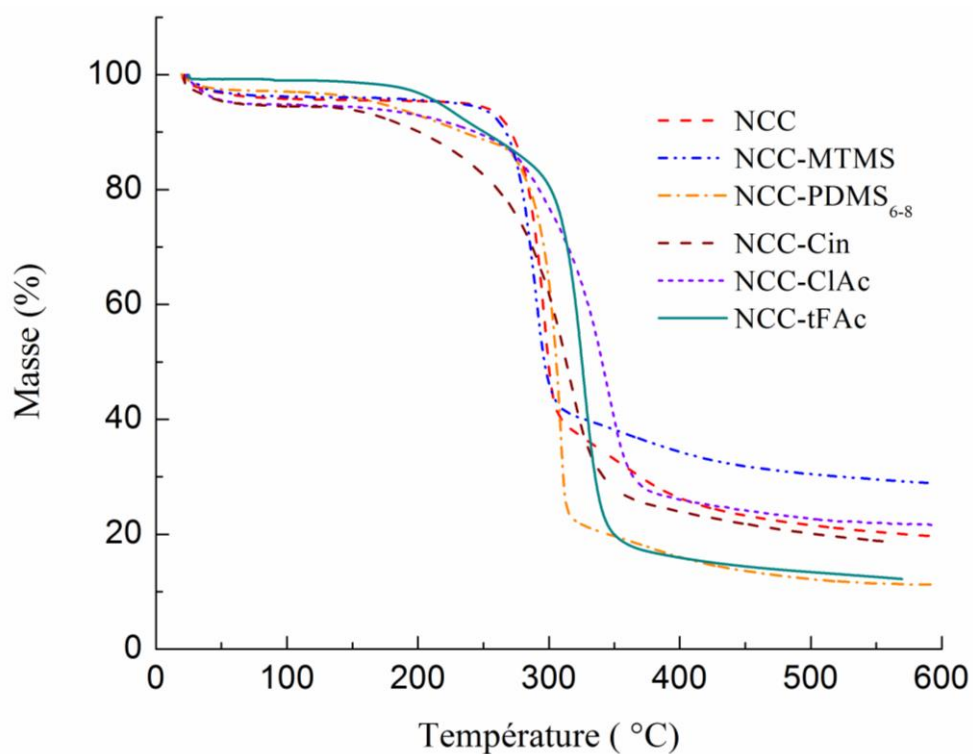


Figure III-7. Thermogrammes des NCC avant et après modification avec les fonctions MTMS, PDMS₆₋₈, Vinyle-Cin, Vinyle-ClAc and Vinyle-tFAc.

Tableau III-1. Données ATG obtenues après l'analyse des thermogrammes de l'ensemble des NCC étudiés.

Échantillon	NCC	NCC-MTMS	NCC-PDMS ₆₋₈	NCC-Cin	NCC-ClAc	NCC-tFAc
Td _{5%} (°C)	270	264	210	256	248	225
Td _{max} (°C)	296	289	308	317	346	324
R [%]	20	29	11	18	22	12

Td_{5%} : température à 5 % de perte de masse; Td_{max} : la température maximale de dégradation;
R % : taux de résidus à 600°C

III.II.2. Incorporation des NCC dans la matrice PDMS

Différents films nanocomposites ont été préparés en incorporant 0,5 % à 4 % massique de nanocristaux de cellulose dans la matrice PDMS. La réticulation des composites a été faite à 70°C pendant 15 h par hydrosilylation en utilisant le catalyseur de Karstedt. Les analyses effectuées par DSC sur les PDMS non réticulés ont révélé un événement exothermique à 80°C correspondant à la formation du réseau 3D. Aucun pic exothermique n'a été détecté après réticulation dans les conditions précédentes pour les PDMS chargés ou non. La température de transition vitreuse a été observée autour de -120 ° C quel que soit le composite étudié.

III.II.2.a Influence des NCC sur les propriétés mécaniques du PDMS

Les propriétés thermo-mécaniques du PDMS de référence et des composites ont été déterminées par DMA sur une plage de température allant de 30 à 250°C. Le PDMS de référence présente un module élastique d'environ 3 MPa, en cohérence avec les valeurs de E' caractéristiques des matériaux élastomères [28][65]. Les propriétés mécaniques des PDMS chargés de 0,5 à 4,0 % massique de NCC modifiés/non modifiés n'ont pas subi de changement (Figure III-8) indiquant que la formation du réseau 3D n'est pas altérée par l'ajout de nanocristaux de cellulose. En effet, la longueur des chaînes PDMS utilisée pour la préparation des composites (longueur $\sim 80 - 120$ nm pour $M_n \sim 20000 - 30000$ g.mol⁻¹) est suffisamment élevée pour tolérer l'incorporation de nanocristaux (5 nm) à l'intérieur du réseau 3D sans modifier la densité de réticulation. La concentration en NCC utilisée au sein du PDMS est probablement trop faible pour avoir une influence significative sur le module élastique ($1,5 \text{ MPa} < E' < 4 \text{ MPa}$).

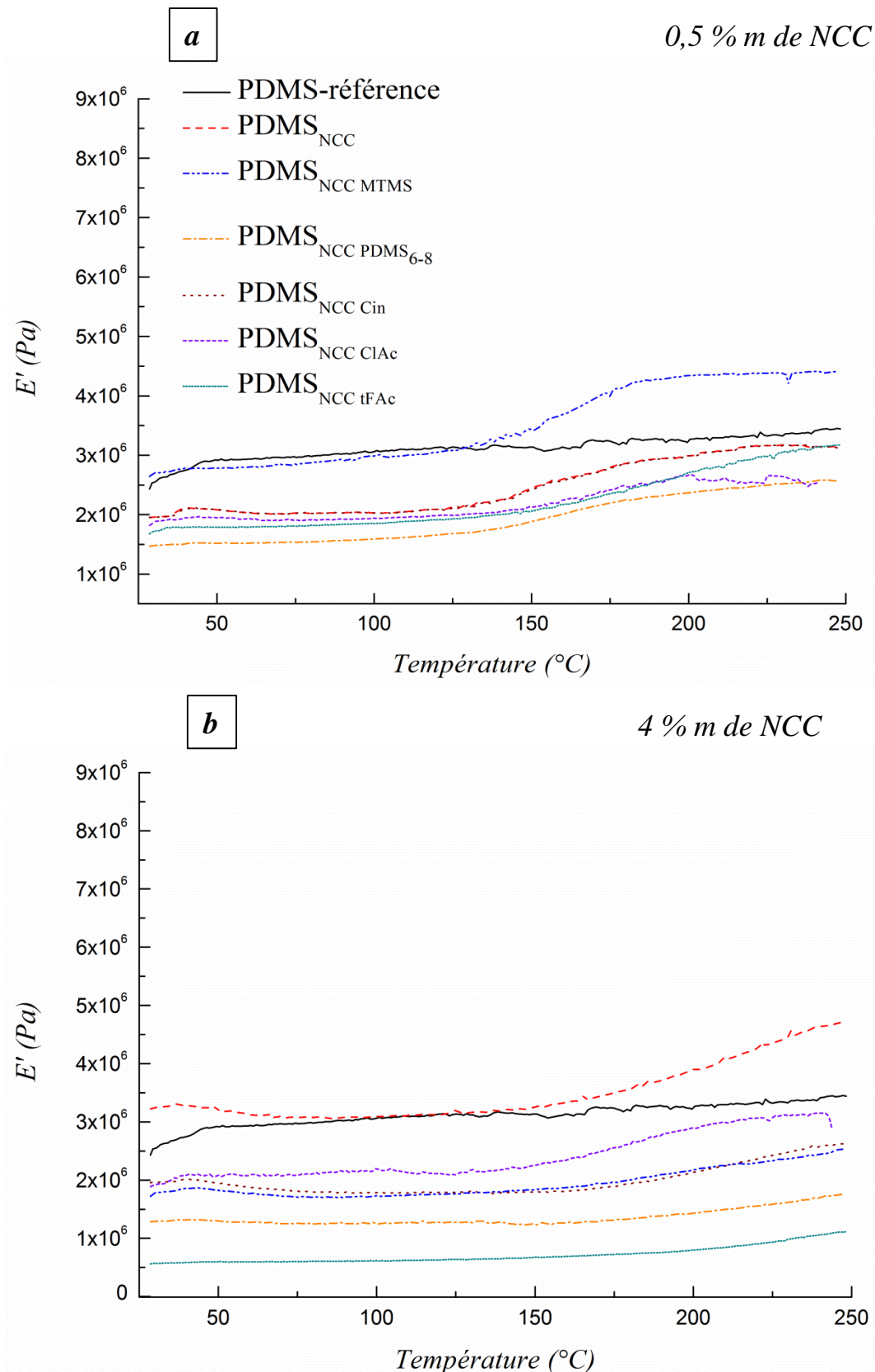


Figure III-8. Courbes DMA (30 - 250°C) du PDMS de référence et des composites avec a) 0,5 % massique et b) 4,0 % massique de NCC non modifiés/modifiés

III.II.2.b Influence des NCC sur la stabilité thermique du PDMS

Les analyses thermogravimétriques des différents composites sont présentées dans la Figure III-9 et les propriétés thermiques sont résumées dans le Tableau III-2. Comme mentionné précédemment, la dégradation thermique principale des PDMS mesurée à 405°C est associée à la dépolymérisation du squelette principal. L'ajout de NCC non modifiés, silylés et estérifiés dans la matrice PDMS augmente de façon significative la stabilité thermique des PDMS. La dégradation de la cellulose seule dans le composite a été détectée pour les composites chargés avec 4 % massique entre 250 et 360°C en fonction de la nature de la modification chimique effectuée à la surface des NCC (Tableau III-2). La perte de masse correspondante mesurée varie de 1,8 à 3 % massique signifiant qu'une partie des produits de dégradation reste piégés dans la matrice PDMS. Ces sous-produits peuvent interagir comme stabilisateurs thermiques à l'intérieur du matériau en perturbant la scission aléatoire des chaînes macromoléculaires. Quel que soit le type de NCC utilisé, la stabilité thermique des composites a été augmentée avec l'utilisation d'un taux de charge plus élevé en NCC incorporé dans la matrice PDMS. De plus, la nature de la fonction chimique greffée à la surface des NCC influence la stabilité thermique du matériau. Aussi, les différentes températures de dégradation ne sont pas en corrélation avec la stabilité thermique intrinsèque des NCC seuls mesurés précédemment par ATG (Figure III-7 et Tableau III-1). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation des NCC-Cin, NCC-PDMS₆₋₈ et NCC-MTMS, pour lesquels la Td_{max} est augmentée de 65 à 105°C avec 0,5 % massique et de 120 à 140°C avec 4 % massique. Les performances obtenues avec ce type de NCC pourraient être liées à leur chimie de surface favorisant les interactions avec la matrice PDMS et ainsi accentuant une meilleure dispersion. En comparaison, la stabilité thermique initiale de la résine silicone a seulement été augmentée de 20°C en incorporant 5 % en masse d'oxyde ferrique entraînant même une diminution de la Td_{max} [13]. Par ailleurs, aucune amélioration n'a été observée lors de l'ajout de fibres de verre ou de mica dans la matrice PDMS sous atmosphère inerte (diminution des températures $Td_{5\%}$ et Td_{max}).

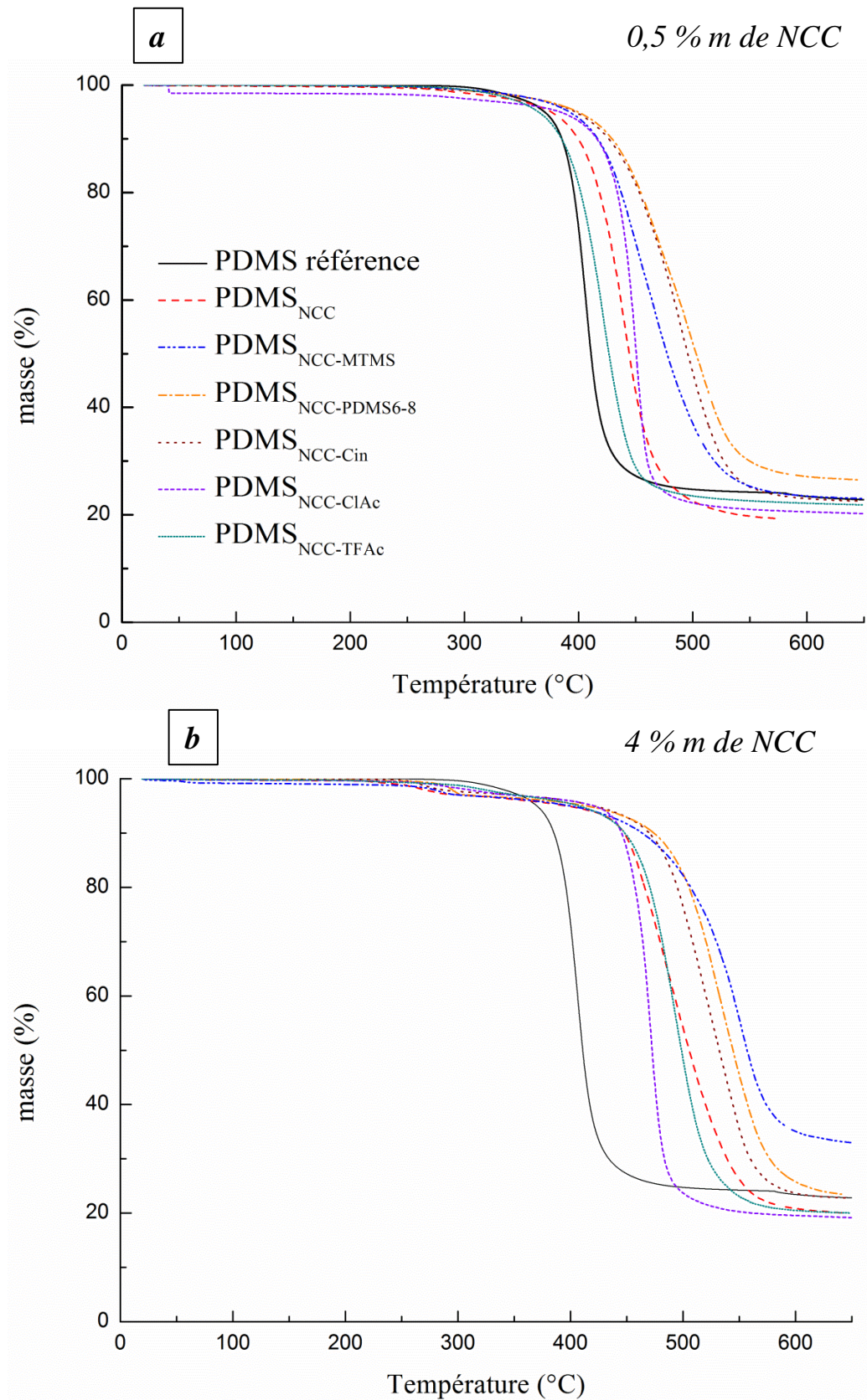


Figure III-9. Thermogrammes du PDMS de référence et des PDMS chargés a) 0,5 % massique et b) 4,0 % massique de NCC non modifiés/modifiés obtenus par ATG.

Tableau III-2. Résultats des analyses thermiques obtenus à partir des ATG des PDMS chargés avec différents % massiques de NCC non modifiés/modifiés.

Échantillons	Td _{5%} (°C)	Td _{max} (°C)	R (%)	Dégradation de la cellulose dans le composite	
				plage de température (°C)	perte de masse (% massique)
PDMS-référence	360	405	24	-	-
PDMS + 0,5 % m NCC				-	-
PDMS _{NCC}	420	460	19	-	-
PDMS _{NCC-MTMS}	400	470	23	-	-
PDMS _{NCC-PDMS6-8}	400	490	27	-	-
PDMS _{NCC-Cin}	400	510	23	-	-
PDMS _{NCC-ClAc}	390	460	21	-	-
PDMS _{NCC-tFAC}	370	430	22	-	-
PDMS + 4 % m NCC					
PDMS _{NCC}	410	500	22	240 - 290	2,7
PDMS _{NCC-MTMS}	405	550	33	250 - 300	2,0
PDMS _{NCC-PDMS6-8}	420	535	23	280 - 310	3,0
PDMS _{NCC-Cin}	425	525	23	250 - 300	2,3
PDMS _{NCC-ClAc}	425	475	20	260 - 350	2,8
PDMS _{NCC-tFAC}	415	500	21	290 - 360	1,8

Td_{5%} : température à 5 % de perte de masse; Td_{max} : la température maximale de dégradation; R % : taux de résidus à 600°C

III.II.2.c Évolution des propriétés optiques après vieillissement UV

Les films PDMS vierges d'une épaisseur de 100 μm ont donc été comparés aux échantillons irradiés aux UV durant 515 et 625 ESH. La stabilité aux rayonnements UV des matériaux composites a été évaluée en comparant la variation de transmittance avant et après l'irradiation UV sur deux gammes de longueurs d'onde : 250 - 1000 nm et 250 - 400 nm. L'évolution de la transmittance dans la gamme 250 - 400 nm a été particulièrement considérée car cette zone représente 90 % de la dose UV émise par le soleil. Ces expériences n'ont été effectuées que sur les films composites répondant aux exigences de transparence de notre cahier des charges, à savoir les composites avec les NCC, NCC-PDMS₆₋₈, NCC-Cin, NCC-Clac et NCC-tFAC. Deux sessions d'irradiation ont été effectuées, i) avec 0,5 % massique de NCC, NCC-PDMS₆₋₈ ou NCC-Cin (ESH = 515) (Figure III-10), et ii) avec 0,5 ou 1 % massique de NCC-Clac ou NCC-tFAC (ESH = 625) (Figure III-11). La transmittance initiale des PDMS avant et après irradiation est présentée sur la Figure III-11. Avant l'irradiation, tous les films présentent la même transmittance avec une valeur constante proche de 90 % sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm. Seul le PDMS chargé avec les NCC modifiés avec la fonction cinnamate présente une transmittance initiale différente (Figure III-10a). Cette différence s'explique par la présence d'une bande d'absorption observée à 270 nm qui est attribuée à l'absorption intrinsèque de la fonction cinnamate greffée à la surface du NCC (attendue à 254 nm). Quel que soit l'échantillon, une perte importante de transmittance est observée après vieillissement entre 250 et 400 nm (Figure III-10b). Cette dégradation est attribuée aux clivages homolytiques des liaisons de la chaîne principale [6][7]. Cependant, des différences sont observées en fonction du type de NCC incorporé dans la résine. Les NCC non modifiés n'ont pas d'influence sur la stabilité optique des PDMS après vieillissement alors que l'utilisation de NCC modifiés cinnamate accentue la dégradation optique. Une légère augmentation de la stabilité optique a été observée pour les NCC-PDMS₆₋₈ au-dessus de 300 nm mais les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'utilisation des NCC halogénés. La chute de transmittance a été atténuée avec l'utilisation de NCC-Clac et NCC-tFAC dispersés dans la matrice PDMS ont joué le rôle de piègeurs de radicaux lors de l'irradiation UV (Figure III-11d). Le gain de stabilité lors de cette irradiation (Δg en %) est estimé en comparant la transmittance moyenne des matériaux pour une gamme de longueurs d'onde sélectionnée avant et après irradiation (Cf. équation donnée sous le Tableau III-3 [66][67]) et détaillé dans le Tableau III-3. Dans la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 400 nm, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les composites PDMS_{NCC-Clac} et

PDMS_{NCC-IFAc} où un gain de stabilité de 6 - 7 % a été respectivement calculé. À titre de comparaison, les PDMS renforcés avec des particules de ZnO présentent des propriétés anti-UV très intéressantes entre 250 et 350 nm mais une chute importante de la transmittance initiale entre 350 et 550 nm est observée (environ 20 %) [68].

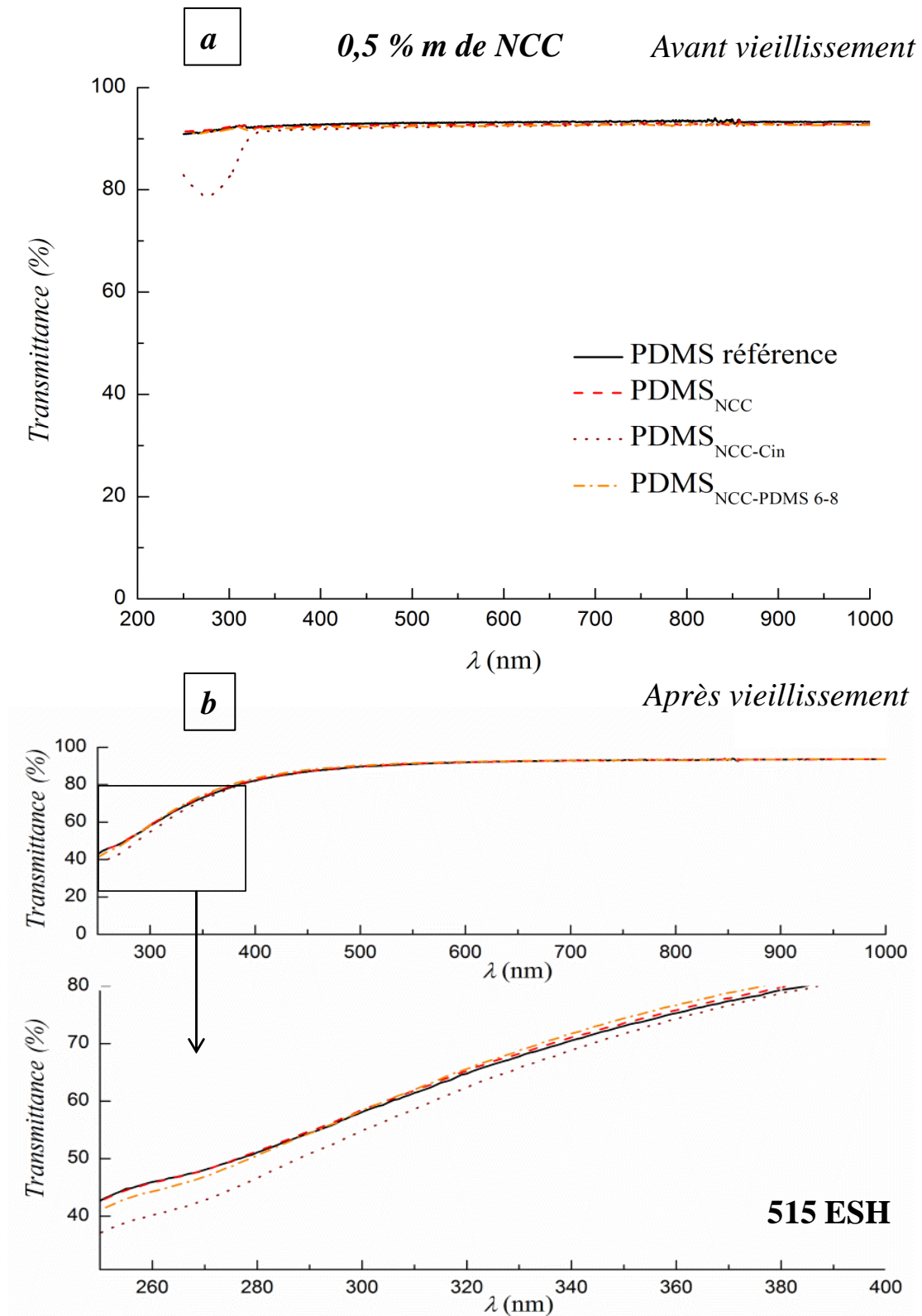


Figure III-10. Spectres UV (250 - 1000 nm et agrandissement 250 - 400 nm) avant (a) et après vieillissement (b) pour les composites préparés avec 0,5 % massique d'additifs NCC : PDMS_{NCC}, PDMS_{NCC-PDMS6-8} et PDMS_{NCC-Cin}

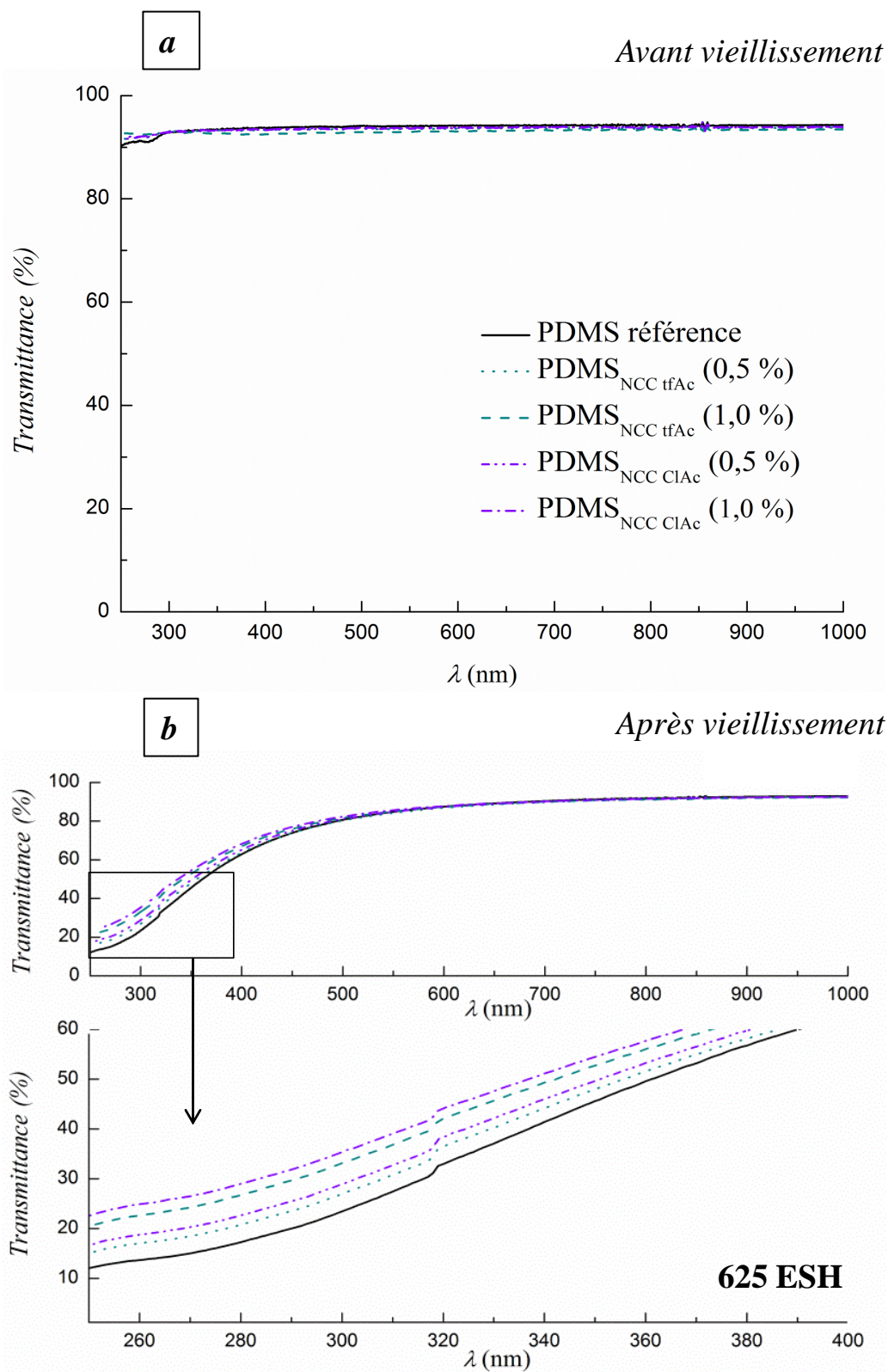


Figure III-11 Spectres UV (250 - 1000 nm et agrandissement 250 - 400 nm) avant (c) et après vieillissement (d) pour les composites préparés avec 0,5 % et 1,0 % massique d'additifs NCC : PDMS_{NCC-Clac} ou PDMS_{NCC-tfAc}.

Tableau III-3. Gains de stabilité aux rayonnements UV (Δg) pour les gammes de longueurs d'onde suivantes : 250 à 1000 nm et 250 à 400 nm et pour des résines PDMS chargées avec différents % massiques de NCC non modifiés/modifiés.

Nature de l'additif	Taux de charge (% massique)	Gamme de longueurs d'onde (nm)	Δg (%) Gain en stabilité UV
NCC	0,5	250 - 1000	0,5
		250 - 400	0,7
NCC-PDMS ₆₋₈	0,5	250 - 1000	1,0
		250 - 400	1,5
NCC-tFAc	0,5	250 - 1000	0,3
		250 - 400	1,7
NCC-tFAc	1,0	250 - 1000	2,0
		250 - 400	6,4
NCC-ClAc	0,5	250 - 1000	0,8
		250 - 400	3,3
NCC-ClAc	1,0	250 - 1000	1,9
		250 - 400	6,9

$$\Delta g (\%) = \Delta T_s \text{PDMS}_{\text{ref}} - \Delta T_s \text{PDMS}_{\text{développé}} \quad \text{gain en stabilité optique (en \%)}$$

$\Delta T_s (\%) = T_i - T_f$; Le degré de dégradation sur chaque gamme de longueurs d'onde étudiée (en %) et T_s la transmittance spectrale moyenne de l'échantillon donnée par la formule ci-dessous :

$$T_s = \frac{\int_{250}^{1000} T_s(\lambda) \cdot I_s(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{250}^{1000} I_s(\lambda) \cdot d\lambda}$$

I_s l'irradiance spectrale issue du soleil en $\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, T_i la transmittance spectrale moyenne avant irradiation et T_f la transmittance spectrale moyenne après irradiation

III.III. Conclusions

Nous avons présenté ici une nouvelle approche pour augmenter la stabilité thermique et optique de résines PDMS en utilisant des additifs bio-sourcés à savoir les nanocristaux de cellulose (NCC). Avant de s'intéresser aux propriétés des composites développés, la surface des NCC a été silylée ou acétylée afin de fournir des fonctions pouvant favoriser la dispersion des nanoparticules hydrophiles dans la matrice hydrophobe. Le greffage de fonctions polysiloxane, cinnamate, chloroacétate ou encore trifluoroacétate sur la surface des NCC a été effectué. Le succès des réactions de greffage a été validé par des analyses FT-IR et par RMN du solide, sauf dans le cas des NCC modifiés avec les fonctions trifluoroacétate de vinyle qui contenait des fluorures mais ne présentaient pas les fonctions ester attendues.

Plusieurs nanocomposites ont ensuite été préparés par réticulation d'une résine PDMS déjà qualifiée pour des applications spatiales, en présence de 0,5 et 4 % massique de NCC modifiés et non modifiés. Les propriétés thermo-mécaniques et la transparence avant irradiation UV des films préparés n'évoluent pas après l'incorporation des charges, indiquant que les nanoparticules n'ont pas d'influence sur la formation du réseau quelle que soit la concentration en additifs utilisée. La stabilité thermique des matériaux a considérablement été améliorée avec l'ajout de NCC même lorsque la surface de ces derniers n'a pas été modifiée. Cette influence positive est expliquée par l'apparition d'espèces stabilisantes lors de la dépolymérisation de la cellulose pouvant limiter la dégradation de la chaîne polydiméthylsiloxane. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'ajout de NCC silylés et cinnamates facilement dispersables dans la matrice PDMS. La stabilité thermique ($T_{d\ max}$) des PDMS a été augmentée de 105°C avec seulement 0,5 % massique de NCC et de 140°C lors de l'utilisation de 4 % massique.

Nous avons également montré qu'il est possible d'améliorer la stabilité optique des polydiméthylsiloxanes en utilisant des NCC halogénés. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'emploi de seulement 1 % massique de nanocristaux chlorés qui ont permis l'amélioration de la stabilité aux UV de 6,9 % dans la gamme de longueurs d'onde 250 - 400 nm. Cet additif peut présenter le meilleur compromis entre l'augmentation des stabilités thermique et optique. Cependant, il est nécessaire d'optimiser le pourcentage de modification des groupements hydroxyles de la cellulose ainsi que le taux de charges utilisé dans la matrice PDMS. En effet, les propriétés des PDMS pourraient être encore améliorées en utilisant une combinaison synergique des fonctions halogénées et silylées. Les résultats actuels montrent le

potentiel de nanocristaux de cellulose fonctionnalisés comme charges actives dans des matrices polysiloxanes qui peuvent trouver ainsi des applications dans la stabilisation thermique et optique de nouveaux revêtements. Les avantages de la fonctionnalisation de surface des NCC ont été démontrés de par les stratégies et réactifs de synthèse sélectionnés, mais des avancées pourraient être faites en étudiant d'autres agents de silylation et d'acylation afin d'améliorer le taux de fonctionnalisation de leur surface.

Références bibliographiques

- (1) Delman, A. D.; Landy, M.; Simms, B. B. Photodecomposition of Polymethylsiloxane. *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1969**, 7 (12), 3375–3386.
- (2) Smeenk, N. J.; Mooney, C.; Feenstra, J.; Mulder, P.; Rohr, T.; Semprimoschnig, C. O. a.; Vlieg, E.; Schermer, J. J. Space Environmental Testing of Flexible Coverglass Alternatives Based on Siloxanes. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98 (12), 2503–2511.
- (3) Zhang, L. X.; He, S. Y.; Xu, Z.; Wei, Q. Damage Effects and Mechanisms of Proton Irradiation on Methyl Silicone Rubber. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 83 (2–3), 255–259.
- (4) Hill, D. J. .; Preston, C. M. .; Salisbury, D. J.; Whittaker, A. K. Molecular Weight Changes and Scission and Crosslinking in Poly(dimethyl Siloxane) on Gamma Radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, 62 (1), 11–17.
- (5) Jochem, H.; Rejsek-Riba, V.; Maerten, E.; Remaury, S.; Solé, S.; Sierra, G.; Baceiredo, A.; Guillaumon, O. Effects of 400 keV Electrons Flux on Two Space Grade Silicone Rubbers. *Mater. Chem. Phys.* **2013**, 141 (1), 189–194.
- (6) Vasilets, V. N.; Kovalchuk, A. V.; Ponamarev, A. N. Photooxydation of Siloxane Polymers under Vacuum Ultraviolet Irradiation. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **1994**, 7 (1), 165–174.
- (7) Fischer, H. R.; Semprimoschnig, C.; Mooney, C.; Rohr, T.; van Eck, E. R. H.; Verkuijlen, M. H. W. Degradation Mechanism of Silicone Glues under UV Irradiation and Options for Designing Materials with Increased Stability. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98 (3), 720–726.
- (8) Lin, Q.; Angelopoulou, M.; Katnani, A. D.; Ratnam Sooriyakumamnr. Silsesquioxane Polymers, Method of Synthesis, Photoresist Composition, and Multilayer Lithographic Method, No. 6,087,064, 2000.
- (9) Chiavari, C.; Balbo, A.; Bernardi, E.; Martini, C.; Zanotto, F.; Vassura, I.; Bignozzi, M. C.; Monticelli, C. Organosilane Coatings Applied on Bronze: Influence of UV Radiation and Thermal Cycles on the Protectiveness. *Prog. Org. Coatings* **2015**, 82, 91–100.
- (10) Kotlík, P.; Doubravová, K.; Horálek, J.; Kubáč, L.; Akrman, J. Acrylic Copolymer Coatings for Protection against UV Rays. *J. Cult. Herit.* **2014**, 15 (1), 44–48.
- (11) Lima, J. F. de; Martins, R. F.; Serra, O. A. Transparent UV-Absorbers Thin Films of Zinc Oxide: Ceria System Synthesized via Sol–gel Process. *Opt. Mater. (Amst)*. **2012**, 35 (1), 56–60.
- (12) Girigoswami, K.; Viswanathan, M.; Murugesan, R.; Girigoswami, A. Studies on Polymer-Coated Zinc Oxide Nanoparticles: UV-Blocking Efficacy and in Vivo Toxicity. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, 56, 501–510.
- (13) Hanu, L. G.; Simon, G. P.; Cheng, Y.-B. Thermal Stability and Flammability of Silicone Polymer Composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, 91 (6), 1373–1379.
- (14) Han, Y.; Zhang, J.; Shi, L.; Qi, S.; Cheng, J.; Jin, R. Improvement of Thermal Resistance of Polydimethylsiloxanes with Polymethylmethoxysiloxane as Crosslinker. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (1), 242–251.
- (15) Chen, D.; Chen, F.; Hu, X.; Zhang, H.; Yin, X.; Zhou, Y. Thermal Stability, Mechanical and Optical Properties of Novel Addition Cured PDMS Composites with Nano-Silica Sol and MQ Silicone Resin. *Compos. Sci. Technol.* **2015**, 117, 307–314.
- (16) Bojinov, V. B. Synthesis of Novel Bifunctional Hindered amine–UV Absorber Polymer

- Stabilizers. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (1), 128–135.
- (17) Dobashi, Y.; Ohkatsu, Y. Dependence of Ultraviolet Absorbers' Performance on Ultraviolet Wavelength. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (2), 436–447.
- (18) Sawicki, E. Synthesis and Ultraviolet Absorption Spectra Studies of 2,3- and 3,4-Disubstituted Carbazoles'. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *76* (10), 664–667.
- (19) Michinobu, T.; Osako, H.; Shigehara, K. Synthesis and Properties of 1,8-Carbazole-Based Conjugated Copolymers. *Polymers (Basel)*. **2010**, *2* (3), 159–173.
- (20) Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G. Platinum Catalysts Used in the Silicone Industry. *Platin. Metals Rev.* **1997**, *41* (2), 66–75.
- (21) de Vekki, D. A.; Spevak, V. N.; Kuchaev, E. A.; Skvortsov, N. K. Hydrosilylation of Siloxanes in the Presence of Pt(II) and Pt(IV) Complexes. *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75* (11), 1757–1762.
- (22) McCusker, M. A UVA/HALS Primer: Everything You've Ever Wanted to Know about Light Stabilizers—part II. *Met. Finish.* **1999**, *97* (6), 83–86.
- (23) Gijssman, P.; Hennekens, J.; Tummers, D. The Mechanism of Action of Hindered Amine Light Stabilizers. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *39* (2), 225–233.
- (24) Balabanovich, A. I.; Klimovtsova, I. A.; Prokopovich, V. P.; Prokopchuk, N. R. Thermal Stability and Thermal Decomposition Study of Hindered Amine Light Stabilizers. *Thermochim. Acta* **2007**, *459* (1–2), 1–8.
- (25) Pickett, J. E. Review and Kinetic Analysis of the Photodegradation of UV Absorbers. *Macromol. Symp.* **1997**, *115* (1), 127–141.
- (26) Razaz, S. B.; Afsharnia, A.; Ahmadi, A. Synthesis of Anthraquinone Containing Acrylates and Their Applications as UV-Absorber and UV-Curable Monomers. *J. Appl. Chem. Res.* **2011**, *18*, 13–17.
- (27) van Dijken, A.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; Rothe, C.; Monkman, A.; Bach, I.; Stössel, P.; Brunner, K. Carbazole Compounds as Host Materials for Triplet Emitters in Organic Light-Emitting Diodes: Polymer Hosts for High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (24), 7718–7727.
- (28) Meththananda, I. M.; Parker, S.; Patel, M. P.; Braden, M. The Relationship between Shore Hardness of Elastomeric Dental Materials and Young's Modulus. *Dent. Mater.* **2009**, *25* (8), 956–959.
- (29) Camino, G.; Lomakin, S. ; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (6), 2395–2402.
- (30) Camino, G.; Lomakin, S. ; Lageard, M. Thermal Polydimethylsiloxane Degradation. Part 2. The Degradation Mechanisms. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (7), 2011–2015.
- (31) Lewis, L. N.; Lewis, N. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation - Colloid Formation as the Essential Step. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (23), 7228–7231.
- (32) Kaci, M.; Hebal, G.; Touati, N.; Rabouhi, A.; Zaidi, L.; Djidjelli, H. Kinetic Study of Hindered Amine Light Stabilizer Photografting in Poly(propylene) Films under Natural Weathering and Accelerated UV Conditions: Effect of Additive Concentration. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289* (7), 681–687.
- (33) Avondo, G.; Vovelle, C.; Delbourgo, R. The Role of Phosphorus and Bromine in Flame

- Retardancy. *Combust. Flame* **1978**, *31*, 7–16.
- (34) Hutzinger, O.; Dumler, R.; Lenoir, D.; Teufl, C.; Thoma, H. PBDD and PBDF from Brominated Flame Retardants: Combustion Equipment, Analytical Methodology and Synthesis of Standards. *Chemosphere* **1989**, *18* (1–6), 1235–1242.
- (35) Hutzinger, O.; Sundström, G.; Safe, S. Environmental Chemistry of Flame Retardants Part I. Introduction and Principles. *Chemosphere* **1976**, *5* (1), 3–10.
- (36) Li, L.; Wang, P.; Hu, Y.; Lin, G.; Wu, Y.; Huang, W.; Zhao, Q. Novel Carbazole Derivatives with Quinoline Ring: Synthesis, Electronic Transition, and Two-Photon Absorption Three-Dimensional Optical Data Storage. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *139*, 243–252.
- (37) Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.-P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44* (22), 3358–339
- (38) Siqueira, G.; Bras, J.; Dufresne, A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers (Basel)*. **2010**, *2* (4), 728–765.
- (39) Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (24), 5438–5466.
- (40) Boonstra, B. B. Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: A Review. *Polymer (Guildf)*. **1979**, *20* (6), 691–704.
- (41) Tingaut, P.; Zimmermann, T.; Sèbe, G. Cellulose Nanocrystals and Microfibrillated Cellulose as Building Blocks for the Design of Hierarchical Functional Materials. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (38), 20105-20111.
- (42) Lin, N.; Huang, J.; Dufresne, A. Preparation, Properties and Applications of Polysaccharide Nanocrystals in Advanced Functional Nanomaterials: A Review. *Nanoscale* **2012**, *4* (11), 3274-3294.
- (43) Eyley, S.; Thielemans, W. Surface Modification of Cellulose Nanocrystals. *Nanoscale* **2014**, *6* (14), 7764–7779.
- (44) Habibi, Y. Key Advances in the Chemical Modification of Nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (5), 1519–1542.
- (45) Sirvi, J. A.; Kolehmainen, A.; Visanko, M.; Liimatainen, H.; Niinimäki, J.; Hormi, O. E. O. Strong, Self-Standing Oxygen Barrier Films from Nanocelluloses Modified with Regioselective Oxidative Treatments. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (16), 14384–14390.
- (46) Österberg, M.; Vartiainen, J.; Lucenius, J.; Hippi, U.; Seppälä, J.; Serimaa, R.; Laine, J. A Fast Method to Produce Strong NFC Films as a Platform for Barrier and Functional Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (11), 4640–4647.
- (47) Fukuzumi, H.; Saito, T.; Iwata, T.; Kumamoto, Y.; Isogai, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (1), 162–165.
- (48) Moon, R. J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose Nanomaterials Review: Structure, Properties and Nanocomposites. *Chem Soc Rev* **2011**, *40* (7), 3941–3994.
- (49) Zhang, Z.; Tingaut, P.; Rentsch, D.; Zimmermann, T.; Sèbe, G. Controlled Silylation of Nanofibrillated Cellulose in Water: Reinforcement of a Model Polydimethylsiloxane Network.

ChemSusChem. **2015**, 8 (16), 2681–2690.

- (50) Dufton, P. W. *Additives and Materials*. iSmithers Rapra Publishing, 1995.
- (51) Sèbe, G.; Ham-Pichavant, F.; Pecastaings, G. Dispersibility and Emulsion-Stabilizing Effect of Cellulose Nanowhiskers Esterified by Vinyl Acetate and Vinyl Cinnamate. *Biomacromolecules* **2013**, 14 (8), 2937–2944.
- (52) Abrakhi, S.; Péralta, S.; Cantin, S.; Fichet, O.; Teyssié, D. Synthesis and Characterization of Photosensitive Cinnamate-Modified Cellulose Acetate Butyrate Spin-Coated or Network Derivatives. *Colloid Polym. Sci.* **2012**, 290 (5), 423–434.
- (53) Dong, X. M.; Revol, J.-F.; Gray, D. G. Effect of Microcrystallite Preparation Conditions on the Formation of Colloid Crystals of Cellulos. *Cellulose* **1998**, 5 (1), 19–32.
- (54) Beck-Candanedo, S.; Roman, M.; Gray, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules* **2005**, 6 (2), 1048–1054.
- (55) Sèbe, G.; Brook, M. A. Hydrophobization of Wood Surfaces: Covalent Grafting of Silicone Polymers. *Wood Sci. Technol.* **2001**, 35 (3), 269–282.
- (56) Tsuboi, M. Infrared Spectrum and Crystal Structure of Cellulose. *J. Polym. Sci.* **1957**, 25 (109), 159–171.
- (57) Cai, D.; Neyer, A.; Kuckuk, R.; Heise, H. M. Raman, Mid-Infrared, near-Infrared and Ultraviolet–visible Spectroscopy of PDMS Silicone Rubber for Characterization of Polymer Optical Waveguide Materials. *J. Mol. Struct.* **2010**, 976 (1–3), 274–281.
- (58) Casserly, T. B.; Gleason, K. K. Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Films from Methylmethoxysilanes. *Plasma Process. Polym.* **2005**, 2 (9), 679–687.
- (59) Tingaut, P.; Weigenand, O.; Militz, H.; Jéso, B. De; Sèbe, G. Functionalisation of Wood by Reaction with 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane: Grafting and Hydrolysis of the Triethoxysilane End Groups. *Holzforschung* **2005**, 59 (4), 397–404.
- (60) Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D.; Bryce, D. L. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5th ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: New York, 1991.
- (61) Haas, H. C.; Emerson, E. S.; Schuler, N. W. Polyvinyl Trifluoroacetate. *J. Polym. Sci.* **1956**, 22 (101), 291–302.
- (62) Shafizadeh, F. Introduction to Pyrolysis of Biomass. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1982**, 3 (4), 283–305.
- (63) Roman, M.; Winter, W. T. Effect of Sulfate Groups from Sulfuric Acid Hydrolysis on the Thermal Degradation Behavior of Bacterial Cellulose. *Biomacromolecules* **2004**, 5 (5), 1671–1677.
- (64) Mesch, K. A. Heat Stabilizers. *Plast. Addit. Compd.* **1999**, 1 (4), 24–29.
- (65) Wang, J.; Huang, Q.-A.; Yu, H. Young's Modulus of Silicon Nanoplates at Finite Temperature. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, 255 (5), 2449–2455.
- (66) Ohnishi, A.; Toyotome, N.; Ninomiya, K.; Hayashi, T. Measurements of Solar Absorptance and Thermal Emittance. *Electr. Eng. Japan* **1983**, 103 (1), 125–132.
- (67) ECSS Secreteriat ESA-ESTEC. *Measurements of thermo-optical properties of thermal control materials*, ECSS-Q-ST-70-09C; Noordwijk, The Netherlands, 2008, 33 p.

- (68) Eita, M.; El Sayed, R.; Muhammed, M. Optical Properties of Thin Films of Zinc Oxide Quantum Dots and Polydimethylsiloxane: UV-Blocking and the Effect of Cross-Linking. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 387 (1), 135–140.

Chapitre IV : Étude de la stabilité thermique et de l'évolution des propriétés optiques des PDMS sous irradiation UV par substitution du système catalytique

I. Résumé.....	140
II. Introduction.....	141
III. Résultats et discussion.....	142
III.I. Sélection des dérivés organométalliques.....	142
III.II. Étude des conditions de réticulation.....	144
III.III. Étude des propriétés physico-chimiques du PDMS après réticulation.....	145
III.III.1. Étude des propriétés thermo-mécaniques.....	145
III.III.2. Étude de la densité de réticulation.....	146
III.III.3. Étude de la stabilité thermique des systèmes obtenus.....	147
III.III.4. Étude de la surface/tranche du matériau et des espèces colloïdales formées initialement dans les PDMS.....	150
III.IV. Caractérisations des performances optiques des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations UV.....	153
IV. Conclusions.....	158

I. Résumé

Les résines polydiméthylsiloxanes sont couramment utilisées dans le domaine aérospatial pour leurs propriétés très attractives. En règle générale, la réticulation des PDMS linéaires est effectuée par hydrosilylation avec des catalyseurs au platine hautement réactifs tel que le catalyseur de Karstedt. Cependant, une exposition prolongée des polydiméthylsiloxanes aux irradiations UV solaires entraîne le jaunissement du matériau. De nombreuses études ont mis en évidence la formation d'espèces colloïdales à base de platine favorisant l'absorption du matériau. L'objectif de ce chapitre est d'étudier la stabilité thermique initiale des polydiméthylsiloxanes et l'évolution des performances optiques de ces résines soumises aux irradiations UV en atmosphère inerte sur une gamme de longueurs d'onde allant du domaine ultraviolet au visible proche infrarouge (250 à 1000 nm) en substituant le système catalytique actuellement utilisé par d'autres dérivés organométalliques préalablement sélectionnés.

Des polydiméthylsiloxanes ont été réticulés avec cinq dérivés organométalliques différents à base de Pt et Rh suivant un protocole de réticulation précis. La température maximale de dégradation (Td_{max}) a été augmentée et plus particulièrement pour les PDMS réticulés avec le chloro (1-5 cyclooctadiène) rhodium (I) (Rh 1) et le chloro (norbornadiène) rhodium (I) (Rh 2) dont la Td_{max} a été augmentée de 75°C comparé au système de référence passant de 405°C à 480°C. Confrontés à des irradiations UV spécifiques, les résines réticulées avec le dichloro (1,5-cyclooctadiène) Platine (II) (Pt 2) ont présenté un gain en stabilité optique non négligeable, autour de 12 % dans la gamme de longueurs d'onde 250 - 400 nm.

II. Introduction

Les véhicules spatiaux embarquent des équipements très sensibles tels que des détecteurs, des cellules solaires et des instruments de mesure qui requièrent un contrôle très précis en température afin d'assurer un processus de fonctionnement stable pendant toute la durée des missions. Les conditions extrêmes retrouvées en environnement conduisent à des dégradations irréversibles des revêtements externes utilisés pour le contrôle thermique [1][2][3]. En effet, les revêtements ont besoin de résister à plusieurs types de particules chargées, comme les protons et les électrons, ou encore aux rayonnements UV ainsi qu'aux variations de température importantes.

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, les polydiméthylsiloxanes jouent un rôle essentiel dans le domaine spatial en particulier pour sa flexibilité. Les polydiméthylsiloxanes possèdent des propriétés répondant au cahier des charges car elles sont transparentes dans le domaine UV-Vis-PIR et présentent une bonne stabilité thermique initiale [4].

Plusieurs synthèses sont connues pour l'obtention de PDMS linéaires. En effet, ils peuvent être obtenus par polymérisation anionique par ouverture de cycle à partir de cyclosiloxanes ou encore par polycondensation d'oligomères linéaires [5][6]. En ce qui concerne la réticulation des PDMS linéaires, cette dernière peut être réalisée par différentes voies à savoir, radicalaire, polyaddition et polycondensation. Dans ce travail, la réticulation a été réalisée par polyaddition et plus exactement par hydrosilylation [7][8]. Cette méthode de réticulation est couramment utilisée dans l'industrie pour préparer des composés possédant des liaisons carbone-silicium ou encore pour réticuler des polymères linéaires [9][10]. Un des catalyseurs les plus utilisés est le catalyseur de Karstedt (Pt 0). Mais comme nous l'avons mentionné précédemment, il facilite la formation initiale de particules colloïdales lors du procédé de réticulation, à l'intérieur de la matrice, augmentant l'absorbance du matériau [11][12]. Le revêtement de protection doit rester le plus transparent possible afin que la cellule solaire se trouvant derrière le matériau puisse absorber la même dose de rayonnements UV au cours du temps pour garantir son fonctionnement pendant toute la durée de la mission.

Dans ce chapitre, la stratégie envisagée a été de limiter la formation d'espèces colloïdales en remplaçant le système catalytique actuellement utilisé pour la réticulation des PDMS [13][14]. Par conséquent, de nouveaux catalyseurs organométalliques à base de rhodium et de platine ont été sélectionnés. Les propriétés thermiques, thermo-mécaniques ainsi que

l'évolution des propriétés optiques des PDMS développés soumis à des irradiations UV solaires ont été étudiées.

III. Résultats et discussion

III.1. Sélection des dérivés organométalliques

Les matériaux ont été réticulés par hydrosilylation à partir de deux types de chaînes PDMS linéaires fonctionnalisés par des groupements hydrogénosilanes et vinyles [15][16]. Ce mécanisme est basé sur plusieurs étapes simples, comme une étape d'addition oxydante et d'élimination réductrice qui sont des étapes fondamentales de la chimie organométallique pour la coordination/insertion d'oléfines par hydrosilylation (Schéma IV-1) [27]. Ce type de mécanisme a été détaillé par de nombreuses équipes pour expliquer également la formation d'espèces colloïdales [7][18]. En effet, la présence d'une période d'induction qui caractérise le temps entre le début de la réaction et l'observation de son apparition, entraîne la formation d'espèces colorées co-catalysées par l'oxygène. L'apparition de ces intermédiaires colloïdaux foncés à base de platine augmente l'activité optique du matériau le rendant plus sensible aux rayonnements UV [7].

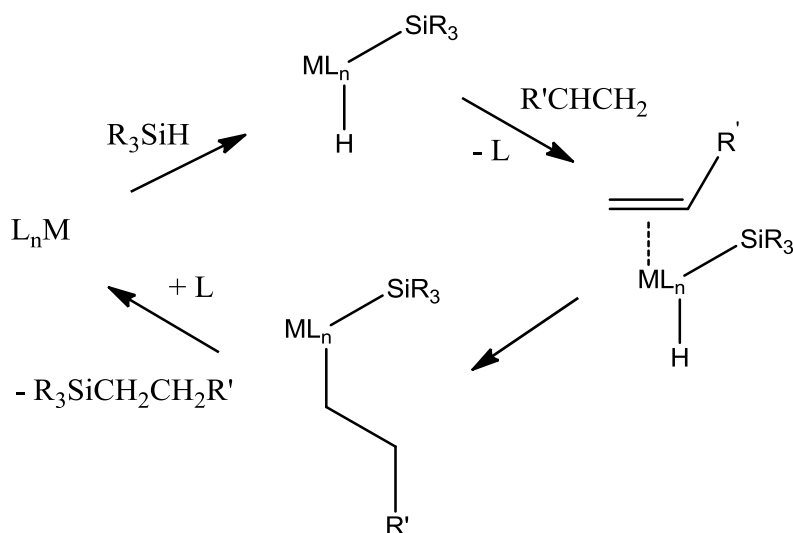


Schéma IV-1. Mécanisme d'hydrosilylation proposé par Chalk-Harrod lors de la réticulation de siloxanes [17]

Dans ces travaux, les PDMS linéaires ont été réticulées à l'aide de quatre dérivés organométalliques ainsi que le catalyseur de référence (Schéma IV-2). Le remplacement du système au Pt(0) Karstedt s'est basé sur différents travaux [8][18]. En effet, il est important de

considérer des paramètres intrinsèques à chaque système catalytique comme le nombre d'électrons de valence (NEV), le degré d'oxydation du métal (DO) ainsi que la nature chimique des ligands présents sur le centre métallique pouvant influencer l'étape fondamentale de coordination du mécanisme. Dans notre cas, les catalyseurs sélectionnés possèdent 16 électrons de valence favorisant l'étape de coordination. L'introduction des ligands halogénés a été envisagée afin d'induire une stabilité thermique plus importante du matériau. Les catalyseurs ont également été sélectionnés en fonction de leur stabilité relative en milieu atmosphérique afin de permettre une réticulation dans des conditions industrielles (15h, 70°C). De plus, chaque dérivé organométallique possède des ligands de nature chimique différente induisant diverses géométries, à savoir octaédrique (Pt 2), tétraédrique (Rh 3), plan carré (Rh 1 et 2) et géométrie trigonale plane (Pt Réf). Les géométries différentes de ces complexes ont un effet sur l'éclatement des orbitales modifiant ainsi les propriétés électrostatiques du complexe et pouvant influencer l'étape de coordination du mécanisme. Tous les matériaux ainsi préparés ont été caractérisés par DSC, DMA et ATG afin d'observer l'influence des nouveaux dérivés organométalliques sur les conditions de réticulation ainsi que sur les propriétés thermo-mécaniques et thermiques avant vieillissement UV.

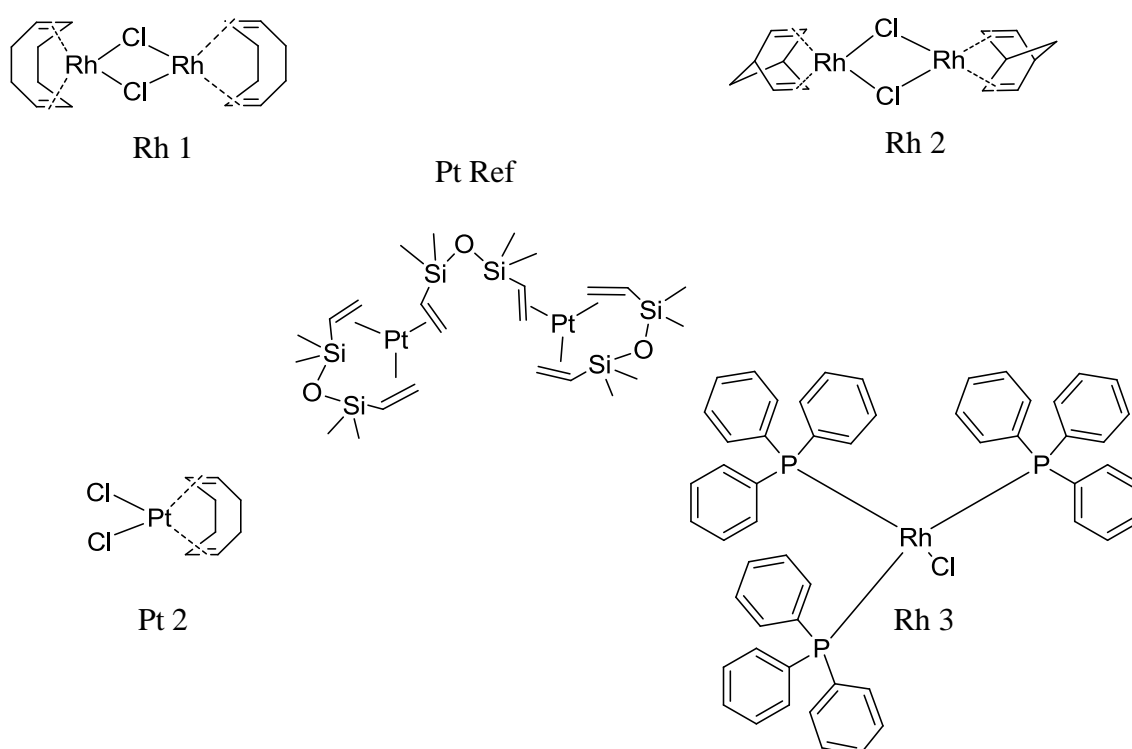


Schéma IV-2. Structure chimique des catalyseurs sélectionnés pour la réticulation des PDMS, Pt Réf: Pt (0) Karstedt, Pt 2: dichloro (1,5-cyclooctadiène) Platine (II), Rh 1: chloro (1-5 cyclooctadiène) rhodium (I), Rh 2: chloro (norbornadiène) rhodium (I) et Rh 3: chlorotris (triphenylphosphine) rhodium (I)

III.II. Étude des conditions de réticulation

Des analyses en DSC ont été réalisées sur les polymères non réticulés afin de conclure quant à l'influence du catalyseur sur les conditions de réticulation. Les formulations non réticulées ont été plongées dans de la glace puis placées dans le four de l'appareil DSC afin d'observer la température des pics exothermiques caractéristiques de l'étape de réticulation lors de la première rampe en température. Des températures de réticulation proches ou plus élevées ont été observées pour les nouveaux systèmes catalytiques comparés au PDMS de référence (Figure IV-1). En effet, la température maximale de l'exotherme de réticulation a été mesurée à 80°C pour le système de référence alors que cette dernière a été déterminée à 85°C pour le Pt 2, 90°C pour le Rh 1, 110°C pour le Rh 2 et 130°C pour le Rh 3 (Figure IV-1). La nature des ligands et du métal influence la température optimale de réticulation des chaînes PDMS. Malgré des valeurs différentes de cette température, notre cahier des charges nous impose un processus de réticulation à 70°C pendant 15h. Ce procédé est adapté au catalyseur de référence puisque le début de l'exotherme de réticulation pour ce type de système est observé autour de 70°C (Figure IV-1). Tous les systèmes ont été réticulés en suivant ce même protocole expérimental.

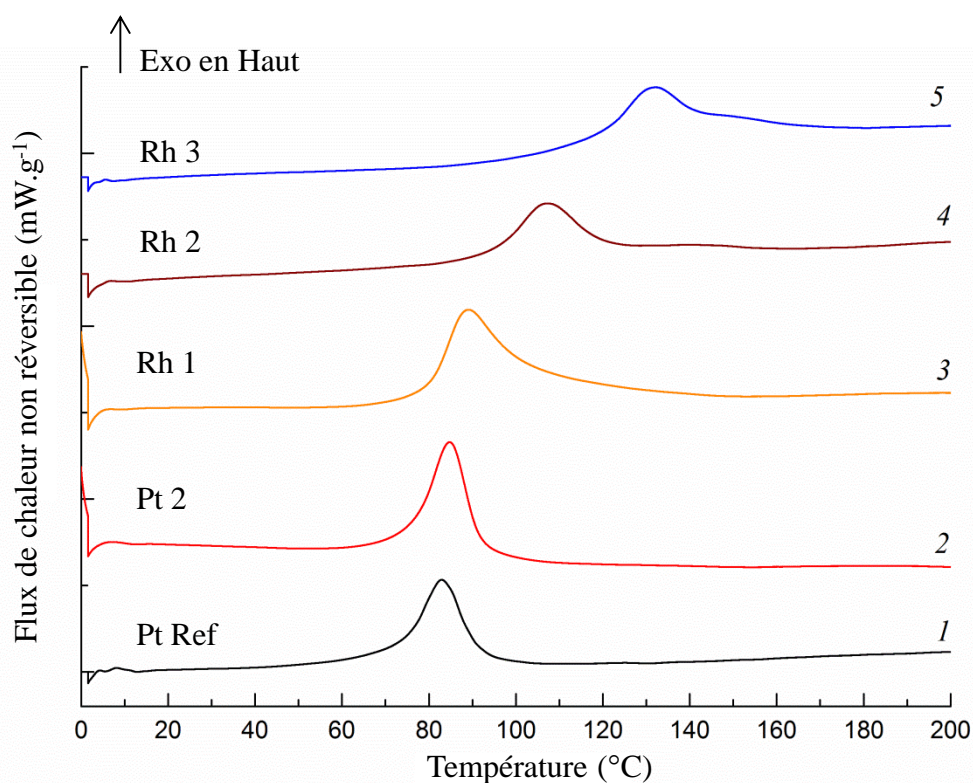


Figure IV-1. Exotherme de réticulation mesuré par DSC pour chaque catalyseur étudié

III.III. Étude des propriétés physico-chimiques du PDMS après réticulation

III.III.1. Étude des propriétés thermo-mécaniques

Tous les systèmes PDMS développés ont été caractérisés par DSC et par DMA. Ces analyses ont permis de déterminer la température optimale de réticulation ainsi que la valeur du module élastique (E') dans l'objectif de valider les conditions de réticulation données par notre cahier des charges.

Les analyses réalisées par DSC sur les systèmes réticulés n'ont pas révélé la présence d'exotherme résiduel de réticulation signifiant que les conditions utilisées sont efficaces pour réticuler les PDMS linéaires. Les températures de transition vitreuse ont été mesurées autour de -120°C pour tous les échantillons. La valeur du module élastique des PDMS réticulés a été déterminée par DMA en mode compression autour de 1 MPa pour tous les PDMS à l'exception du système à base de Rh 3 (Figure IV-2). Cette valeur comprise entre 0,1 et 30 MPa est caractéristique des matériaux élastomères et a permis de conclure quant à l'efficacité du protocole de réticulation utilisé [19]. La valeur plus faible pour E' autour de 0,1 MPa mesurée pour le Rh 3 s'explique par une température optimale de réticulation plus élevée, probablement liée à une réticulation partielle malgré l'absence d'exotherme lors de la 2^{ème} rampe en température en DSC. Une augmentation du module élastique a été observée pour ce système à partir de 160°C tendant alors vers une valeur comparable à celle des autres systèmes catalytiques (Figure IV-2). Une augmentation de E' a également été observée pour le Rh 1 à partir de 160°C avec une valeur du module atteignant 2,0 MPa à 200°C . Les augmentations de module élastique peuvent être attribuées à des post-réticulations *via* les fonctions réactives présentes en bout de chaîne.

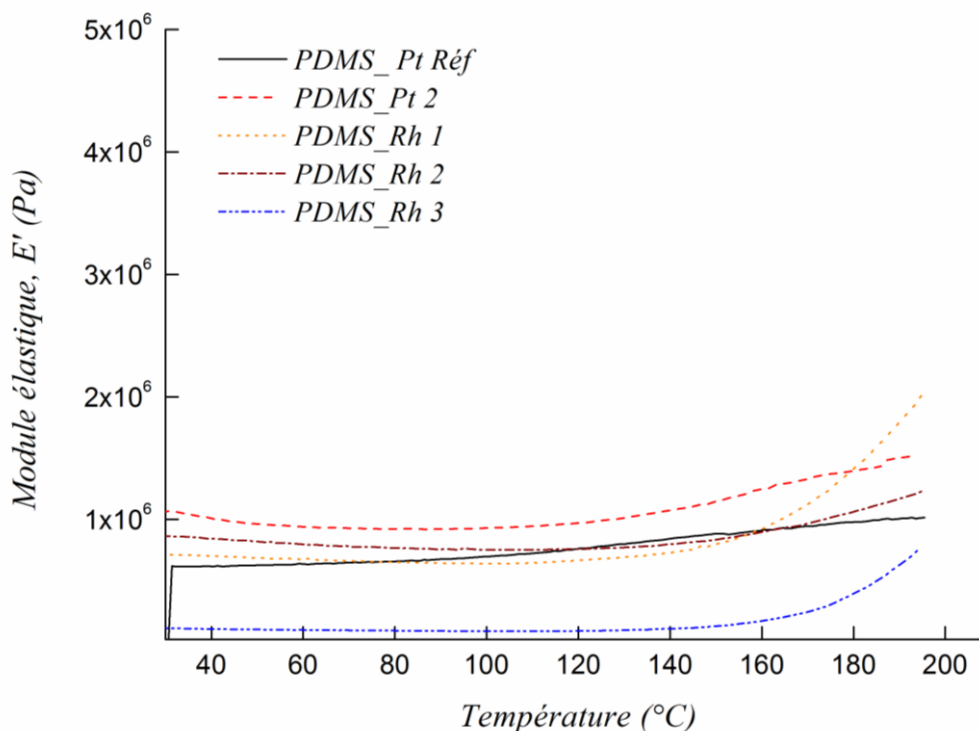


Figure IV-2. Évolution du module élastique (E') en mode compression de 30 à 200°C des PDMS réticulés avec les différents systèmes catalytiques étudiés.

III.III.2. Étude de la densité de réticulation

Des mesures de taux de gonflement ont ensuite été réalisées afin de conclure quant à la densité de réticulation des réseaux obtenus. Afin de réaliser ces mesures, des échantillons sous forme de pastilles ont tout d'abord été préparés à l'aide de moules en téflon. Le diamètre et l'épaisseur des pastilles ont ensuite été mesurés à l'aide d'un pied à coulisse afin d'en calculer leur volume. Ces pastilles ont ensuite été placées dans 20 ml d'heptane en milieu fermé pendant 48 h. Les masses initiales avant gonflement ainsi que celles après gonflement ont été relevées. À partir de ces données, nous avons pu calculer le taux de gonflement de chaque système en utilisant la formule suivante (eq.1) [20].

$$Q_{Heptane} = 1 + \left(\frac{m_f}{m_i} - 1 \right) \left(\frac{\rho_{PDMS}}{\rho_{sol}} \right) \quad \text{eq.1}$$

Avec m_f : masse de la pastille après gonflement ; m_i : masse initiale de la pastille avant gonflement ; ρ_{sol} : masse volumique du solvant utilisé pour le gonflement et ρ_{PDMS} : masse volumique de la pastille

Les résultats obtenus pour chaque PDMS sont indiqués dans le Tableau IV-1. Les valeurs calculées pour les taux de gonflement sont en adéquation avec les valeurs des températures optimales de réticulation déterminées par DSC. En effet, les systèmes réticulant à des températures plus élevées présentent des taux de gonflement supérieurs à celui de la référence. Nous pouvons également corréler le résultat obtenu par DMA à la mesure de taux de gonflement effectué pour le système au Rh 3. Ce système possède une température de réticulation plus élevée et les conditions de réticulation utilisées ne permettent qu'une réticulation partielle du réseau expliquant ainsi les valeurs du module élastique et du taux de gonflement.

Tableau IV-1. Valeurs du taux de gonflement en fonction du système catalytique utilisé.

Système catalytique utilisé	Taux de gonflement (en %)
Pt Réf	2,05
Pt 2	2,18
Rh 1	2,43
Rh 2	2,73
Rh 3	2,92

III.III.3. Étude de la stabilité thermique des systèmes obtenus

Des analyses ATG ont ensuite été effectuées afin de déterminer l'influence du catalyseur et notamment des ligands sur la stabilité thermique des polydiméthylsiloxanes (Figure IV-3). La température de dégradation à 5 % de perte de masse ($Td_{5\%}$) pour le PDMS réticulé avec le catalyseur de Karstedt a été mesurée à 360°C et sa température maximale de dégradation (Td_{max}) à 405°C. Comme mentionné dans le chapitre précédent, la dégradation thermique principale des PDMS correspond à la dépolymérisation du squelette de sa chaîne polymère par la scission aléatoire des chaînes macromoléculaires. La scission de ces chaînes conduit alors à la formation de siloxanes cycliques de plus faibles masses molaires entraînant ainsi la dégradation thermique du matériau [21][22][23]. Les résultats obtenus pour les systèmes catalysés avec les nouveaux dérivés organométalliques sont présentés sur la Figure IV-3 et dans le Tableau IV-2. Quel que soit le système catalytique substituant le catalyseur de

référence, une importante augmentation de la stabilité thermique a été constatée. Comparé au système de référence, la $Td_{5\%}$ a été augmentée de 70°C pour le Pt 2, de 100°C pour le Rh 1, de 90°C pour le Rh 2 et le Rh 3. La Td_{max} a également augmenté de façon significative (de 60 à 80°C) quel que soit le dérivé organométallique. Concernant le taux de résidus (R en %), il a été mesuré constant pour tous les systèmes à 600°C autour de 22 % excepté pour le système au Pt 2 où il a été mesuré à 27 %.

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la structure du dérivé organométallique sur la stabilité thermique du PDMS. Comparés à la structure chimique du catalyseur de référence, les nouveaux systèmes présentent des ligands de natures différentes mais également un centre métallique différent pour certains. La différence importante de stabilité thermique entre le système de référence et les nouveaux systèmes utilisés peut être expliquée par la présence de ligands halogénés induisant une augmentation de la stabilité thermique des matériaux. Les halogènes (Cl, Br par exemple) sont bien connus pour être de bons retardateurs de flamme et ont été utilisés pendant de nombreuses années dans différents types d'applications et notamment comme stabilisants thermiques [24][25][26][27].

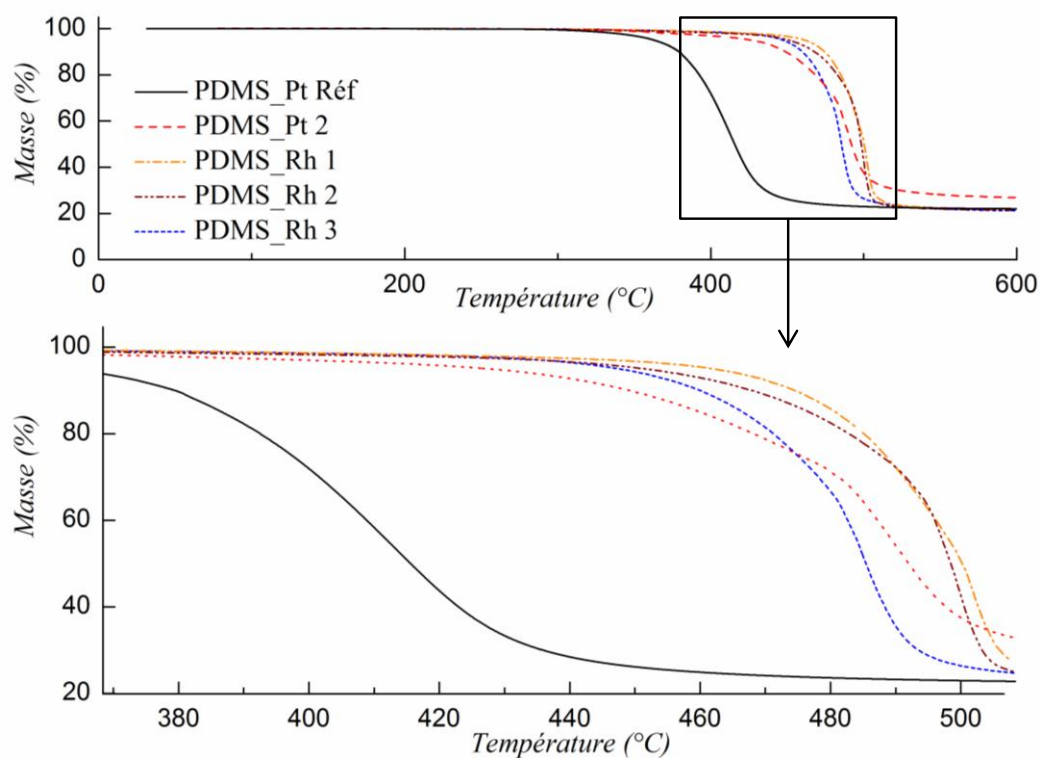


Figure IV-3. Analyses ATG des PDMS réticulés pour des dérivés organométalliques de type Pt ou Rh avec des ligands halogénés

Tableau IV-2. Températures de dégradation et taux de résidus des PDMS réticulés pour des dérivés organométalliques de type Pt ou Rh avec des ligands halogénés

Système catalytique utilisé	Td _{5%} (°C)	Td _{max} (°C)	R (%)
Pt Réf	360	405	22,0
Pt 2	430	470	26,9
Rh 1	460	480	21,9
Rh 2	450	480	21,4
Rh 3	450	465	21,2

Td_{5%} : température à 5 % de perte de masse; Td_{max} : la température maximale de dégradation;
R % : taux de résidus à 600°C

III.III.4. Étude de la surface/tranche du matériau et des espèces colloïdales formées initialement dans les PDMS

Afin de conclure quant à l'influence des systèmes catalytiques sur les propriétés des PDMS des analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi que des analyses en microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées. Des analyses sur la surface et sur la tranche des échantillons ont été réalisées par MEB avec pour objectif de contrôler l'état de surface ainsi que la présence de possibles défauts pouvant conduire à une dégradation plus importante (Figure IV-4 et Figure IV-5). Les échantillons observés par MEB présentent des surfaces homogènes sans défaut exceptés les matériaux réticulés avec le Pt 2 et le Rh 1 (Figure IV-4b & c). Les PDMS réticulés avec ces deux catalyseurs présentent de légères fissures minces en surface. La présence de ces fissures en surface peut être expliquée par la proximité entre le filament produisant les électrons et la surface du matériau lors de l'observation. De plus, les analyses sur la tranche de ces mêmes échantillons ne révèlent pas la présence de ces fissures (Figure IV-5b' & c') corroborant notre hypothèse et permettant de les négliger.

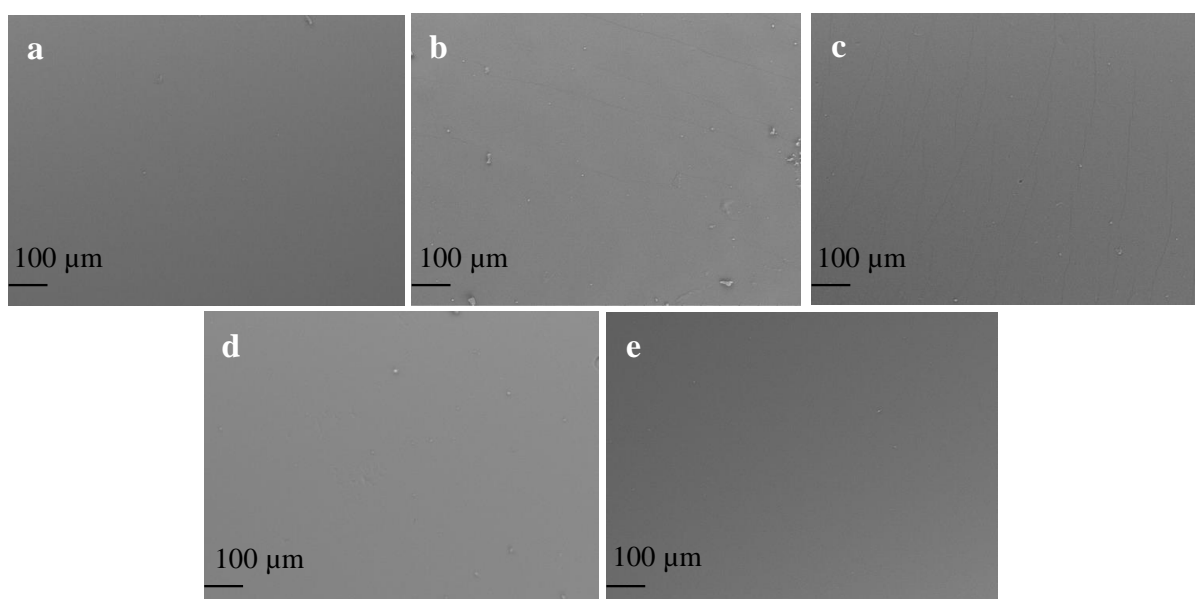


Figure IV-4. Images MEB de la surface des PDMS réticulés avec le Pt Réf (a), le Pt 2 (b), le Rh 1 (c), le Rh 2 (d), et le Rh3 (e).

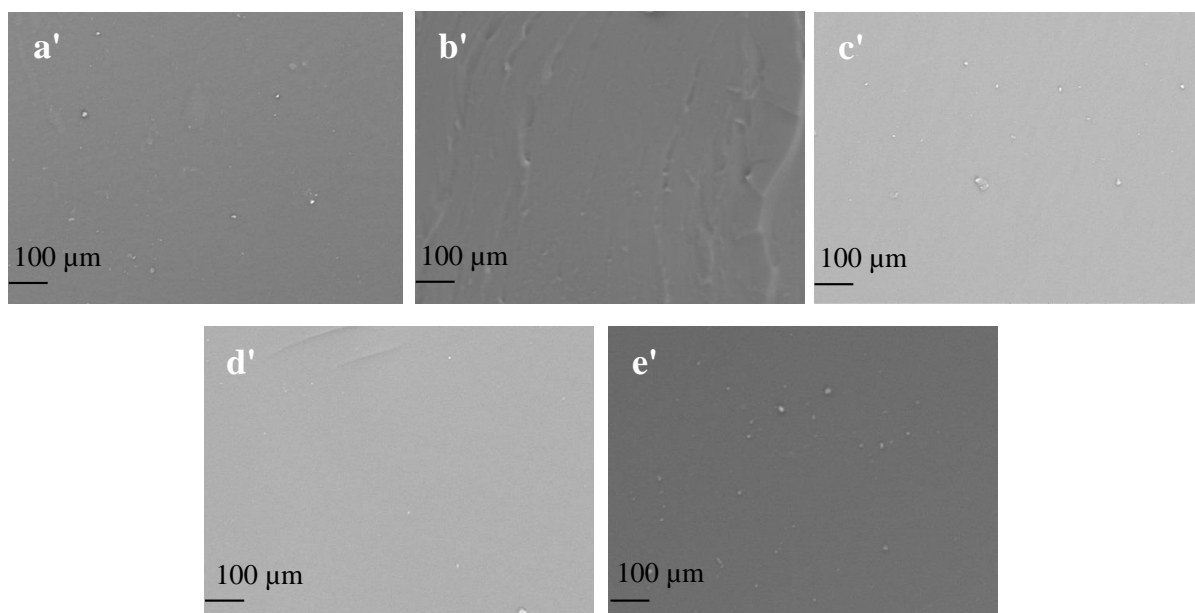


Figure IV-5. Images MEB réalisées sur la tranche des PDMS réticulés avec le Pt Réf (a'), le Pt 2 (b'), le Rh 1 (c'), le Rh 2 (d'), et le Rh3 (e')

Des analyses complémentaires ont été réalisées par microscopie électronique à transmission afin d'identifier la présence d'espèces colloïdales dans les matériaux avant irradiation UV et pouvant induire une augmentation de l'absorption de ces derniers. Les clichés réalisés sur deux échelles différentes ont mis en évidence la présence de cristallites sombres à base métallique malgré une utilisation catalytique de dérivés organométalliques employés pour la réticulation des matériaux (Figure IV-6 A & A'). Des études précédentes ont mis en évidence le fait que les particules de couleur sombre observées sont riches en catalyseur tandis que l'arrière-plan plus clair est dépourvu de métal et riche en silicone [13]. Des espèces colloïdales ont été observées quel que soit le dérivé organométallique utilisé lors de la réticulation du matériau (Figure IV-6 A & A'). Une taille moyenne de particules mesurée autour de 2,5 μm à 3,5 μm ainsi que des objets d'une taille bien définie autour de 1,2 μm ont été observés pour le PDMS-Pt Réf (Figure IV-6 a & a'). Des espèces colloïdales de différentes tailles ont été mesurées pour les nouveaux systèmes catalytiques. La taille des particules a été estimée entre 70 et 390 nm pour le Pt 2 (Figure IV-6 b & b'), de 160 à 600 nm pour le Rh 1 (Figure IV-6 c & c'), de 150 à 900 nm pour le Rh 2 (Figure IV-6 d & d') et de 130 nm à 1 μm pour le Rh 3 (Figure IV-6 e & e'). Comme il a été observé par TEM, la taille des espèces colloïdales s'avèrent être plus petite pour les nouveaux dérivés organométalliques allant de 70 nm à 1 μm comparés au catalyseur de référence (de 1,2 μm à 3,5 μm). La bibliographie décrit que la taille de l'espèce colloïdale est liée à son degré d'activité et ainsi

à son potentiel à absorber les rayonnements UV [17]. En effet, les particules d'une taille volumineuse vont présenter une absorption plus conséquente des rayonnements UV causant ainsi des dégradations plus importantes dans la matrice PDMS [17].

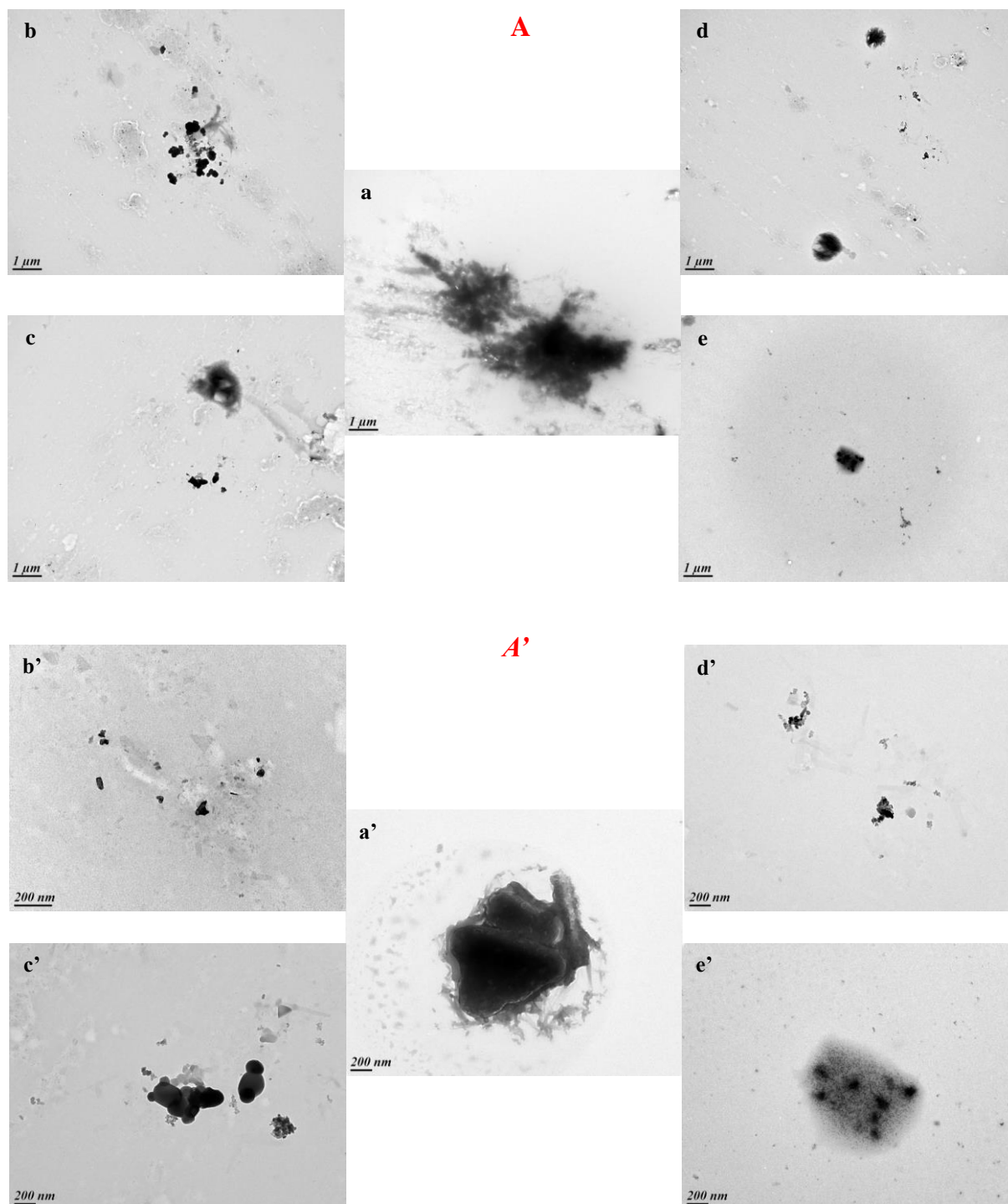


Figure IV-6. Images TEM de différentes zones des PDMS avec deux agrandissements différents sans agent de contraste (A & A') : PDMS-Pt Réf (a & a'), PDMS-Pt 2 (b & b'), PDMS-Rh 1 (c & c'), PDMS-Rh 2 (d & d') et PDMS-Rh 3 (e & e')

III.IV. Caractérisations des performances optiques des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations UV

Les performances optiques sont un des facteurs importants pour le développement de revêtements de protection dans le domaine spatial. Les revêtements doivent présenter une transmittance élevée et supérieure à 90 % dans la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 1000 nm. Les films PDMS vierges d'une épaisseur de 100 μm ont été comparés aux échantillons irradiés lors de deux campagnes d'irradiation, pendant 460 et 500 en équivalent heure solaire (ESH). La stabilité aux rayonnements UV des polydiméthylsiloxanes a été évaluée en étudiant la variation de transmittance avant et après l'irradiation UV sur deux gammes de longueurs d'onde, à savoir de 250 - 1000 nm et 250 - 400 nm. L'évolution de la transmittance dans la gamme 250 - 400 nm a particulièrement été étudiée car cette zone représente 90 % de la dose UV émise par le soleil. Deux sessions d'irradiation ont été effectuées, i) le PDMS-Pt réf, le PDMS-Pt 2, le PDMS-Rh 1 et le PDMS-Rh 2 (ESH = 500), et ii) PDMS-Réf et le PDMS-Rh 3 (ESH = 460).

La transmittance initiale des PDMS avant et après irradiation est présentée sur la Figure IV-7, Avant l'irradiation UV, le système PDMS-Pt réf présente une transmittance constante supérieure à 90 % sur la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 1000 nm (Figure IV-7 a). Quel que soit le nouveau système catalytique utilisé, la transmittance initiale avant l'irradiation UV sont similaires à celles du système de référence et mesurées autour de 90 %. Après irradiation UV, une perte importante de la transmittance est observée sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 400 nm quel que soit le catalyseur utilisé (Figure IV-7 b). La transmittance du PDMS catalysé avec le Pt Karstedt chute jusqu'à 7 % à 250 nm alors qu'une dégradation moins importante est observée pour les autres systèmes catalytiques. Pour tous les autres échantillons (PDMS-Pt 2, le PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 2), une perte de transmittance est observée dans une proportion plus faible sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm et de 250 - 400 nm (14 à 18 % à 250 nm). Le Tableau IV-3 résume les résultats obtenus en terme de gain de stabilité optique pour les dérivés organométalliques étudiés lors de la première campagne d'irradiation UV. Le résultat le plus intéressant a été obtenu avec le PDMS-Pt 2 où une augmentation moyenne a été calculée autour de 12,2 % par rapport au système de référence (Tableau IV-3). Les résultats mis en évidence par spectroscopie optique sont en adéquation avec les analyses TEM. En effet, la perte de transmittance plus importante pour le système de référence est attribuée à la présence initiale d'espèces colloïdales de plus

grosses tailles. Le remplacement du système catalytique ne permet pas d'inhiber la formation des particules mais permet une diminution notable de la taille des espèces formées limitant ainsi l'augmentation du potentiel d'absorption de la résine silicone.

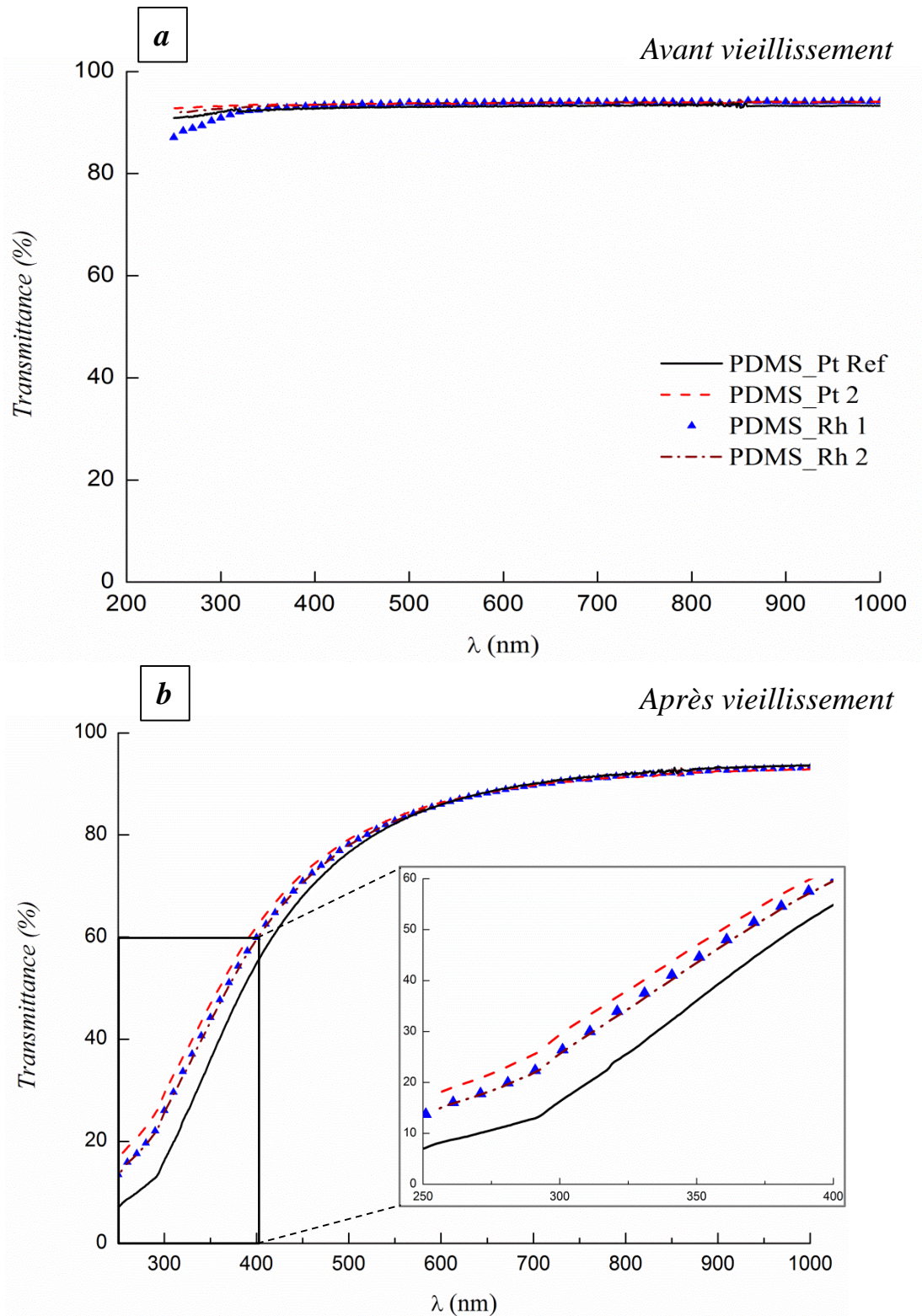


Figure IV-7. Spectres UV-Vis-PIR avant (a) et après (b) irradiation UV (250 - 1000 nm et agrandissement sur la zone UV 250 - 400 nm) des PDMS réticulés avec le Pt-réf, le Pt 2, le Rh 1 et le Rh 2

Tableau IV-3. Gain en stabilité optique calculé pour le PDMS-Pt 2, Rh 1 et Rh 2 comparé au système de référence sur deux gammes de longueurs d'onde (250 - 1000 nm et 250 - 400 nm)

Gamme de longueurs d'onde (nm)	Δg Pt 2 (en %)	Δg Rh 1 (en %)	Δg Rh 2 (en %)
250 - 1000	4,0	2,9	2,7
250 - 400	12,2	9,7	9,3

$$\Delta g (\%) = \Delta T_s \text{PDMS}_{\text{ref}} - \Delta T_s \text{PDMS}_{\text{développé}} \quad \text{Gain en stabilité optique (en \%)}$$

$\Delta T_s (\%) = T_i - T_f$; Le degré de dégradation sur chaque gamme de longueurs d'onde étudiée (en %) et T_s la transmittance spectrale moyenne de l'échantillon donnée par la formule ci-dessous :

$$T_s = \frac{\int_{250}^{1000} T_s(\lambda) \cdot I_s(\lambda) \cdot d\lambda}{\int_{250}^{1000} I_s(\lambda) \cdot d\lambda}$$

I_s l'irradiance spectrale issue du soleil en $\text{W} \cdot \mu\text{m}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, T_i la transmittance spectrale moyenne avant irradiation et T_f la transmittance spectrale moyenne après irradiation.

Afin de conclure quant à l'influence de la densité de réticulation sur la stabilité aux rayonnements UV, une seconde session a été réalisée. La transmittance initiale des deux systèmes étudiés à savoir le PDMS-Pt Réf et Rh 3 est présentée sur la Figure IV-8a-b. La transmittance initiale pour les deux matériaux est similaire et supérieure à 90 % sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm. Les propriétés optiques après irradiation UV sont identiques (Figure IV-8c-d). En effet, après 460 ESH, une chute importante de transmittance est observée atteignant 43 % pour le PDMS-Pt réf et 40 % pour le PDMS-Rh 3 à 250 nm. La différence de transmission entre le PDMS-Pt Ref représentée sur les Figure IV-7 et 8 est due à une différence de temps d'irradiation, respectivement 500 et 460 ESH. Cependant, une perte similaire de transmittance est observée sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm pour le système catalytique au Rh 3 (Figure IV-8). La même méthode de calcul que précédemment a été utilisée afin d'estimer la dégradation moyenne pour le PDMS-Rh 3 sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 400 nm. Une perte de transmittance moyenne plus élevée a été calculée à 0,7 % pour le système PDMS-Rh 3 comparé au système de référence. Ces résultats

révèlent l'influence de la densité de réticulation sur la stabilité aux rayonnements UV. Comme il est indiqué sur la Figure IV-1, la température maximale de réticulation est plus élevée pour le système avec le Rh 3 (130°C contre 80° C pour le Pt Karstedt). Cependant, tous les matériaux ont été réticulés en respectant le procédé expérimental répondant au cahier des charges à savoir, 15 h à 70°C. Ces conditions de réticulation ne sont pas optimales pour le Rh 3 ce qui induit une densité de réticulation du réseau différente se traduisant par une valeur du module élastique plus faible (Figure IV-2) et un taux de gonflement plus élevé pour ce matériau (Tableau IV-1). La réticulation incomplète du réseau signifie que des doubles liaisons vinyles sont disponibles en bout de chaîne et peuvent favoriser la formation de radicaux sous irradiation UV entraînant ainsi une dégradation plus prononcée des propriétés optiques.

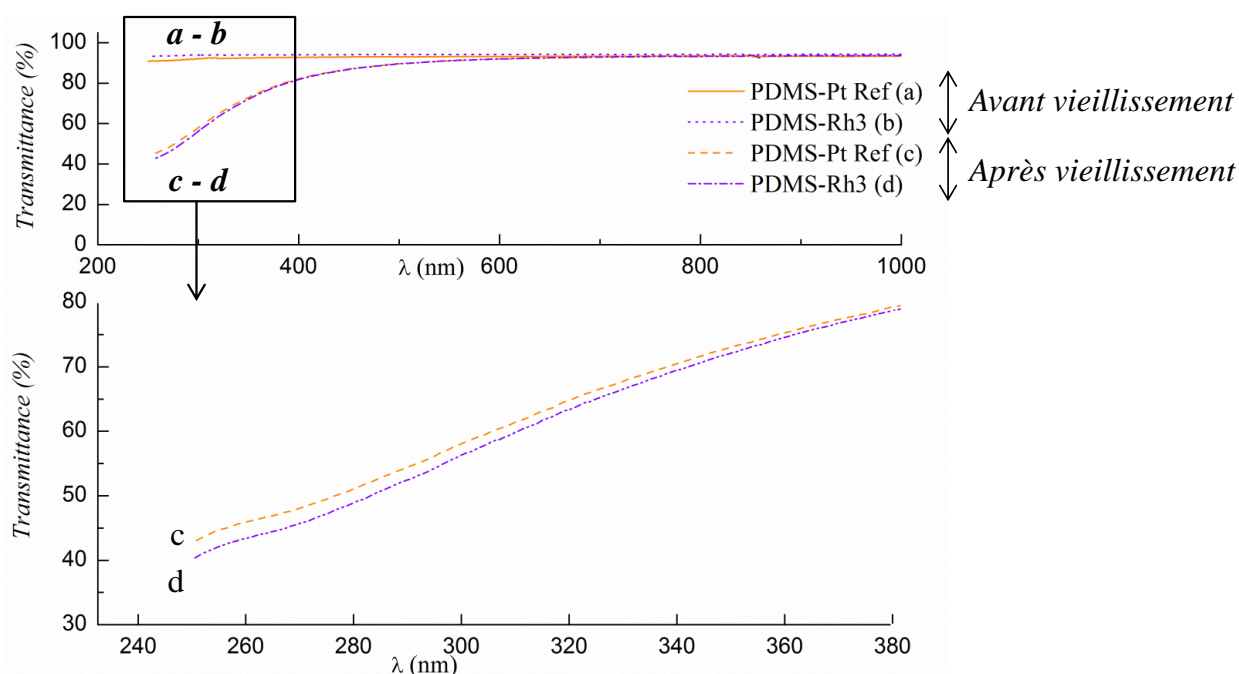


Figure IV-8. Spectres UV-Vis-PIR avant (a- b) et après irradiation UV (c-d) (250 - 1000 nm et agrandissement sur la zone UV 250 - 400 nm) des PDMS réticulés avec le Pt-réf et le Rh 3

Afin de conclure quant à la possible formation d'espèces colloïdales pendant l'irradiation UV, des analyses complémentaires ont été réalisées par microscopie électronique à transmission sur des échantillons irradiés lors d'une dernière session d'irradiation (490 ESH). Les clichés réalisés à une même échelle ont mis en évidence la présence de cristallites sombres à base métallique après l'irradiation UV (Figure IV-9a à e). Des espèces colloïdales ont été observées quel que soit le dérivé organométallique utilisé après irradiation UV et similaires à celles observées avant la session d'irradiation (Figure IV-6 A et Figure IV-9). Les clichés

effectués par TEM n'ont pas permis de conclure quant à une augmentation de la formation d'espèces colloïdales sous irradiation UV. De plus, les objets observés sont de tailles similaires à ceux présents avant irradiation. Ces analyses sont en adéquation avec les hypothèses démontrant que la formation des espèces colloïdales est favorisée par la période d'induction du mécanisme de réticulation et non par l'exposition prolongée aux rayonnements UV [7][13].

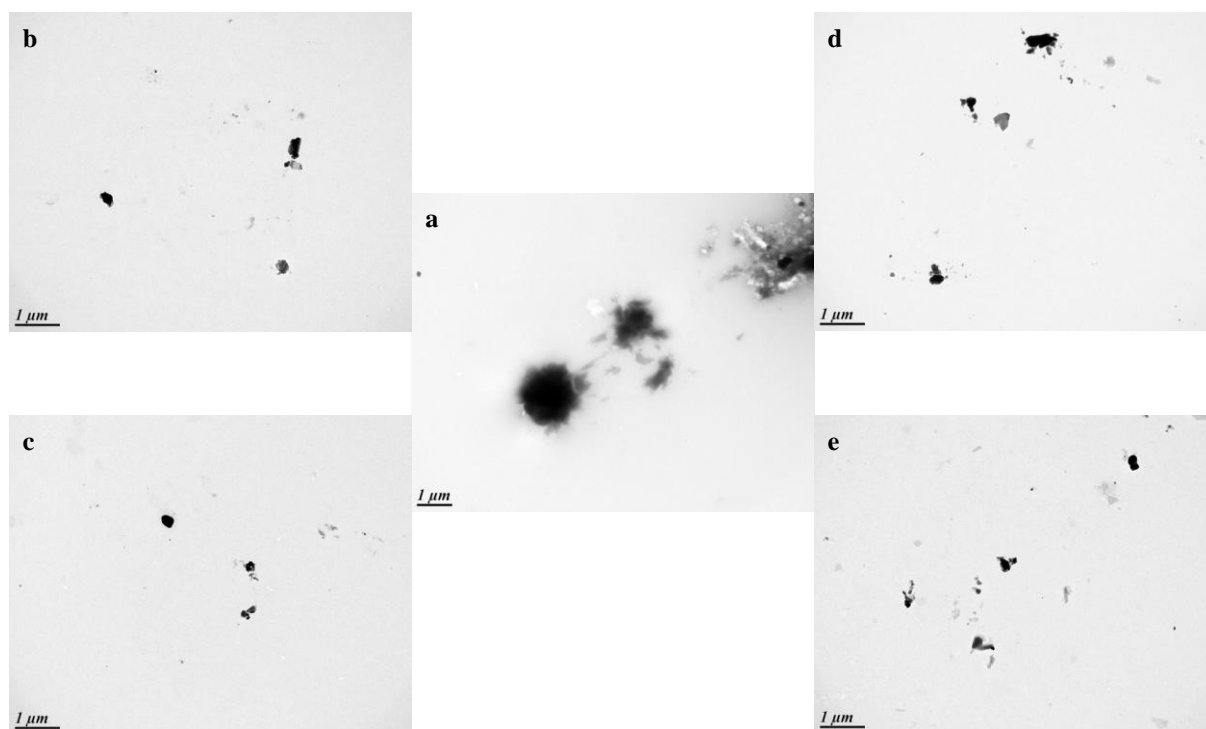


Figure IV-9. Images TEM de différentes zones des PDMS irradiés sans agent de de contraste : PDMS-Pt Réf (a), PDMS-Pt 2 (b), PDMS-Rh 1 (c), PDMS-Rh 2 (d) et PDMS-Rh 3 (e)

IV. Conclusions

Des polydiméthylsiloxanes ont été réticulés avec cinq dérivés organométalliques différents à base de Pt et Rh suivant un protocole de réticulation de 15 h à 70°C. La température maximale de dégradation (Td_{max}) a été augmentée par l'utilisation de tous ces nouveaux systèmes catalytiques. Les résultats les plus significatifs ont été obtenus pour les PDMS réticulés avec le chloro (1-5 cyclooctadiène) rhodium (I) (Rh 1) et le chloro (norbornadiène) rhodium (I) (Rh 2) dont la Td_{max} a été augmentée de 75°C comparée au système de référence passant de 405°C à 480°C. Confrontés à des irradiations UV spécifiques imitant la radiance solaire en environnement géostationnaire, les résines réticulées avec le dichloro (1,5-cyclooctadiène) Platine (II) (Pt 2) ont présenté un gain en stabilité optique, autour de 12 % sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 400 nm et de 4 % sur toute la gamme spectrale (250 – 1000 nm). Les catalyseurs utilisés dans cette étude peuvent être envisagés comme alternatives au catalyseur de Karstedt tout en améliorant les stabilités thermique et optique des matériaux. La suppression totale des espèces colloïdales pourrait être aussi une voie d'amélioration afin d'envisager une stabilité optique maximale sous irradiation UV.

Références bibliographiques

- (1) Wu, J.-G.; Eliasson, L.; Lundstedt, H.; Hilgers, A.; Andersson, L.; Norberg, O. Space Environment Effects on Geostationary Spacecraft: Analysis and Prediction. *Adv. Sp. Res.* **2000**, *26* (1), 31–36.
- (2) Brooks, H. Radiation Effects in Materials. *J. Appl. Phys.* **1959**, *30* (8), 1118–1124.
- (3) Degtjarev, V. I.; Popov, G. V.; Johnstone, A. D. Solar Wind Control of Spacecraft Charging Conditions in Geostationary Orbit during Magnetic Storms. *Adv. Sp. Res.* **2000**, *26* (1), 37–40.
- (4) Stankova, N. E.; Atanasov, P. A.; Nikov, R. G.; Nikov, R. G.; Nedyalkov, N. N.; Stoyanchov, T. R.; Fukata, N.; Kolev, K. N.; Valova, E. I.; Georgieva, J. S.; Arnyanov, S. A. Optical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS) during Nanosecond Laser Processing. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *374*, 96–103.
- (5) Matsumoto, K.; Matsuoka, H. Anionic Ring-Opening Polymerization of Silacyclopropanes. *Macromolecules* **2003**, *36* (5), 1474–1479.
- (6) Imai, Y.; Kajiyama, M.; Ogata, S.; Kakimoto, M. Synthesis and Properties of Multi-Block Copolymers Based on Poly(oxyethylene)s and Aromatic Polyamides. *Polym. J.* **1984**, *16* (3), 267–272.
- (7) Lewis, L. N.; Stein, J.; Gao, Y.; Colborn, R. E.; Hutchins, G. Platinum Catalysts Used in the Silicone Industry. *Platin. Metals Rev.* **1997**, *41* (2), 66–75.
- (8) de Vekki, D. A.; Spevak, V. N.; Kuchaev, E. A.; Skvortsov, N. K. Hydrosilylation of Siloxanes in the Presence of Pt(II) and Pt(IV) Complexes. *Russ. J. Gen. Chem.* **2005**, *75* (11), 1757–1762.
- (9) Putzien, S.; Nuyken, O.; Kühn, F. E. Functionalized Polysilalkylene Siloxanes (Polycarbosiloxanes) by hydrosilylation—Catalysis and Synthesis. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (6), 687–713.
- (10) Troegel, D.; Stohrer, J. Recent Advances and Actual Challenges in Late Transition Metal Catalyzed Hydrosilylation of Olefins from an Industrial Point of View. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13–14), 1440–1459.
- (11) Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (4), 974–979.
- (12) Stein, J.; Lewis, L. N.; Gao, Y.; Scott, R. A. In Situ Determination of the Active Catalyst in Hydrosilylation Reactions Using Highly Reactive Pt(0) Catalyst Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (15), 3693–3703.
- (13) Lewis, L. N.; Lewis, N. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation - Colloid Formation as the Essential Step. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (23), 7228–7231.
- (14) Lewis, L. Metal Colloid Morphology and Catalytic Activity: Further Proof of the Intermediacy of Colloids in the Platinum-Catalyzed Hydrosilylation Reaction. *J. Catal.* **1991**, *127* (1), 67–74.
- (15) Lappert, M. F.; Scott, F. P. a. The Reaction Pathway from Speier's to Karstedt's Hydrosilylation Catalyst. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492* (2), 11–13.
- (16) Faglioni, F.; Blanco, M.; Goddard, W. A.; Saunders, D. Heterogeneous Inhibition of Homogeneous Reactions: Karstedt Catalyzed Hydrosilylation. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (7),

1714–1721.

- (17) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (1), 16–21.
- (18) Kozinets, E. M.; Koniev, O.; Filippov, O. A.; Daran, J.; Poli, R.; Shubina, E. S.; Belkova, N. V.; Manoury, E. Coordination Chemistry of Diphenylphosphinoferrrocenylthioethers on Cyclooctadiene and Norbornadiene Rhodium(i) Platforms. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (38), 11849.
- (19) Meththananda, I. M.; Parker, S.; Patel, M. P.; Braden, M. The Relationship between Shore Hardness of Elastomeric Dental Materials and Young's Modulus. *Dent. Mater.* **2009**, *25* (8), 956–959.
- (20) Bouchékif, H.; Tunc, D.; Le Coz, C.; Deffieux, A.; Desbois, P.; Carlotti, S. Controlled Synthesis of Crosslinked Polyamide 6 Using a Bis-Monomer Derived from Cyclized Lysine. *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55* (23), 5991–5997.
- (21) Hamdani, S.; Longuet, C.; Perrin, D.; Lopez-cuesta, J.-M.; Ganachaud, F. Flame Retardancy of Silicone-Based Materials. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (4), 465–495.
- (22) Camino, G.; Lomakin, S. ; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42* (6), 2395–2402.
- (23) Camino, G.; Lomakin, S. ; Lageard, M. Thermal Polydimethylsiloxane Degradation. Part 2. The Degradation Mechanisms. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (7), 2011–2015.
- (24) Planes, M.; Coz, C. Le; Soum, A.; Carlotti, S. Polydimethylsiloxane / Additive Systems for Thermal and Ultraviolet Stability in Geostationary Environment. *J. Spacecr. Rockets* **2016**, 1–7.
- (25) Avondo, G.; Vovelle, C.; Delbourgo, R. The Role of Phosphorus and Bromine in Flame Retardancy. *Combust. Flame* **1978**, *31*, 7–16.
- (26) Hutzinger, O.; Sundström, G.; Safe, S. Environmental Chemistry of Flame Retardants Part I. Introduction and Principles. *Chemosphere* **1976**, *5* (1), 3–10.
- (27) Hutzinger, O.; Dumler, R.; Lenoir, D.; Teufl, C.; Thoma, H. PBDD and PBDF from Brominated Flame Retardants: Combustion Equipment, Analytical Methodology and Synthesis of Standards. *Chemosphere* **1989**, *18* (1–6), 1235–1242.

Chapitre V : Étude de l'évolution des propriétés optiques et surfaciques des PDMS soumis aux irradiations protons

I. Résumé.....	162
II. Introduction.....	163
III. Résultats et discussion	165
III.I. Étude des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) et des nanocristaux de cellulose (NCC _{ClAc}).....	165
III.I.1. Évolution des propriétés optiques sous irradiation H ⁺	166
III.I.1.a Évolution de la transmittance.....	166
III.I.1.b Évolution de la réflexion	168
III.I.2. Caractérisations post-irradiation H ⁺ (microscopie optique et infrarouge)	171
III.II. Études des silsesquioxanes.....	175
III.II.1. Caractéristiques des POSS étudiés	175
III.II.2. Contrôle des propriétés thermo-mécaniques avant irradiation H ⁺	176
III.II.3. Évolution des propriétés optiques des systèmes soumis aux irradiations H ⁺ ..	180
III.II.3.a Évolution de la transmittance	180
III.II.3.b Évolution de la réflexion	183
III.II.1. Caractérisations post-irradiation H ⁺ (microscopie optique et infrarouge).....	186
III.III. Étude des systèmes à base de polystyrène	189
III.III.1. Contrôle des propriétés thermo-mécaniques avant irradiation.....	190
III.III.2. Évolution des propriétés optiques des systèmes à base de polystyrène soumis aux irradiations H ⁺	193
III.III.2.a Évolution de la transmittance	193
III.III.2.b Évolution de la réflexion.....	196
III.III.1. Caractérisations post-irradiation H ⁺ (MO/MEB/IR)	199
IV. Conclusions	206

I. Résumé

Ce chapitre est consacré à l'amélioration de la tenue des polydiméthylsiloxanes aux irradiations protons rencontrées en orbite GEO.

L'utilisation du chloro (1-5 cyclooctadiène) rhodium (I) (Rh 1), du chlorotris (triphenylphosphine) rhodium (I) (Rh 3) et de nanocristaux de cellulose halogénés (NCC-ClAc) a permis d'améliorer la stabilité thermique des PDMS tout en conservant des propriétés optiques similaires à celle de la référence avant irradiation. Le résultat le plus intéressant a été obtenu avec le PDMS-Rh 3 où un gain de stabilité optique a été calculé autour de 7 % comparé au système de référence.

L'utilisation de 10 % massique de trisilanolphényle POSS (POSS c) et de trisilanolphényle POSS métallisé (POSS d) dispersé dans la matrice PDMS a permis d'augmenter la stabilité thermique des PDMS de façon non négligeable. Comparé au système de référence, la $Td_{5\%}$ a été augmentée de 75°C pour le POSS c et de 90°C pour le POSS d. Cependant, une dégradation plus importante des matériaux a été observée avec l'incorporation de 10 % massique. Elle est caractérisée par une valeur de l'absorptivité solaire (α_s) comprise entre 0,42 et 0,51, nettement plus élevée en comparaison avec la valeur référence d' α_s calculée à 0,38.

Pour finir, l'ajout de PS dans du PDMS a été proposé et les matériaux PDMS-PS ont été étudiés en utilisant deux taux de charge différents (5 et 10 % massique). Une évolution du coefficient α_s à la hausse a été observée après irradiation H^+ sous vide secondaire pour les matériaux PDMS-PS étudiés. Les analyses MEB ont révélé la présence de nodules de PS dans la matrice PDMS entraînant une réduction importante de la largeur des fissures passant alors de 40 μm pour le PDMS-Réf à 5 - 10 μm pour les PDMS-5,0 % massique en PS₂₅₀₀ et 10 % massique en PS₂₅₀₀.

II. Introduction

La dégradation des PDMS irradiés par des protons dépend principalement de la fluence et des énergies utilisées (du KeV au MeV) [1][2][3][4]. Les études effectuées pour des doses importantes, supérieures à 10^{15} p⁺.cm⁻², ont mis en évidence l'apparition progressive de fissures à la surface du matériau entraînant également une augmentation de la coloration. Pour des doses moindres, une augmentation de la densité de réticulation, ainsi que de la température de transition vitreuse, causant des dégradations mécaniques irréversibles, ont été constatées [5]. La dégradation des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations protons est liée à la forte ionicité de la liaison Si-O qui se protone facilement entraînant de nombreuses scissions sur la chaîne principale provoquant ainsi des changements morphologiques irréversibles [3].

L'objectif de notre démarche est d'augmenter la stabilité de la résine silicone aux irradiations protons en limitant l'apparition de fissures à la surface ainsi que le jaunissement du matériau. Il existe principalement deux stratégies décrites dans la bibliographie pour stabiliser les polydiméthylsiloxanes et limiter leur dégradation. L'utilisation de surcouches métalliques à base d'ITO [6], de TiO₂ [7] ou encore de ZnO [8] déposées sur le substrat silicone, et l'ajout de nanotubes de carbone ont été étudiés pour limiter la dégradation des polydiméthylsiloxanes [9].

Dans un premier temps et pour poursuivre les études précédemment menées, nous avons étudié les solutions qui s'étaient révélées intéressantes vis-à-vis des irradiations UV. L'utilisation des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) permet d'étudier l'influence de la densité du réseau vis à vis des irradiations protons alors que l'utilisation des nanocristaux de cellulose est envisagée pour limiter l'altération du matériau en absorbant les protons à la place de la chaîne siloxane. Dans un second temps, nous avons recherché des structures différentes telles que l'ajout de silsesquioxanes et de polystyrène. Les silsesquioxanes ont fait l'objet de nombreuses études de par leur structure hybride organique-inorganique combinant les stabilités thermique, mécanique et chimique des céramiques mais également la souplesse des matériaux organiques [10][11][12][13]. Le cœur inorganique de ces structures leur confère les propriétés de la céramique alors que les groupements latéraux organiques facilitent leur solubilité et réactivité [10]. Dans notre cas, nous avons sélectionné des cages partielles et des cages parfaites (cube-T8) dont les structures chimiques seront détaillées ultérieurement. Pour finir, nous avons travaillé sur un additif à caractère amorphe tel que le polystyrène (PS) [14].

La synthèse de PS de différentes masses molaires a été réalisée par polymérisation anionique [15][16] afin d'obtenir des masses contrôlées possédant une distribution étroite. Le PS présente un volume libre d'expansion pouvant favoriser une meilleure stabilité sous contraintes (thermique, mécanique, UV, H⁺).

Dans ce chapitre, l'ensemble des solutions précédemment énoncées ont été étudiées et exposées dans l'enceinte SEMIRAMIS à une irradiation protons d'énergie 240 keV. Cette enceinte permet de travailler à un vide secondaire de 10⁻⁴ Pa. Elle est connectée à un accélérateur de particules de type Van de Graff (45 keV – 2 MeV) générant les protons à l'énergie désirée. L'utilisation de cette enceinte permet la réalisation de mesures de spectroscopie UV-Vis-PIR *in-situ*, sans rompre le vide et ainsi s'affranchir des phénomènes de recombinaison avec l'oxygène présent dans l'atmosphère. Afin de provoquer des dégradations significatives permettant des analyses plus faciles, les échantillons ont été exposés à une dose de surface de 3 10¹⁵ p⁺.cm⁻². Le flux utilisé durant les irradiations H⁺ était de 1,25 10¹¹ p⁺.cm⁻². Deux campagnes d'irradiations H⁺ ont été réalisées permettant d'étudier l'influence des différentes structures d'additifs incorporées dans la matrice PDMS sur les performances optiques des polydiméthylsiloxanes.

III. Résultats et discussion

Pour plus de clarté, les solutions proposées seront présentées de la manière suivante : 1) utilisation des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) ainsi que des NCC-ClAc 2) utilisation des silsesquioxanes 3) utilisation de systèmes à base polystyrène. Les différents échantillons ont été mis en œuvre grâce à une lame réglée à 150 μm ($\pm 10 \mu\text{m}$) et déposés sur un quartz. L'ensemble a été déposé sur un « miroir » composé d'aluminium évaporé sur un substrat afin de pouvoir réaliser les mesures thermo-optiques *in-situ*. Dans chacune des sessions d'irradiation, les échantillons retenus ont été placés en 2 exemplaires afin d'étudier la reproductibilité.

III.1. Étude des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) et des nanocristaux de cellulose (NCC_{ClAc})

La première session d'irradiation a permis de réaliser les premières observations sur les solutions envisagées pour la stabilisation des polydiméthylsiloxanes aux vieillissements protons. Lors cette session, les systèmes réticulés avec le Rh 1 et le Rh 3 ont été étudiés avec pour objectif d'observer l'influence de la densité de réticulation sur la stabilité du matériau. En effet, il a été montré dans le chapitre IV que le système réticulé avec le Rh 3 présente une densité de réticulation plus faible. Cependant, un degré de réticulation moins important pour le système au Rh 3 pourrait induire une mobilité des chaînes plus importante et limiter ainsi la formation de fissures en surface. L'utilisation de PDMS-NCC-ClAc a également été envisagée car ces nanocristaux ont démontré un potentiel intéressant, en termes de stabilités thermique et optique, lors des irradiations UV.

Une démarche comparable à celle des irradiations UV a été utilisée. Le procédé de réticulation et les propriétés thermo-mécaniques de chaque matériau ont été évalués avant l'irradiation. La transmittance et la réflexion (de l'ensemble silicone/miroir) initiales ont également été mesurées. Les propriétés thermo-mécaniques avant irradiation ayant déjà été décrites dans les chapitres précédents pour les matériaux PDMS-Rh 1, Rh 3 & PDMS-NCC_{ClAc}, les résultats se sont concentrés sur l'évolution des propriétés optiques et morphologiques au cours de l'irradiation H⁺.

III.I.1. Évolution des propriétés optiques sous irradiation H^+

III.I.1.a Évolution de la transmittance

La stabilité aux rayonnements H^+ des polydiméthylsiloxanes a été évaluée en comparant la variation de transmittance avant et après l'irradiation H^+ sur deux gammes de longueurs d'onde, à savoir de 250 - 1000 nm et 250 - 400 nm.

La transmittance initiale des PDMS avant et après irradiation est présentée sur la Figure V-1, Avant l'irradiation H^+ , le système PDMS-Réf présente une transmittance constante supérieure à 90 % sur la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 1000 nm (Figure V-1a). Les propriétés optiques avant l'irradiation H^+ sont similaires pour les échantillons PDMS-2 % massive NCC-ClAc et PDMS-Rh 1 à celle du système de référence et mesurées autour de 90 % (Figure V-1a). En ce qui concerne le système au Rh 3, une chute de la transmittance initiale est observée entre 400 et 250 nm, passant de 92 % à 80 % (Figure V-1a). Cette perte de transmittance initiale peut être expliquée par la réticulation incomplète du réseau entraînant ainsi la présence de doubles liaisons non réticulées en bout de chaîne absorbant dans le domaine UV. Après irradiation H^+ , une perte importante de la transmittance est observée sur la gamme de longueurs d'onde à partir de 500 nm quel que soit le système étudié (Figure V-1b). La transmittance des matériaux chute pour atteindre une valeur quasi nulle à 250 nm. Une dégradation optique légèrement moins importante est observée pour PDMS-Rh 3 comparé aux autres matériaux (Figure V-1b). Le Tableau V-1 illustre les résultats obtenus en termes de gain de stabilité optique pour les solutions proposées lors de la première session d'irradiation H^+ . Le résultat le plus intéressant a été obtenu avec le PDMS-Rh 3 où une augmentation moyenne a été calculée autour de 6,6 % par rapport au système de référence (Tableau V-1). Comme nous l'avons mentionné précédemment, cette légère augmentation de la stabilité optique est due à une mobilité supérieure des chaînes causée par une réticulation incomplète. Cependant, il faudra confirmer ce résultat lors des études de réflexion et notamment lors des mesures du coefficient d'absorptivité (α_s) car la transmittance initiale du PDMS-Rh 3 est légèrement plus faible que celle du PDMS de référence et n'est pas représentative de l'état final du matériau.

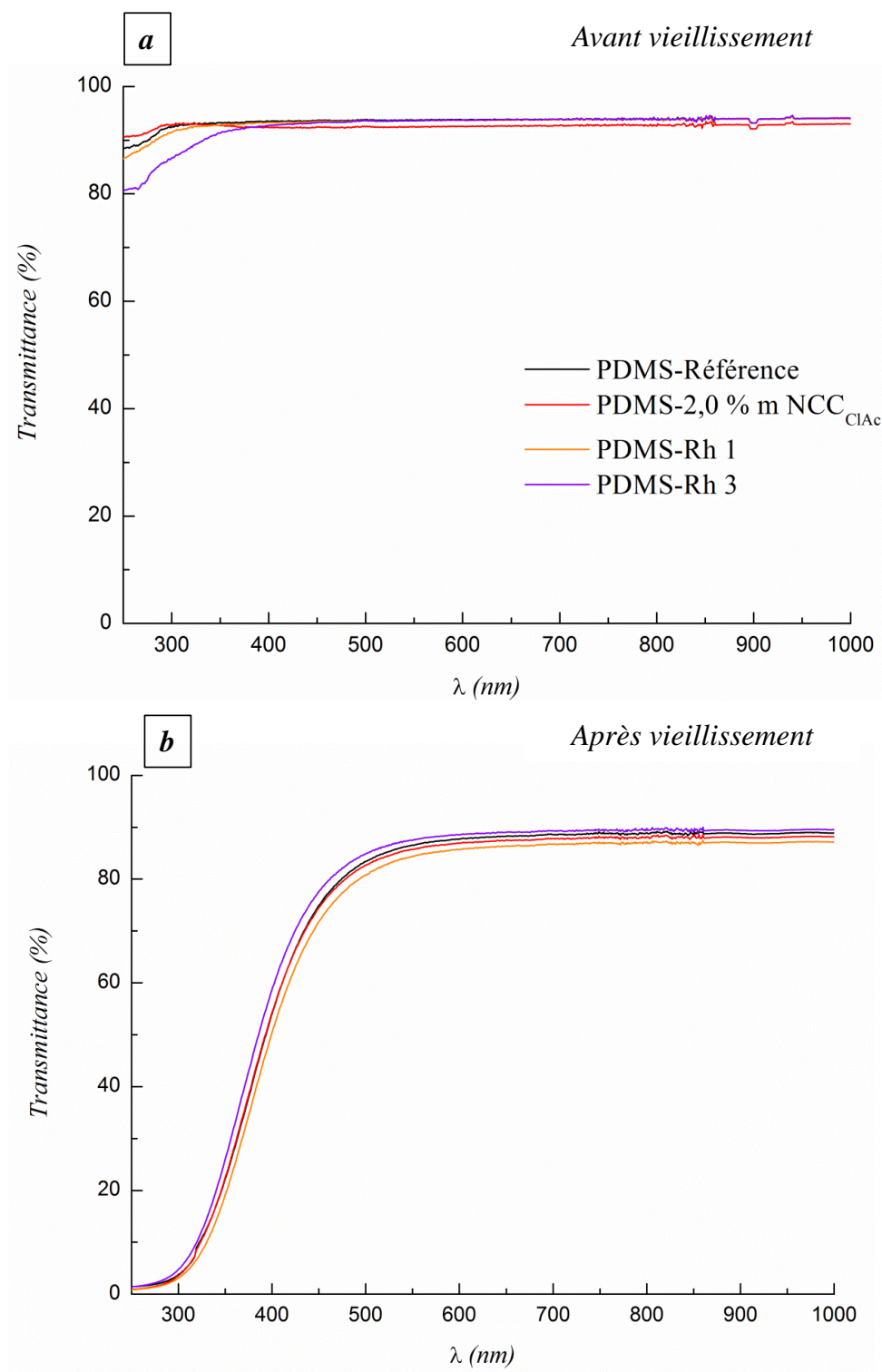


Figure V-1. Spectres UV-Vis-PIR avant (a) et après (b) irradiation H^+ sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-2 % m NCC-ClAc, PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 3

Tableau V-1. Évolution de la stabilité optique (Δg) comparée au système de référence sur deux gammes de longueurs d'onde pour les systèmes suivants : PDMS-2% m NCC-ClAc, PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 3

Longueurs d'onde (nm)	Δg PDMS 2 % m NCC-ClAc	Δg PDMS Rh 1	Δg PDMS Rh 3
250 - 1000	0,50	-0,05	2,05
250 - 400	0,50	1,95	6,60

III.1.1.b Évolution de la réflexion

Lors des irradiations H^+ , des mesures en réflexion du système [résine silicone/quartz/aluminium évaporé] ont été réalisées *in-situ* pour suivre l'évolution du coefficient d'absorptivité solaire (α_s) des échantillons. Pour rappel, ce coefficient est calculé à partir de l'équation présentée ci-dessous :

$$\alpha_s = \frac{\int_{250}^{2500} A_{tx}(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_s(\lambda) d\lambda}$$

Avec I_s l'irradiance solaire en $W \cdot \mu m^{-1} \cdot m^{-2}$ et l'absorbance solaire (A_{tx}) dépendant de l'évolution de l'absorption du matériau pendant l'irradiation H^+ .

La gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm a été sélectionnée pour tous les échantillons avant et après irradiation H^+ en atmosphère inerte sous vide secondaire (10^{-4} à 10^{-5} Pa) (Figure V-2). Les spectres en réflexion avant irradiation sont présentés sur la Figure V-2a et cette dernière est similaire quel que soit le système étudié, excepté pour le système PDMS-2 % massique NCC-ClAc qui présente une réflectance globale légèrement inférieure à la référence. Afin d'avoir une estimation plus précise des performances optiques sur toute cette gamme de longueurs d'onde, le coefficient d'absorptivité solaire a été calculé et la valeur obtenue à différentes étapes de l'irradiation est présentée dans le Tableau V-2. La valeur d' α_s , calculée à 0,14 pour le système de référence, est comparable aux systèmes au Rh 1 & 3 avec des valeurs déterminées à 0,14 et 0,15 respectivement. Une valeur légèrement plus élevée a été calculée à 0,17 pour le système contenant 2 % massique de NCC-ClAc (Tableau V-2). L'augmentation d' α_s pourrait s'expliquer par une dispersion non optimale des NCC dans la matrice PDMS. La Figure V-2b présente l'évolution de la réflexion sous vide après les irradiations H^+ . D'après les mesures effectuées, nous pouvons voir que les irradiations entraînent une chute importante de la réflexion dans le domaine UV-Visible. Un déplacement

de la coupure UV est observé quel que soit l'échantillon à partir de 700 nm alors que la coupure UV a généralement été observée à partir de 500 nm sur les spectres de transmission. Il a été montré que ce déplacement [17] est relié à l'augmentation de l'absorbance du matériau reliée à l'apparition de fissures en surface de ce dernier.

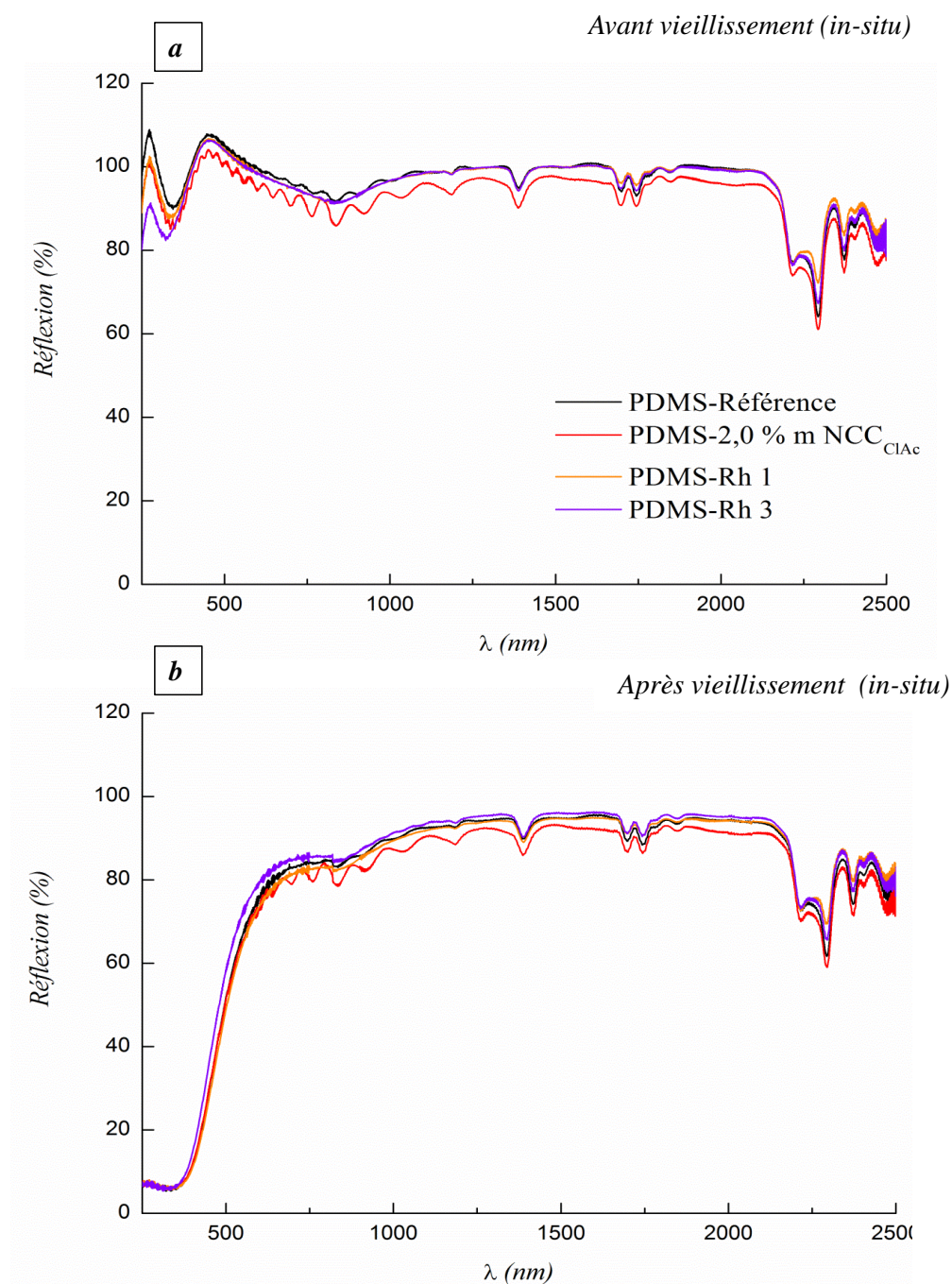


Figure V-2. Spectres de réflexion avant (a) et après (b) irradiation H^+ sous vide sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-2% m NCC-ClAc, PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 3

Tableau V-2. Évolution du coefficient d'absorptivité solaire (α_s) pour chaque système : PDMS-Réf, PDMS-2% m NCC-ClAc, PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 3

Coefficient d'absorptivité solaire (α_s)	PDMS-Réf	PDMS-2 % m NCC-ClAc	PDMS-Rh 1	PDMS-Rh 3
α_{T1}^a	0,14	0,17	0,15	0,14
α_{T2}^b	0,38	0,40	0,38	0,36
α_{T3}^c	0,28	0,25	0,28	0,27

α_{T1}^a : absorptivité solaire avant vieillissement sous vide; α_{T2}^b : absorptivité solaire après vieillissement sous vide; α_{T3}^c : absorptivité solaire après remise à l'air et post vieillissement sous vide

Afin de mettre en évidence les phénomènes de guérison qui peuvent se produire lors de la remise à l'air des échantillons, des mesures de réflexion ont été effectuées sur les échantillons irradiés après remise à l'air (Figure V-3). Une importante augmentation de la réflexion est observée dans le domaine UV-Visible quel que soit le système étudié. Cette augmentation de la réflexion est caractérisée par une diminution non négligeable de l' α_s passant de 0,38 à 0,28, de 0,40 à 0,25, de 0,38 à 0,26 et de 0,36 à 0,27 pour les systèmes PDMS-Réf, PDMS-NCC-ClAc, PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 3 respectivement. Lors de la phase de remise à l'air, la diminution du coefficient d'absorptivité solaire dans le domaine de l'UV-Visible est liée à la recombinaison des molécules dégradées grâce aux interactions favorisées par l'introduction d'oxygène. Dans le cas de certains polymères, voire de polymères composites, basés sur des matrices spécifiques telles que PDMS, le processus d'auto-guérison est dit « intrinsèque » car le processus est directement activé à partir du matériau altéré en présence d'oxygène par exemple [18][19][20]. Dans notre cas, la diminution de l' α_s est identique quel que soit le matériau signifiant que les modifications morphologiques et chimiques des résines induites par les irradiations protons sont similaires et ne dépendent pas du système catalytique ou de l'ajout d'additifs (Tableau V-2).

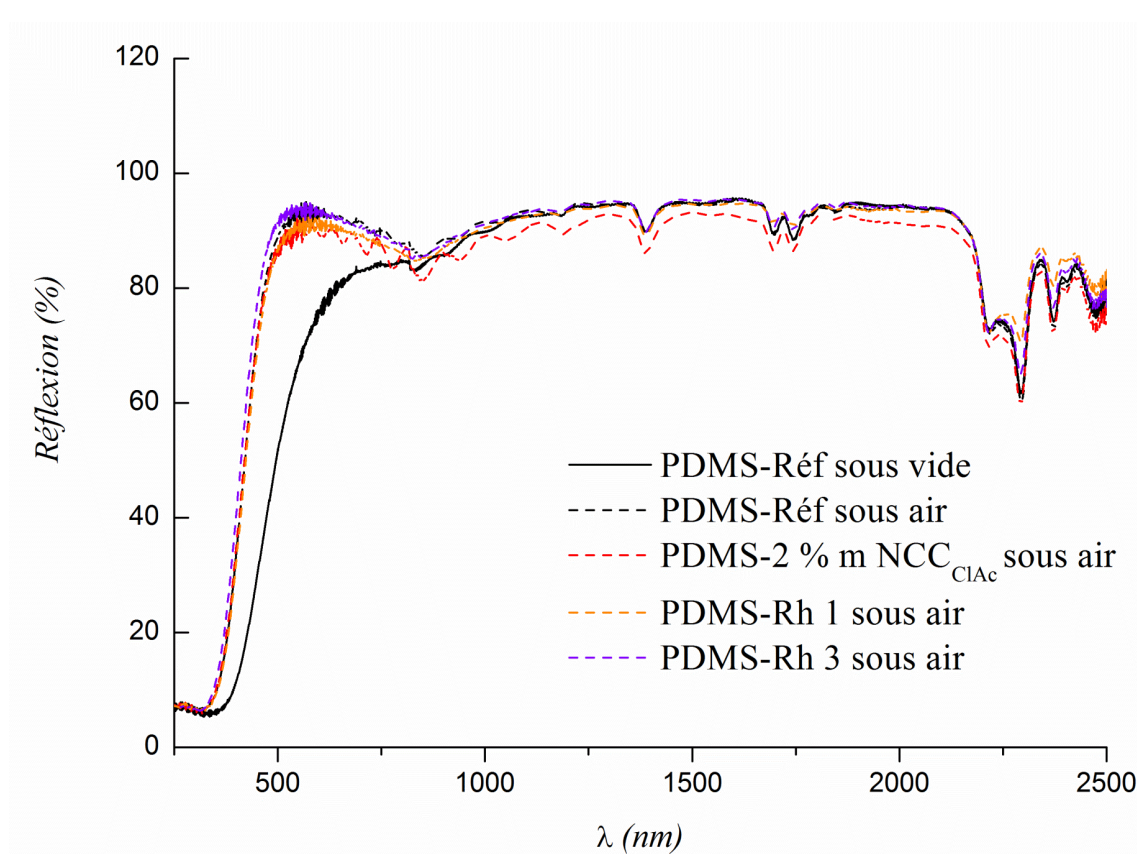


Figure V-3. Spectres de réflexion après irradiation H⁺ et remise à l'air sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm et pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-2% m NCC-CIAc, PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 3

III.I.2. Caractérisations post-irradiation H⁺ (microscopie optique et infrarouge)

Afin de confirmer la présence de fissures en surface, des analyses par microscopie optique (MO) sur la surface irradiée des échantillons ont été réalisées (Figure V-4). Dans le cas du système de référence (Figure V-4a), l'apparition de fissures de tailles différentes est mise en évidence par les analyses de MO. Quel que soit le système étudié (Figure V-4b-c-d), des fissures similaires sont observées corroborant ainsi les observations faites lors des analyses réalisées par spectroscopie UV-Vis-PIR. La Figure V-4b permet également de conclure quant à la dispersion des NCC-CIAc dans la matrice PDMS. La présence d'agrégats observables après vieillissement permet d'expliquer la valeur initiale légèrement supérieure de l' α_s induite par une absorption supérieure pour le système PDMS-2 % massique NCC-CIAc (Tableau V-2).

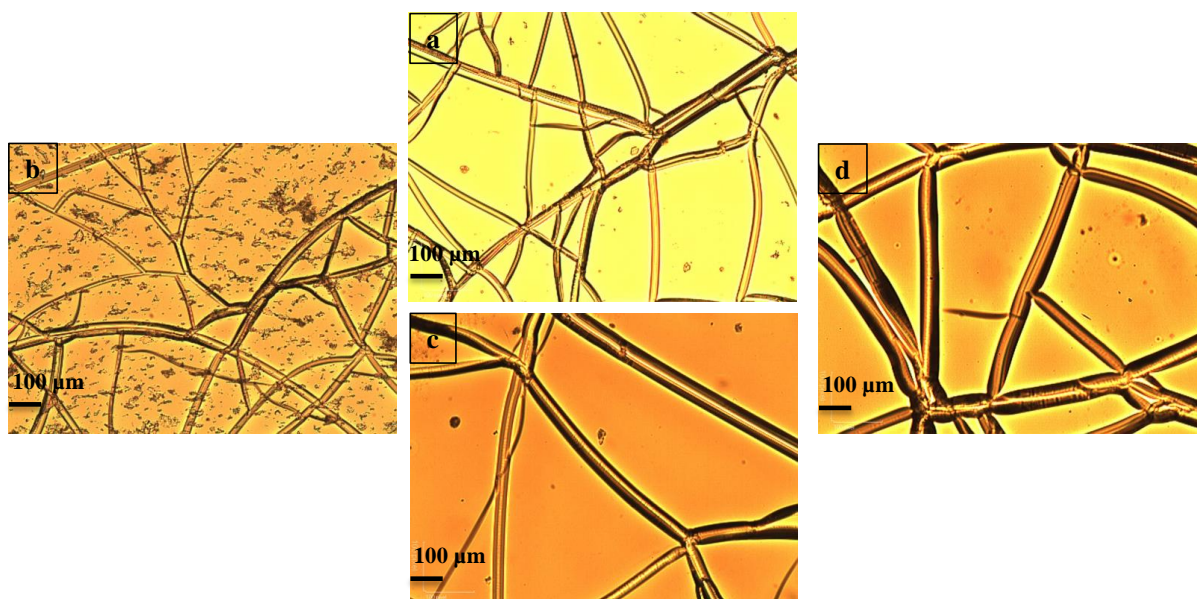


Figure V-4. Clichés de microscopie optique après irradiation H^+ pour les systèmes suivants: a) PDMS-Réf, b) PDMS-2% m NCC-ClAc, c) PDMS-Rh 1 et d) PDMS-Rh 3

Des analyses IR ont été réalisées sur la face irradiée et non irradiée après vieillissement des échantillons précédents (Figure V-5). Pour plus de clarté, seulement la face non irradiée du PDMS-réf est présentée sur la Figure V-5a. Comme observé, la face de l'échantillon non exposée au faisceau de protons ne subit aucune dégradation et les vibrations caractéristiques d'un PDMS vierge sont présentes à savoir, $2970 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{s/as} \text{ C-H(CH}_3)$), 1415 cm^{-1} ($\delta_{as} \text{ CH}_3$), 1260 cm^{-1} ($\delta_s \text{ Si-CH}_3$), $1090 - 1020 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{s/as} \text{ Si-O-Si}$), 860 cm^{-1} ($\gamma_{r \text{ as}} \text{ CH}_3$), $800 - 780 \text{ cm}^{-1}$ ($\gamma_{r \text{ as}} \text{ Si-CH}_3$ et $\nu_{as} \text{ Si-C}$), 700 cm^{-1} ($\nu_s \text{ Si-C}$) et 615 cm^{-1} ($\gamma_{r \text{ s}} \text{ Si-CH}_3$) [21]. L'apparition des deux nouvelles bandes d'absorption de 3600 à 3000 cm^{-1} et de 1700 à 1600 cm^{-1} respectivement attribuées à l'élongation et la déformation des vibrations des fonctions O-H (Si-OH et H_2O) suggérant la présence de molécules d'eau adsorbées, a été observée sur les faces irradiées des échantillons (Figure V-5b). Comme il a été décrit dans la bibliographie, la présence de ces bandes d'absorption est caractéristique de la présence de motifs de type SiO_2 [22][23][24]. Les bandes correspondantes aux fonctions de la chaîne principale PDMS à savoir Si-O-Si et Si-C sont fortement modifiées en deux larges bandes situées de 1200 à 900 cm^{-1} et de 850 à 550 cm^{-1} . Enfin, deux faibles bandes d'absorption sont observées autour de 1600 et 2150 cm^{-1} attribuées respectivement aux liaisons Si-H et C=O. La présence de ces bandes peut être expliquée par l'oxydation de la surface lors de la remise à l'air des échantillons après l'irradiation H^+ [25]. Les analyses réalisées par IR ont mis en évidence la faible épaisseur de pénétration des protons dans la matrice PDMS. En effet, les

signaux caractéristiques de la dégradation sous irradiation H^+ des polydiméthylsiloxanes ont été seulement identifiés sur la face irradiée des échantillons. Les analyses IR ont permis l'identification d'une bande d'absorption attribuée à la présence de fonctions SiO_2 et caractérisée par la formation de silice en surface du matériau. Dans la suite de ce chapitre, des analyses MEB ont été réalisées sur des échantillons similaires pour étudier la profondeur et l'épaisseur des fissures.

Pour conclure sur l'étude ces systèmes, nous avons pu constater qu'ils ne permettent pas d'améliorer la tenue de la résine silicone de référence aux rayonnements H^+ entraînant des dégradations optiques et surfaciques identiques quel que soit le système étudié.

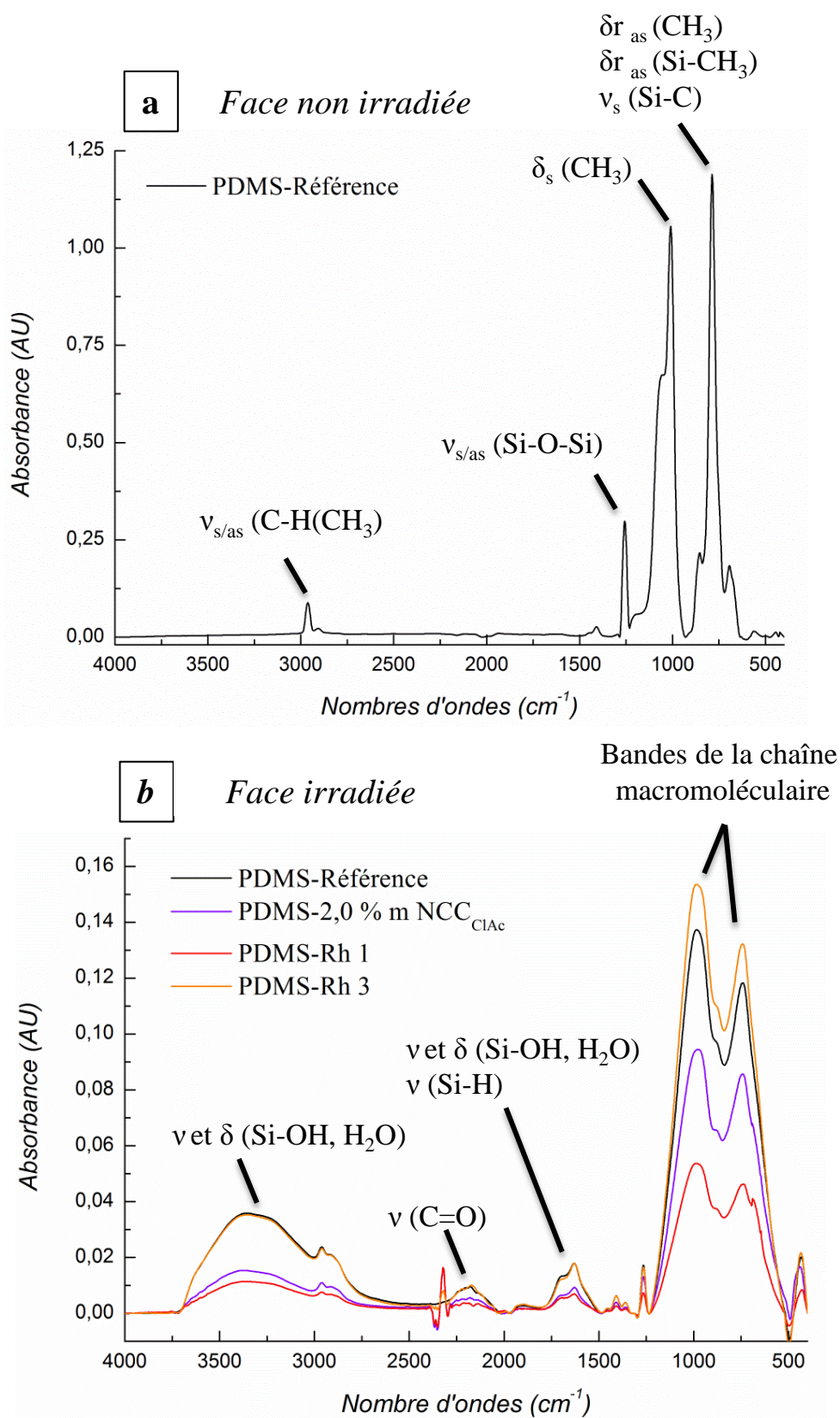


Figure V-5. Analyses IR en mode ATR de 400 à 4000 cm^{-1} sur la face non irradiée du PDMS-Réf (a) et sur la face irradiée (b) des échantillons suivants : PDMS-Réf, PDMS-2% m NCC-CIAc, PDMS-Rh 1 et PDMS-Rh 3

III.II. Études des silsesquioxanes

III.II.1. Caractéristiques des POSS étudiés

L'incorporation de silsesquioxanes dans la matrice PDMS de référence a également été étudiée. Comme il a été mentionné précédemment, ces structures hybrides inorganiques combinent les stabilités thermique, mécanique et chimique des céramiques mais également la souplesse des matériaux organiques permettant leur utilisation pour de nombreuses applications dans l'électronique et les appareils optiques [26][27]. Quatre structures de polysilsesquioxanes (POSS) ont été étudiées et sont présentées sur la Figure V-6. Trois sont d'origines commerciales à savoir, l'octaphényle-T8-silsesquioxane (POSS a), l'octaméthyle-T8-silsesquioxane (POSS b) et le trisilanolphényle POSS (POSS c). Le POSS d a, quant à lui, été obtenu par l'insertion d'iridium dans la cage qui n'est pas entièrement condensée à savoir le trisilanolphényle POSS en suivant le protocole expérimental décrit dans les travaux de Lorentz et al. [28][29][30][31]. Les POSS a et b sont des cages entièrement condensées de type T8 chimiquement identiques au niveau de leur cœur inorganique et ne diffèrent que par leurs groupements organiques latéraux, phényle et méthyle respectivement pour les POSS a et b. Le POSS c est une cage T7 qui n'est pas entièrement condensée et qui possède trois fonctions hydroxyles permettant la post-fonctionnalisation et, notamment, l'insertion de centre métallique tel que l'iridium dans la cage (POSS d, Cf. *Chapitre VI- IV.II.2. Préparation des matériaux PDMS-POSS*). L'objectif de ces quatre structures est d'identifier l'influence des structures aliphatiques et aromatiques sur les propriétés thermo-mécaniques du matériau avant irradiation et sur les performances optiques lors d'une exposition prolongée aux protons. De plus, l'insertion d'un centre métallique dans la cage T7 avait pour objectif d'étudier les interactions métal-rayonnement comme cela a déjà été décrit dans la bibliographie pour d'autres systèmes [27].

Une démarche comparable à celle effectuée pour les irradiations UV a été suivie. Tous les systèmes PDMS-additifs, avec des taux de charges de 10 % massique en POSS, ont été caractérisés par ATG, DSC et DMA. Ces analyses ont permis de déterminer la stabilité thermique des matériaux ainsi que leur module élastique (E') afin de conclure quant à l'influence des POSS sur les propriétés thermo-mécaniques et thermiques initiales des systèmes développés.

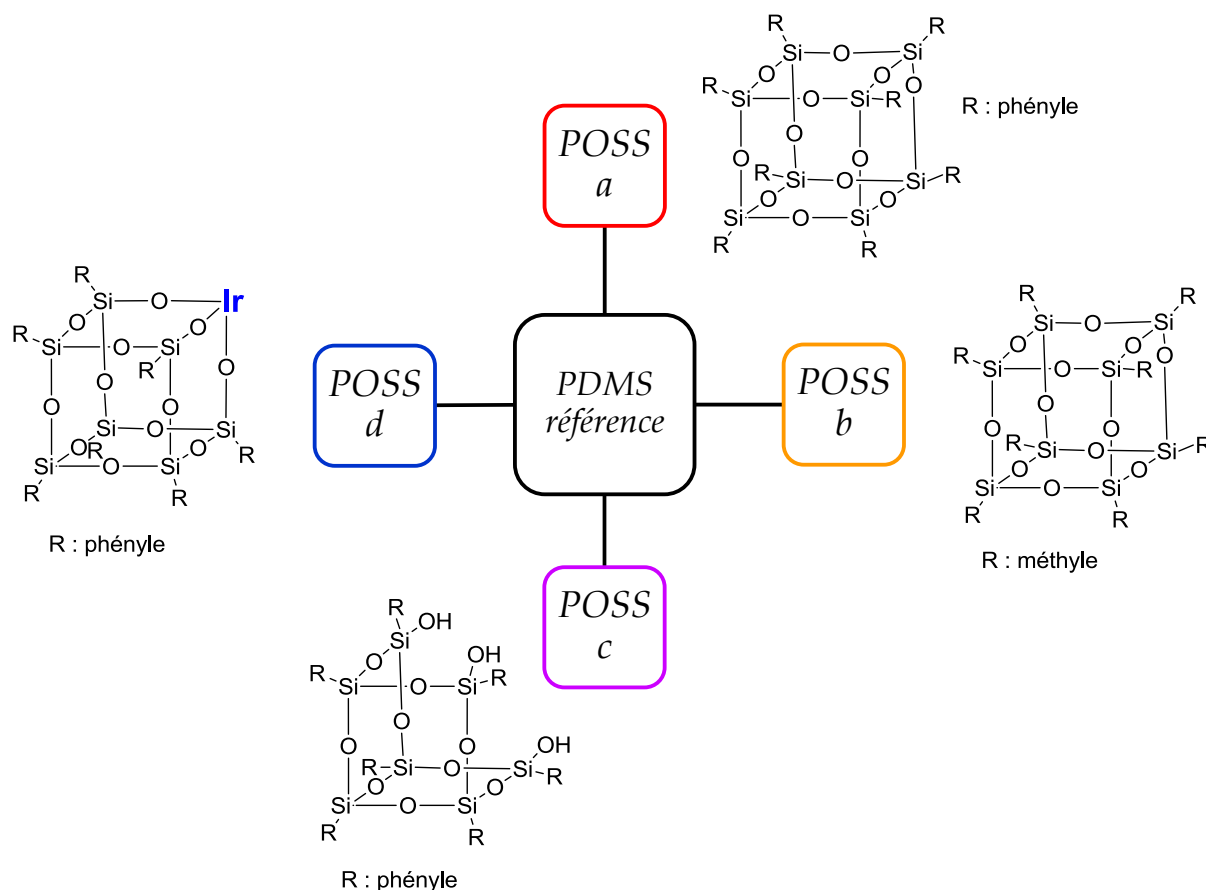


Figure V-6. Structures caractéristiques des POSS étudiés et incorporés dans la matrice PDMS

III.II.2. Contrôle des propriétés thermo-mécaniques avant irradiation H^+

Les analyses réalisées par DSC sur les systèmes réticulés n'ont pas révélé la présence d'exotherme résiduel de réticulation signifiant que les conditions utilisées sont suffisantes pour réticuler les PDMS linéaires. Des températures de transition vitreuse ont été mesurées autour de -120°C pour tous les échantillons. Afin de confirmer les résultats obtenus par DSC, les propriétés mécaniques des PDMS et notamment la valeur du module élastique a été déterminée par DMA en mode compression (Figure V-7). La valeur des module élastiques a été mesurée par DMA autour de 1,5 MPa pour tous les PDMS [25]. Cette valeur est caractéristique des matériaux élastomères et a permis de conclure quant à l'efficacité du protocole de réticulation utilisé. Cependant, une valeur légèrement plus faible de E' est obtenue pour le système PDMS-POSS b, autour de 1,0 MPa. Ceci peut être expliqué par la présence des groupements CH_3 qui ne sont pas connus comme renforts mécaniques. Une augmentation du module élastique est observée à partir de 160°C pour tous les PDMS-POSS

étudiés atteignant 1,7 à 3,0 MPa à 200°C (Figure V-7). que l'on peut attribuer à une « post-cuisson » des matériaux.

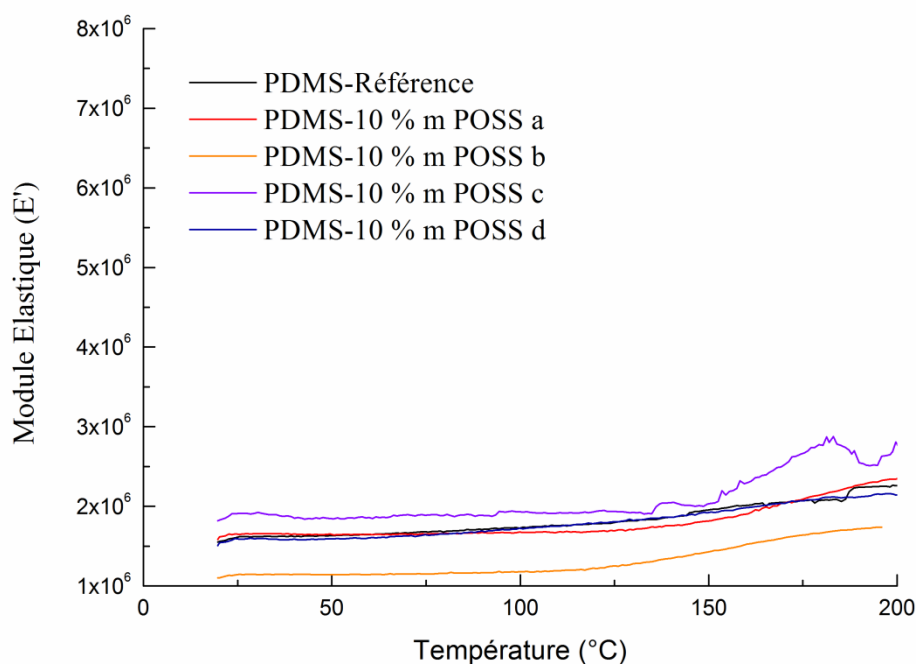


Figure V-7. Évolution de E' en mode compression de 30 à 200°C des matériaux suivants : PDMS-Réf, PDMS-10 % m POSS a, PDMS-10 % m POSS b, PDMS-10 % m POSS c, PDMS-10 % m POSS d

Les résultats obtenus concernant la stabilité thermique des différents POSS étudiés avant l'incorporation dans la matrice PDMS sont présentés dans la Figure V-8a et le Tableau V-3. Le POSS b présente une seule perte de masse avec une Td mesurée à 266°C relativement basse et expliquée par la présence des CH₃ qui ne favorise pas la stabilité thermique. Les POSS a et c présentent un profil de dégradation thermique relativement similaire avec une Td_{5%} mesurée entre 420 et 448°C. Ces deux POSS possèdent également deux températures de dégradation bien distinctes à savoir, Td₁ comprise entre 450 et 490°C et Td₂ autour de 610°C. Quant au POSS d, il présente une première perte de masse de 8,5 % entre 50 et 100°C que l'on attribue à la présence de solvant et/ou réactif résiduel utilisé pour synthétiser la cage. Deux températures de dégradation sont également observées. Elles sont similaires à celle des POSS a et c et respectivement mesurées à 460 et 649°C. Pour finir, les taux de résidus (R %) déterminés en fin d'analyse sont beaucoup plus importants pour les POSS a, c et d avec des valeurs comprises entre 68,8 et 79,4 % à 600°C alors que le POSS b possède un taux de résidus de 2,6 % à 500°C.

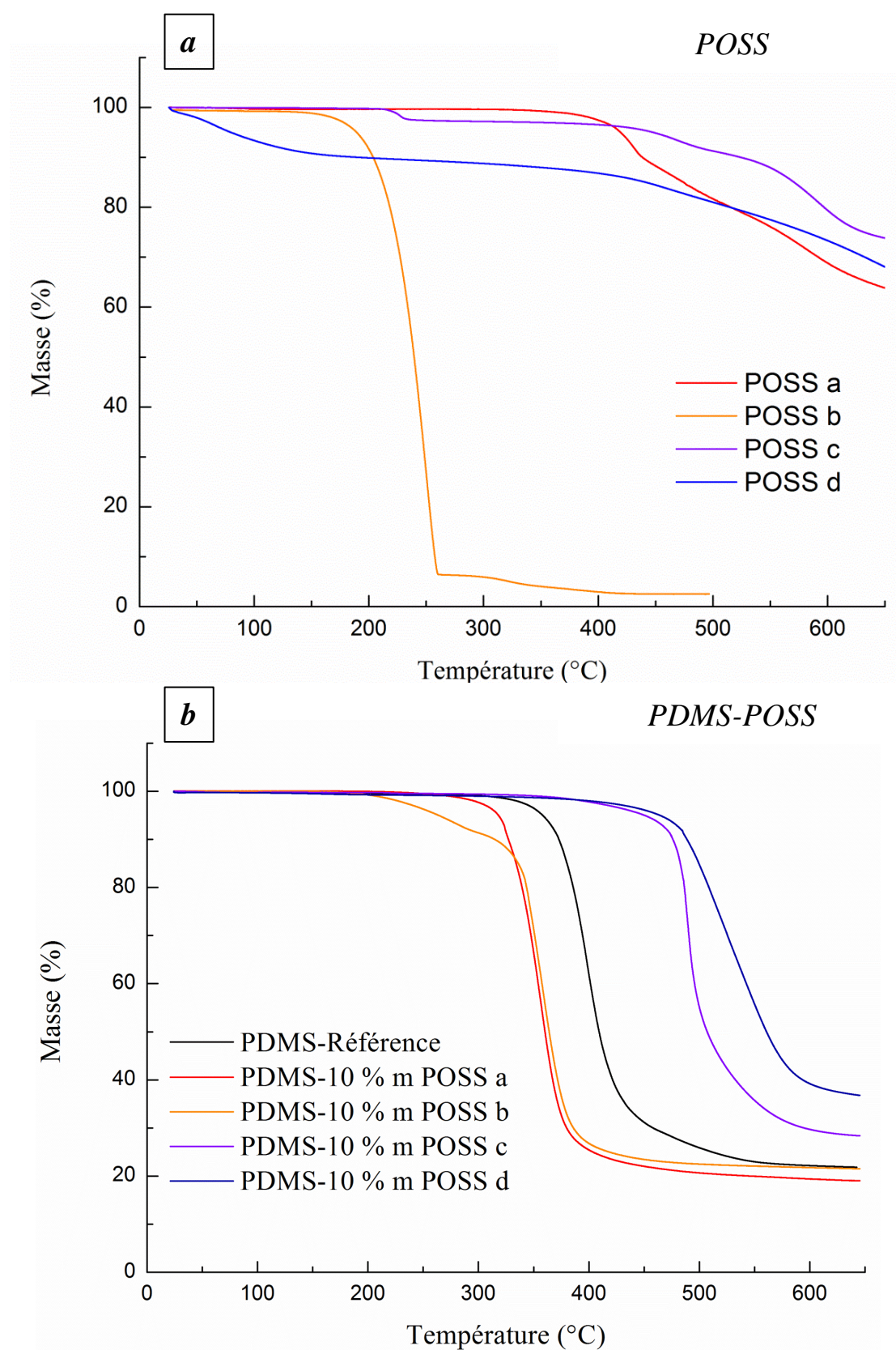


Figure V-8. Analyses ATG des différents POSS étudiés (a) et des PDMS-POSS préparés (b) : PDMS-Réf, PDMS-10 % m POSS a, PDMS-10 % m POSS b, PDMS-10 % m POSS c, PDMS-10 % m POSS d

Tableau V-3. Données ATG obtenues après l'analyse des thermogrammes des POSS seuls avant incorporation et pour les PDMS-POSS préparés (10 % massique)

Échantillons	Td _{5%} (°C)	Td _{max} /Td ₁ (°C)	Td ₂ (°C)	Rés (%)
POSS a	420	450	602	68,8
POSS b	190	266	-	2,6
POSS c	448	488	609	79,4
POSS d	79	460	650	73,3
PDMS-Réf	360	405	-	24
PDMS-POSS				
PDMS-POSS a	320	350	-	19
PDMS-POSS b	265	355	-	21,7
PDMS-POSS c	435	475	-	28,5
PDMS-POSS d	450	515	-	33

Td_{5%} : température à 5 % de perte de masse; Td₁ : première température de dégradation; Td₂ : seconde température de dégradation; Rés % : taux de résidus à 600°C excepté pour le POSS b à 500°C

Des analyses ATG ont ensuite été effectuées afin de déterminer l'influence des POSS sur la stabilité thermique des polydiméthylsiloxanes (Figure V-8b). La température de dégradation à 5 % de perte de masse (Td_{5%}) pour le PDMS de référence a été mesurée à 360°C et sa température maximale de dégradation (Td_{max} ou Td₁) à 405°C (Figure V-8b). Comme il a été mentionné dans les chapitres III et IV, la dégradation thermique principale des PDMS correspond à la dépolymérisation du squelette de sa chaîne polymère par la scission aléatoire des chaînes macromoléculaires. La scission de ces chaînes conduit alors à la formation de siloxanes cycliques de plus faibles masses molaire entraînant ainsi la dégradation du matériau [25][33]. Les résultats obtenus pour l'incorporation de 10 % massique de POSS dans la matrice PDMS sont présentés sur la Figure V-8 et dans le Tableau V-3. L'utilisation des POSS a et b entraîne une variation de la Td_{5%} chutant de 360°C pour la référence à 320°C et 265°C pour les POSS a et b respectivement. Ces structures ne permettent pas de limiter la dépolymérisation de la chaîne principale n'améliorant pas sa stabilité thermique. De plus, pour le système PDMS-POSS b, une perte de masse estimée à 8,5 % entre 200 et 300°C a été

observée. Cette perte de masse est liée à la dégradation de l'octaméthyle-T8-silsesquioxane seul, qui n'est pas incorporé de façon homogène dans la matrice PDMS (Figure V-8a). Comparé au système de référence, la $Td_{5\%}$ a été augmentée de 75°C pour le POSS c et de 90°C pour le POSS d. La Td_{max} a également augmenté de façon significative (de 70 à 115°C) avec l'utilisation des POSS c et d. Se référant à la bibliographie, la dépolymérisation de la chaîne principale est diminuée par des réactions de recombinaison entre les sous-produits issus de la décomposition thermique des POSS et de la chaîne principale PDMS [34][35][36]. Concernant le taux de résidus, il a été mesuré constant à 625°C autour de 20 % excepté pour les systèmes contenant du POSS c et d où ce dernier a été mesuré à 28,5 et 33 % respectivement. L'augmentation du taux de résidus peut être liée à des réactions de recombinaison formant ainsi plus de dérivés inorganiques à base de silicium. La présence des fonctions silanol ainsi que d'un centre métallique (iridium), pour les POSS c et d respectivement, peuvent également expliquer l'augmentation du taux de résidus comme il a déjà été décrit dans la bibliographie lors de la stabilisation du polypropylène, du polycarbonate ou encore de silicone [37][38][39].

III.II.3. Évolution des propriétés optiques des systèmes soumis aux irradiations H^+

III.II.3.a Évolution de la transmittance

La transmittance initiale des PDMS avant et après irradiation est présentée sur la Figure V-9. Avant l'irradiation H^+ , le système PDMS-Réf présente une transmittance constante supérieure à 90 % sur la gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 1000 nm (Figure V-9a). Les propriétés optiques avant irradiation H^+ sont différentes pour les PDMS contenant 10 % massique de POSS a, c, d (Figure V-9a). Seul le système PDMS-10 % massique contenant du POSS b présente une transmittance initiale similaire à celle de la référence. La différence de transmittance initiale entre les systèmes précédents est expliquée par la nature des groupements organiques présents sur les polysilsesquioxanes a, c et d, à savoir des groupements phényles qui vont présenter une bande d'absorption dans l'UV-Visible autour de 260 nm. Une chute de la transmittance initiale est observée entre 250 et 300 nm, passant de 88 - 90 % à 70 % et 40 % pour les PDMS-POSS a et POSS c respectivement. Une perte de transmittance est observée à partir de 350 nm pour le système PDMS-POSS d attribuée à l'absorption des phényles couplée à celle de l'iridium [40][41]. De manière générale, les systèmes chargés avec 10 % massique en POSS présentent une transmittance initiale

légèrement plus basse sur la gamme 350 – 1000 nm pouvant s'expliquer par une dispersion hétérogène des POSS dans la matrice PDMS formant ainsi des agrégats.

Après irradiation H^+ , une perte importante de la transmittance est observée sur la gamme de longueurs d'onde à partir de 500 nm quel que soit le système étudié (Figure V-9b). En effet, la transmittance des matériaux chute pour atteindre une valeur quasi nulle à 250 nm. Une dégradation plus importante est observée pour les systèmes contenant 10 % massique de POSS (Figure V-9b). Les gains potentiels en stabilité optique pour les échantillons précédents n'ont pas été calculés pour ces systèmes car la différence de transmittance initiale fausserait les résultats obtenus. L'absorption supérieure après irradiation H^+ pour les systèmes à base de POSS est attribuée à la dégradation de la matrice combinée à celle des POSS formant ainsi de nombreux agrégats entraînant une chute plus importante de la transmittance. Afin de conclure sur l'efficacité des POSS sur la stabilité optique des matériaux à l'irradiation H^+ , le coefficient d'absorptivité solaire (α_s) a été mesuré.

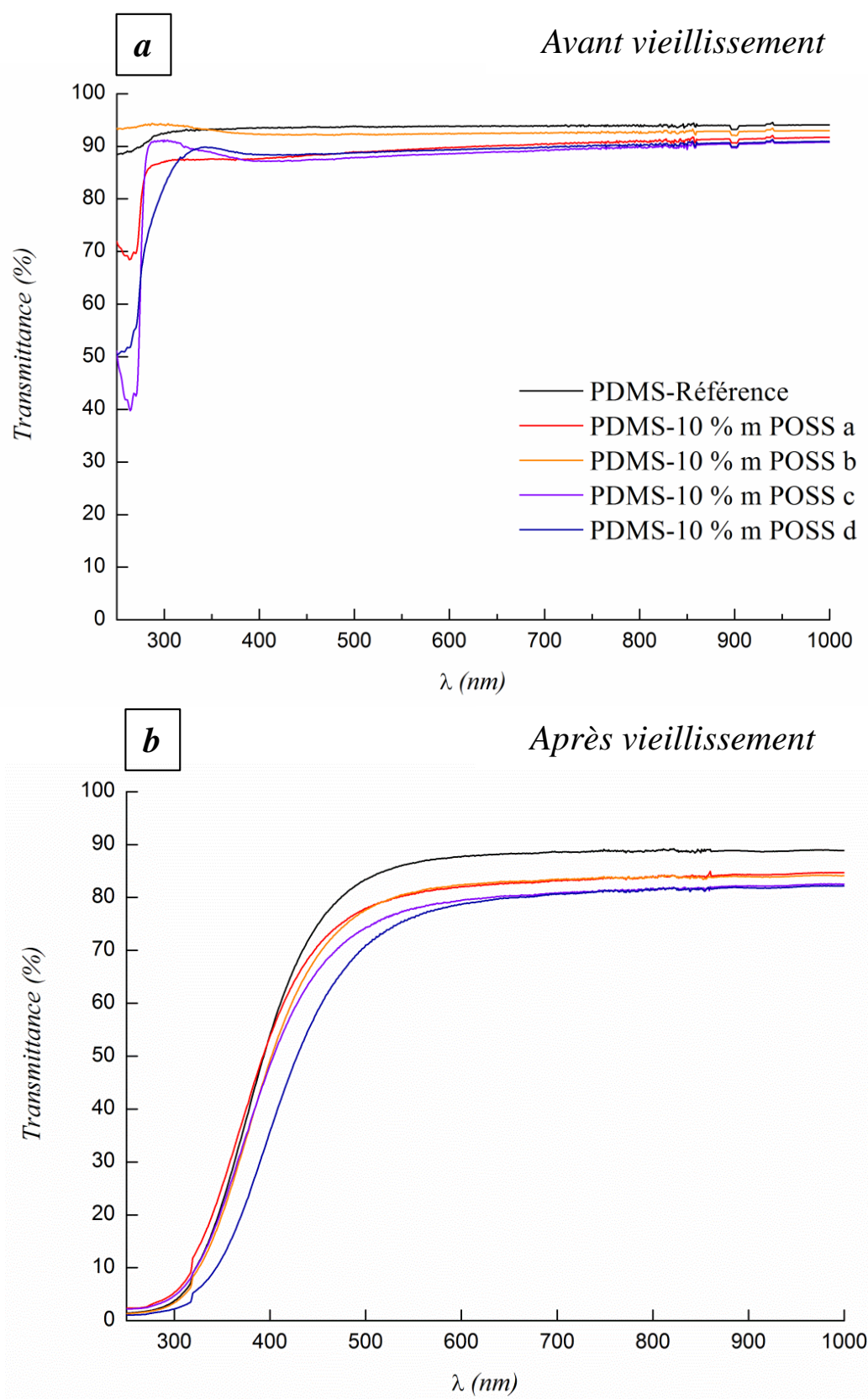


Figure V-9. Spectres UV-Vis-PIR avant (a) et après (b) irradiation H^+ sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-10 % m POSS a, PDMS-10 % m POSS b, PDMS-10 % m POSS c, PDMS-10 % m POSS d

III.II.3.b Évolution de la réflexion

Lors des irradiations protons, des mesures en réflexion du système [résine silicone/quartz/aluminium évaporé] ont été réalisées *in-situ* pour suivre l'évolution du coefficient d'absorptivité solaire (α_s) des échantillons. La valeur d' α_s a été calculée en utilisant l'équation mentionnée précédemment. Les mesures de réflexion ont été réalisées sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm pour tous les échantillons avant et après irradiation H^+ en atmosphère inerte sous vide secondaire (N_2 ou argon) (Figure V-10). L'évolution de la réflexion avant irradiation est identique quel que soit le système étudié (Figure V-10a). Cependant, la réflexion initiale des systèmes à base de POSS est plus faible que celle du système de référence, ce qui est la conséquence des valeurs de transmittance initiale plus faibles préalablement observées. Les coefficients d'absorptivité solaire ont été calculés et les valeurs obtenues à différents temps de l'irradiation sont présentées dans le Tableau V-4. Des valeurs plus élevées ont été déterminées pour les PDMS-POSS a, c et d respectivement à 0,20, 0,24 et 0,25 alors que la valeur d' α_s est calculée à 0,14 pour le système de référence. Une valeur comparable a cependant été calculée à 0,14 pour le système contenant 10 % massique de POSS b. Ces valeurs d' α_s sont en adéquation avec les observations faites lors des mesures de transmittance initiale. La Figure V-10b présente l'évolution de la réflexion sous vide après irradiation H^+ . Contrairement aux observations précédentes, les rayonnements H^+ entraînent une chute importante de la réflexion sur l'ensemble du domaine de longueurs d'onde étudiées à savoir 250 - 2500 nm. La dégradation plus importante des matériaux contenant 10 % massique de POSS est caractérisée par des valeurs de α_s comprises entre 0,42 et 0,51. Ces valeurs sont nettement plus élevées que la référence dont la valeur de α_s a été calculée à 0,38. Un déplacement de la coupure UV est également observé quel que soit l'échantillon, commençant autour de 700 nm.

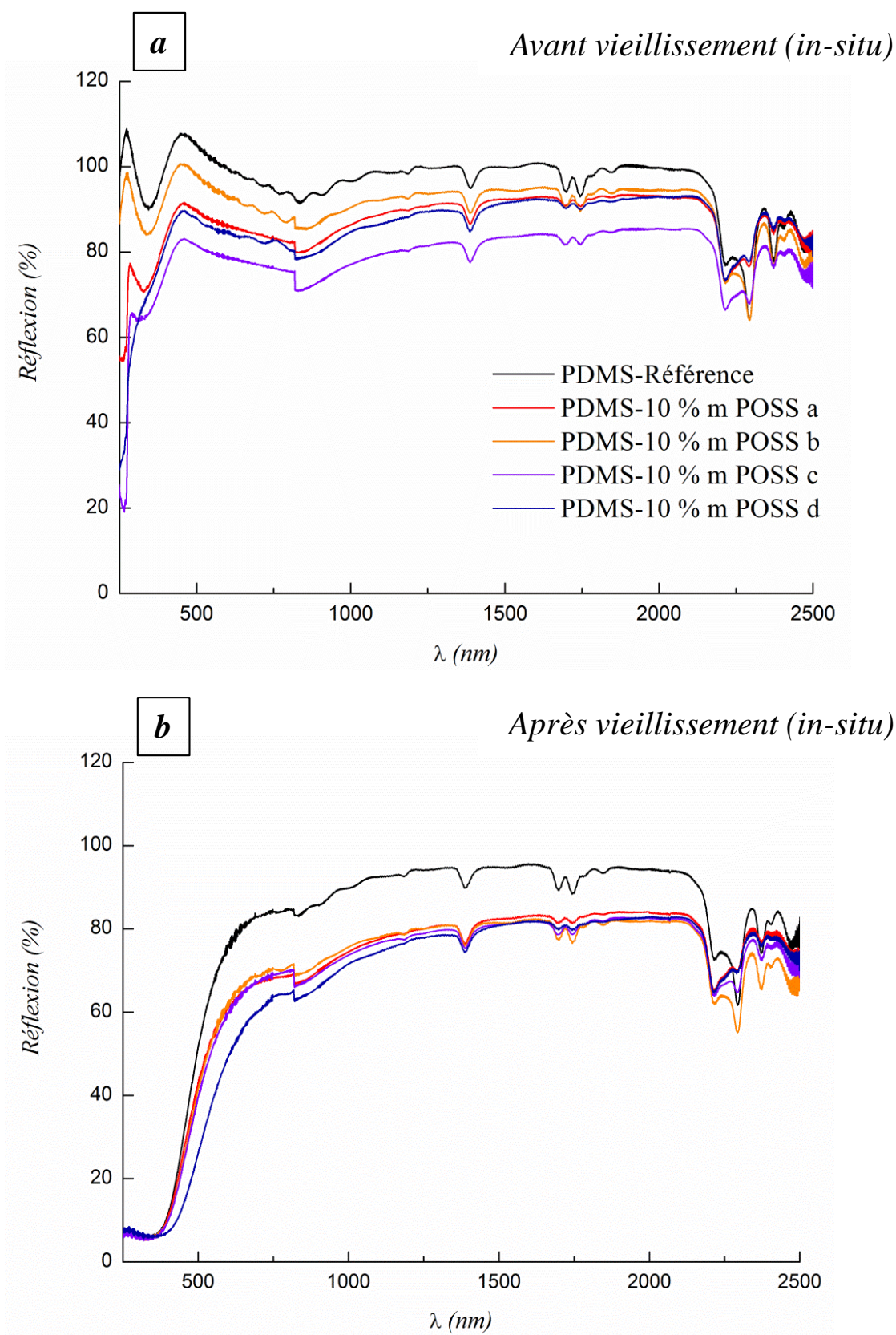


Figure V-10. Spectres de réflexion avant (a) et après (b) irradiation H^+ sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm et pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-10 % m POSS a, PDMS-10 % m POSS b, PDMS-10 % m POSS c, PDMS-10 % m POSS d

Afin de mettre en évidence les phénomènes de guérison qui peuvent se produire lors de la remise à l'air des échantillons, des mesures de réflexion ont été effectuées sur les échantillons irradiés après remise à l'air (Figure V-11). D'après les mesures effectuées, une importante augmentation de la réflexion est observée dans le domaine UV-visible quel que soit le système étudié. Cette augmentation de la réflexion est caractérisée par une diminution non négligeable de α_s , passant de 0,38 à 0,28, de 0,45 à 0,36, de 0,42 à 0,36, de 0,43 à 0,33 et de 0,51 à 0,40 pour les systèmes PDMS-Réf, PDMS-10 % massique en POSS a, PDMS-10 % massique en POSS b, PDMS-10 % massique en POSS c et PDMS-10 % massique en POSS d respectivement. Lors de la phase de remise à l'air, la diminution du coefficient d'absorptivité solaire dans le domaine de l'UV-Visible est liée à la recombinaison des molécules dégradées grâce aux interactions favorisées par la présence d'oxygène. Toutefois, aucun phénomène de guérison n'est observé sur la gamme de longueurs d'onde 1000 - 2500 nm. Dans notre cas, la diminution de α_s est identique quel que soit le matériau signifiant que les modifications morphologiques et chimiques des résines induites par les irradiations protons sont similaires et ne dépendent pas de la structure des POSS introduits dans la matrice polymère (Tableau V-4).

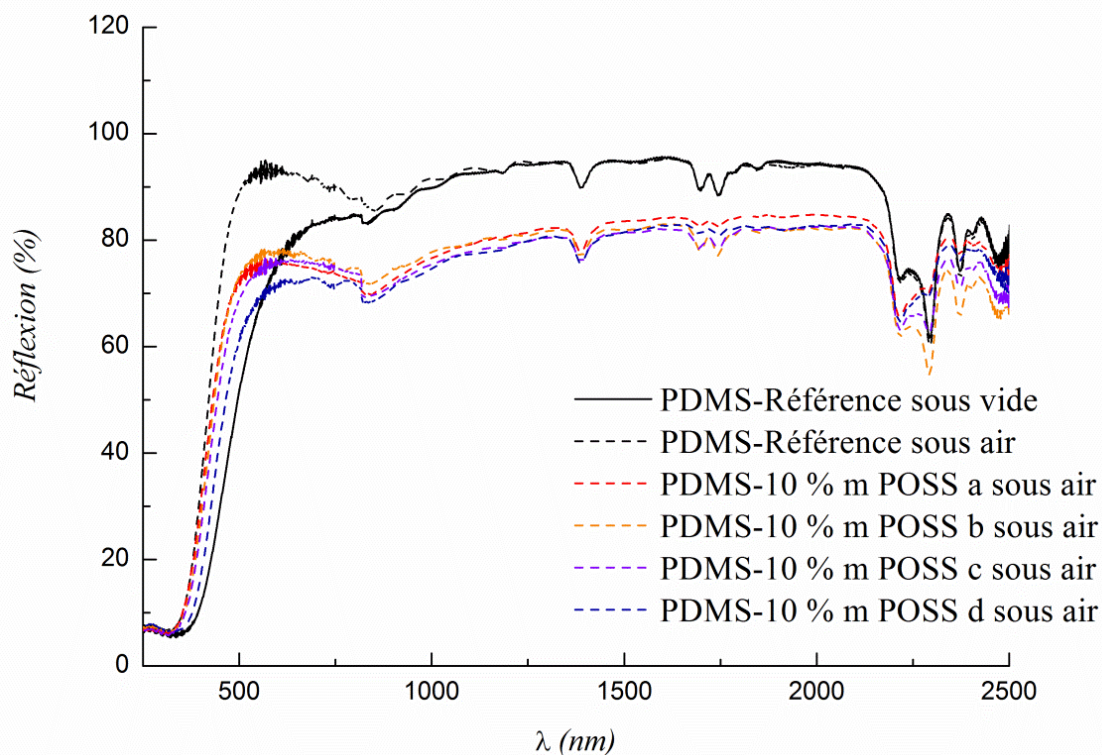


Figure V-11. Spectres de réflexion après irradiation H^+ et remise à l'air sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm et pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-10 % m POSS a, PDMS-10 % m POSS b, PDMS-10 % m POSS c, PDMS-10 % m POSS d

Tableau V-4 Évolution du coefficient d'absorptivité solaire (α_s) pour chaque système: PDMS-Réf, PDMS-10 % m POSS a, PDMS-10 % m POSS b, PDMS-10 % m POSS c, PDMS-10 % m POSS d

Coefficient d'absorptivité solaire (α_s)	PDMS-Réf	PDMS-10 % m POSS a	PDMS-10 % m POSS b	PDMS-10 % m POSS c	PDMS-10 % m POSS d
α_{T1}^a	0,14	0,20	0,14	0,24	0,25
α_{T2}	0,38	0,45	0,42	0,43	0,51
α_{T3}	0,28	0,36	0,34	0,33	0,40

α_{T1}^a : absorptivité solaire avant vieillissement sous vide; α_{T2}^b : absorptivité solaire après vieillissement sous vide; α_{T3}^c : absorptivité solaire après remise à l'air et post vieillissement sous vide

III.II.1. Caractérisations post-irradiation H^+ (microscopie optique et infrarouge)

Des analyses par microscopie optique de la surface irradiée des échantillons ont été réalisées pour observer l'apparition de fissures après les irradiations H^+ (Figure V-12). Dans le cas du système de référence (Figure V-12a), l'apparition de fissures de tailles différentes est observée. Pour tous les PDMS-POSS étudiés (Figure V-12b-c-d-e), des fissures de tailles différentes ont été identifiées. La présence de nombreux agrégats observables après vieillissement H^+ sur la Figure V-12b-c-d-e peut expliquer une dégradation optique plus importante et donc une chute plus élevée de l' α_s (Tableau V-4). D'après les valeurs initiales de transmission et de réflexion, et d'après les images de microscopie optique des systèmes PDMS-POSS, une mauvaise qualité de dispersion des POSS dans la matrice silicone est observée entraînant la formation de nombreux agrégats lors de la formulation. Ces agrégats ne permettent pas d'améliorer la stabilité optique sous irradiations H^+ causant même une perte initiale de transmittance.

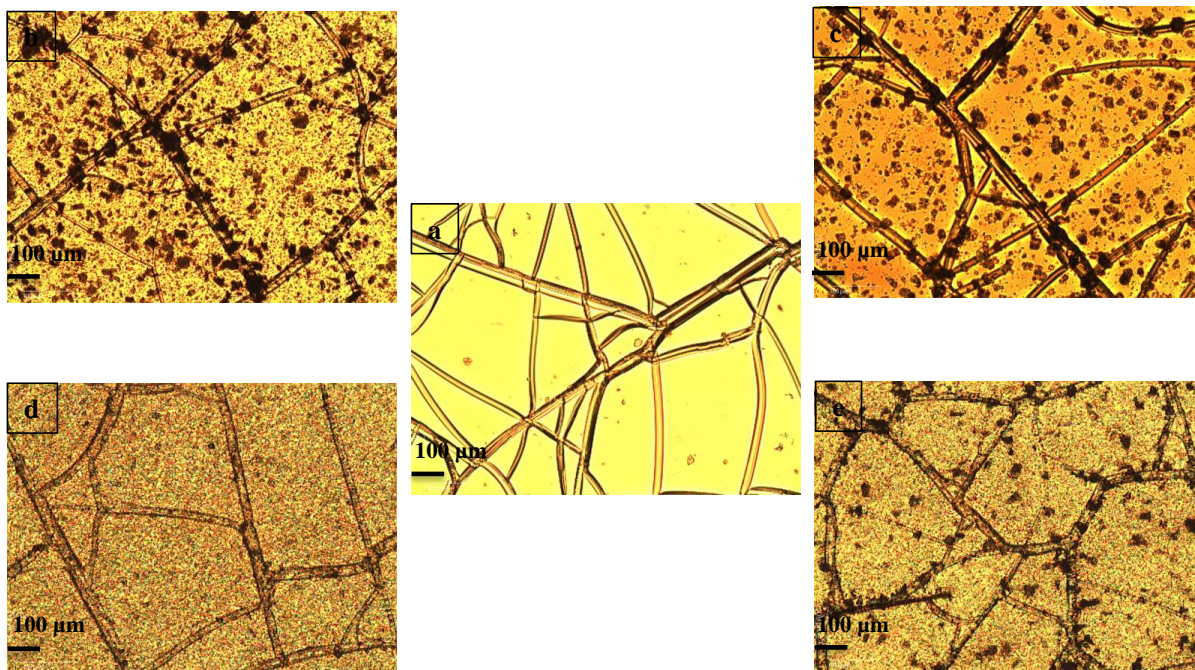


Figure V-12. Clichés de MO après irradiation H^+ pour les systèmes suivants : a) PDMS-Réf, b) PDMS-10 % m POSS a, c) PDMS-10 % m POSS b, d) PDMS-10 % m POSS c, e) PDMS-10 % m POSS d

Des analyses IR ont également été réalisées sur la face irradiée et non irradiée après vieillissement des échantillons précédents (Figure V-13). Pour plus de clarté, seul la face non irradiée du PDMS-réf est présentée dans la Figure V-13a. Des bandes d'absorption identiques à celles détaillées dans le Chapitre V-partie III.I.2 ont été identifiées sur la face irradiée des matériaux (Figure V-13b). De plus, l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'élongation et de la déformation des vibrations des fonctions O-H (Si-OH et H_2O) ont également été mises en évidence par la Figure V-13b.

Pour conclure de façon succincte sur ces systèmes, nous avons pu constater qu'ils ne permettent pas d'améliorer la tenue de la résine silicone de référence aux rayonnements H^+ entraînant des dégradations optiques encore plus importantes que celles du système de référence. Les systèmes à base de POSS ne permettent pas non plus de limiter la fissuration du matériau.

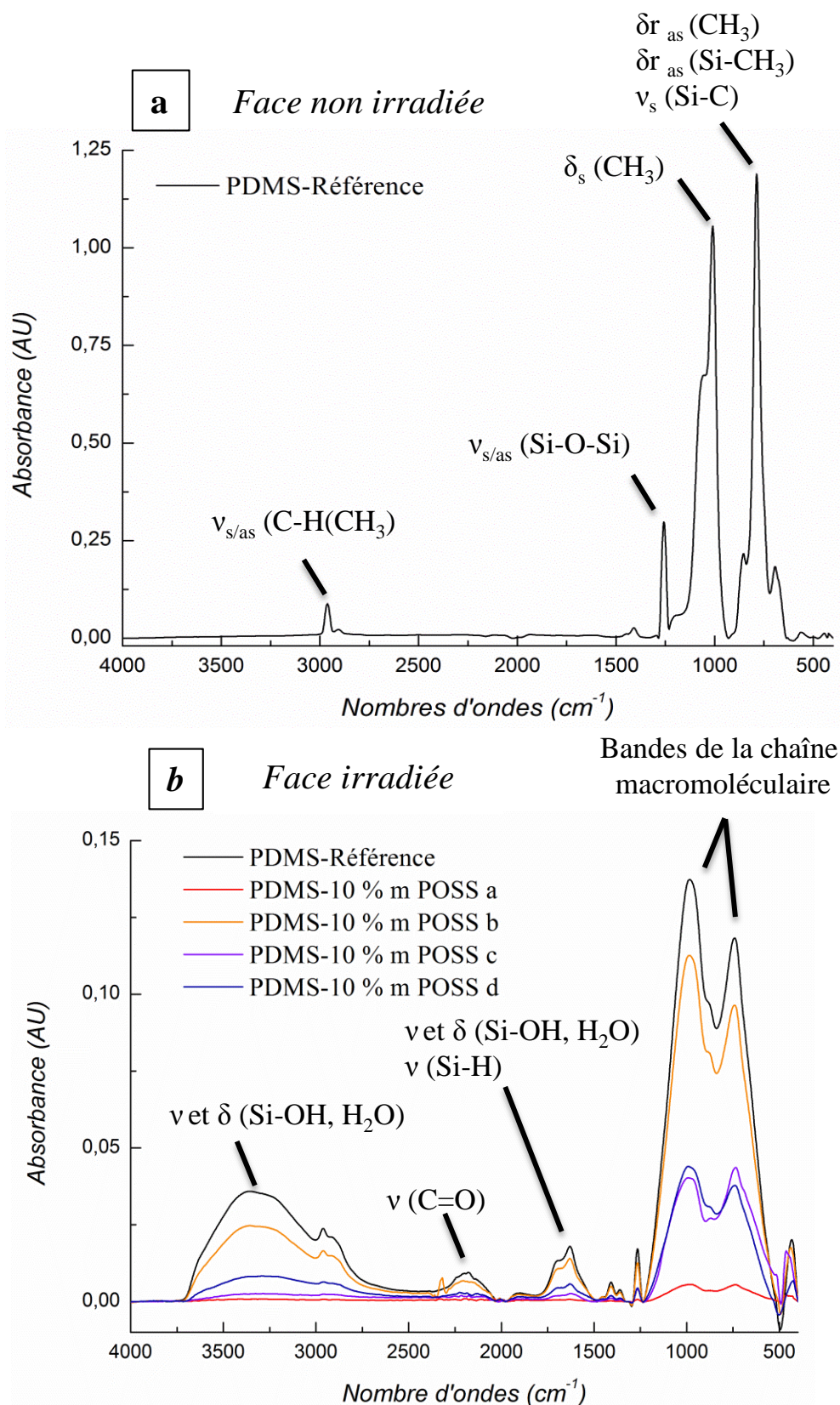


Figure V-13. Analyses IR en mode ATR de 400 à 4000 cm^{-1} sur la face non irradiée du PDMS-Réf (a) et sur la face irradiée (b) des échantillons suivants : PDMS-Réf, PDMS-10 % m POSS a, PDMS-10 % m POSS b, PDMS-10 % m POSS c, PDMS-10 % m POSS d

III.III. Étude des systèmes à base de polystyrène

Comme mentionné dans l'introduction de ce chapitre, le polystyrène (PS) présente des propriétés intéressantes comme des stabilités thermique et chimique, une faible densité et un caractère amorphe [14]. La stabilité thermique du PS et de ses dérivés a d'ailleurs déjà été envisagée dans le développement de retardateurs de flamme respectant l'environnement [42]. Le PS, présent dans de nombreuses applications « low-cost », peut être synthétisé par différentes voies de synthèse comme les polymérisations radicalaire, cationique, anionique, ou encore par coordination. Chaque synthèse permettant d'accéder à des morphologies différentes et, ainsi, à des domaines d'applications différents. Dans notre cas, la synthèse de PS de différentes masses molaires a été réalisée par polymérisation anionique afin d'obtenir des polymères de masses molaires contrôlées possédant une distribution très étroite [15][16]. Cette synthèse permet d'obtenir du PS amorphe qui, ajouté à une matrice, présente un volume libre d'expansion pouvant favoriser une meilleure stabilité de la matrice sous contrainte. L'utilisation de PS amorphe est ici envisagée pour stabiliser des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations H^+ . L'objectif plus précis est de limiter la fissuration du matériau grâce au volume libre d'expansion de PS plus important que celui de la matrice PDMS et, ainsi, limiter son altération.

Les synthèses des PS utilisés dans cette étude, soit comme additifs pour le PS₅₀₀, le PS₂₅₀₀, et le PS₂₀₀₀₀, soit greffés à la chaîne PDMS pendant le procédé de réticulation pour le PS_{Si-H 2500}, sont détaillées en annexe (Cf. Chapitre VI-Partie IV.III. Études des systèmes à base de Polystyrènes). Les matériaux suivants ont ensuite été préparés : PDMS-5 % massique en PS₂₅₀₀, PDMS-10 % massique en PS₂₅₀₀, PDMS-10 % massique en PS_{Si-H 2500}, PDMS-10 % massique en PS₅₀₀ et PDMS-10 % massique en PS₂₀₀₀₀. Ces PDMS-PS ont été caractérisés par DSC, DMA et ATG pour déterminer l'influence de la masse molaire, de la fonctionnalisation en bout de chaîne, ou encore du taux charge sur les propriétés thermo-mécaniques et thermiques des matériaux préparés avant l'irradiation H^+ ainsi que sur l'évolution de la stabilité optique et surfacique lors de l'irradiation H^+ .

III.III.1. Contrôle des propriétés thermo-mécaniques avant irradiation

Les analyses réalisées par DSC sur les systèmes réticulés n'ont pas révélé la présence d'un exotherme résiduel de réticulation signifiant, là aussi, que les conditions expérimentales utilisées permettent une réticulation complète des PDMS lors de l'incorporation de 5 à 10 % massique de PS. Les températures de transition vitreuse ont été mesurées autour de -120°C pour tous les matériaux. Afin de confirmer les résultats obtenus par DSC, les propriétés mécaniques des PDMS-PS et notamment la valeur du module élastique a été déterminée par DMA en mode compression. Le taux de charge incorporé dans la matrice PDMS à savoir 5 % ou 10 % massique de PS₂₅₀₀ n'entraîne pas de modification des propriétés thermo-mécaniques (Figure V-14). Les résultats obtenus pour le module élastique sont similaires, déterminé autour de 1,5 MPa pour les trois échantillons étudiés. Les autres échantillons à savoir, le PDMS-10 % massique en PS_{Si-H 2500}, le PDMS-10 % massique en PS₅₀₀ et le PDMS-10 % massique en PS₂₀₀₀₀, ne sont pas présentés pour plus de clarté car le taux de charge de 10 % massique et la masse molaire des polymères n'entraînent aucune modification des propriétés mécaniques. L'ajout de 5 à 10 % massique de PS dans la matrice PDMS n'influence donc pas le processus de réticulation et ne compromet pas la formation du réseau 3D.

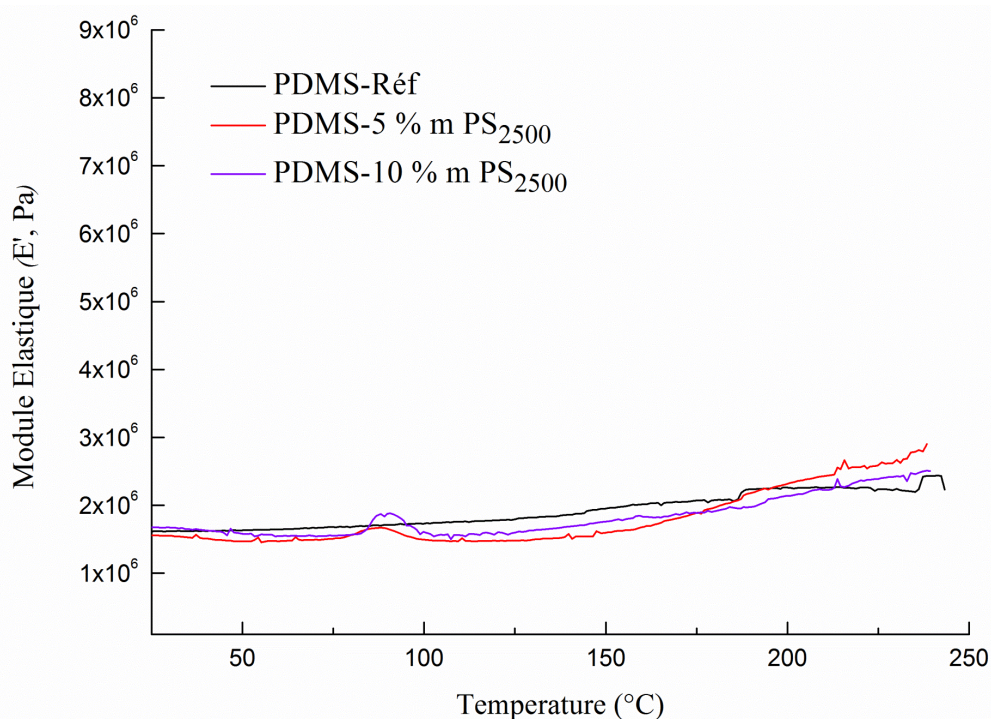


Figure V-14. Analyses DMA effectuées en mode compression avec une rampe en température de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ sur les échantillons PDMS-Réf, PDMS-5 % m PS₂₅₀₀ et PDMS-10 % m PS₂₅₀₀

Les résultats obtenus concernant la stabilité thermique des différents PS synthétisés avant l'incorporation dans la matrice PDMS sont présentés sur la Figure V-15a et le Tableau V-5. Le PS₂₅₀₀, le PS_{Si-H 2500} et le PS₂₀₀₀₀ présentent un profil de dégradation thermique similaire avec une Td_{5%} comprise entre 335°C et 360°C. Par contre, le PS₅₀₀ présente une Td_{5%} bien plus faible observée à 150°C. Le mécanisme de dépolymérisation du polystyrène est attribué à la dégradation pyrolytique en une étape conduisant à la formation d'oligomères de plus faibles masses molaires [43][44]. Dans le cas du PS₅₀₀, la Td_{5%} plus faible est expliquée par la faible masse molaire du polymère entraînant sa dépolymérisation plus rapide et favorisant ainsi sa dégradation thermique.

La Td_{5%} pour le PDMS de référence a été mesurée à 360°C et sa Td_{max} à 405°C (Figure V-15b). Comme il a été mentionné dans la partie précédente, la dégradation thermique principale des PDMS correspond à la dépolymérisation du squelette de sa chaîne polymère par la scission aléatoire des chaînes macromoléculaires. La scission de ces chaînes conduit alors à la formation de siloxanes cycliques de plus faibles masses molaires entraînant ainsi la dégradation thermique du matériau. Les résultats obtenus concernant la stabilité thermique des différents échantillons PDMS-PS sont présentés dans la Figure V-15b et le Tableau V-5. L'utilisation de 5 % m de PS₂₅₀₀ et 10 % m de PS₂₀₀₀₀ n'entraîne pas de modifications de la Td_{5%} dont la valeur reste constante autour de 360°C alors que l'utilisation de 10 % m PS₅₀₀ conduit à une chute de la Td_{5%} passant de 360°C à 305°C. Cette chute de la Td_{5%} pour le PDMS-10 % massique en PS₅₀₀ est expliquée par la plus faible stabilité thermique initiale du PS₅₀₀ (Figure V-15a). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les PDMS-PS₂₅₀₀ et PS_{Si-H 2500} avec une augmentation de la Td_{5%} de 25 à 35°C pour un taux de charge de 10 % massique en PS. De plus, une seule dégradation est observée pour les matériaux PDMS-PS excepté pour le système PDMS-10 % massique en PS₅₀₀ ce qui signifie une bonne compatibilité entre le PS et la matrice PDMS. La première hypothèse pour expliquer ces différences de stabilité thermique est basée sur le piégeage des sous-produits issus de la dégradation thermique dans la résine. La seconde hypothèse correspond à l'augmentation temporaire de la stabilité thermique du matériau par des réactions de réticulation entre les fragments issus du PS et du PDMS. Cette dernière hypothèse a déjà été mise en évidence par des analyses pyrolytiques à 600°C confirmant l'apparition de nouveaux composés apparentés à la réticulation de fragments PS et PDMS de chaînes dégradées [45].

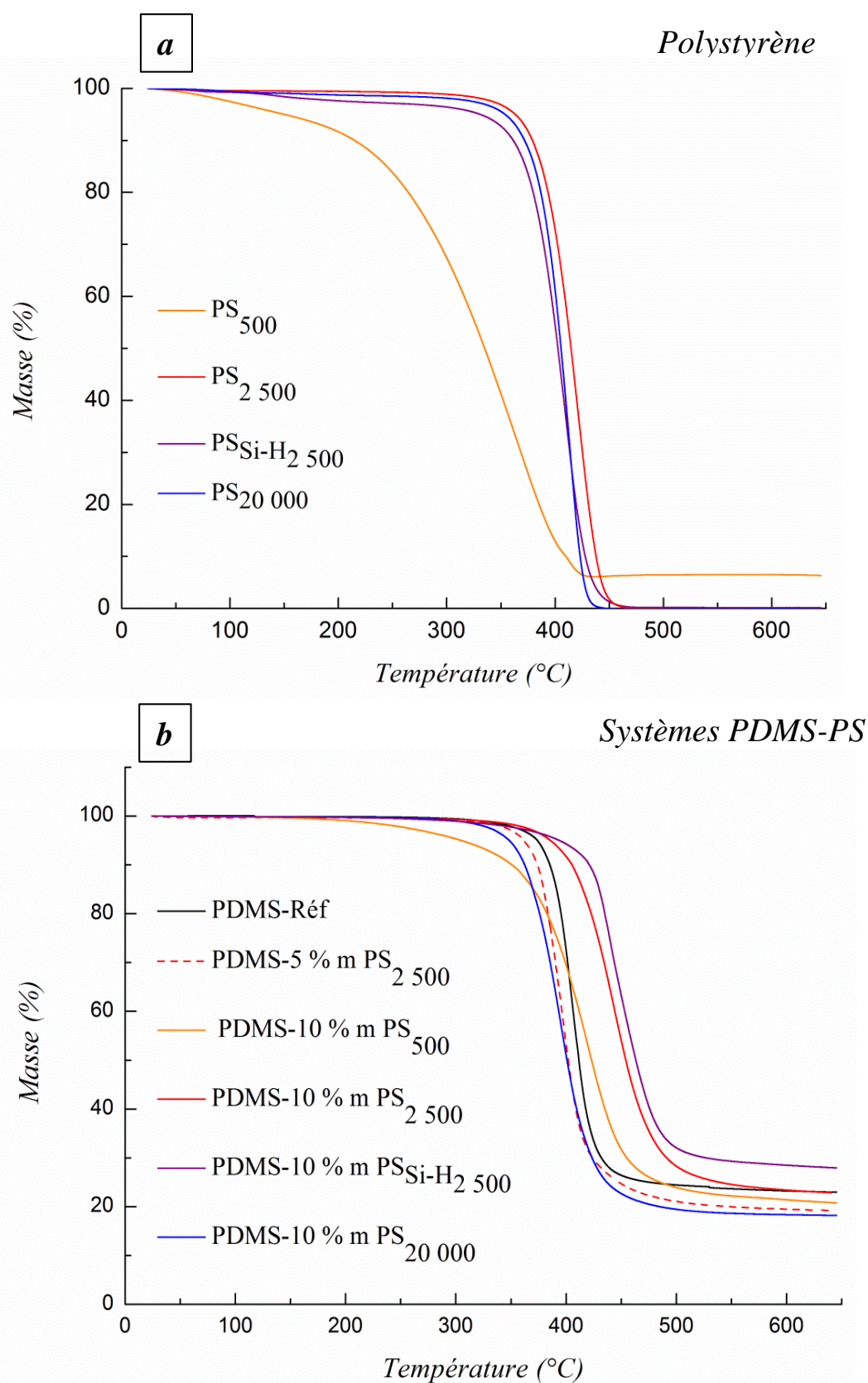


Figure V-15. Analyses ATG des différents PS synthétisés (a) et des PDMS-PS préparés (b) : PDMS-5 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS_{Si-H 2500}, PDMS-10 % m PS₅₀₀ et PDMS-10 % m PS₂₀₀₀₀

Tableau V-5. Données ATG obtenues après l'analyse des thermogrammes des différents PS et PDMS-PS préparés : PDMS-5 % m PS2500, PDMS-10 % m PS2500, PDMS-10 % m PSSi-H 2500, PDMS-10 % m PS500 et PDMS-10 % m PS20000

Échantillons	Td _{5%} (°C)	Td _{max} (°C)	R (%)
PS ₅₀₀	155	375	5,5
PS ₂₅₀₀	365	425	0
PS _{Si-H 2 500}	335	410	0
PS _{20 000}	355	415	0
PDMS-Réf	360	405	24
PDMS + 5 % m PS			
PDMS-PS _{2 500}	355	390	19,5
PDMS +10 % m PS			
PDMS-PS ₅₀₀	305	415	21,5
PDMS-PS _{2 500}	385	435	23,5
PDMS-PS _{Si-H 2 500}	395	445	28,5
PDMS-PS _{20 000}	350	425	18,5

Td_{5%} : température à 5 % de perte de masse; Td_{max} : température maximale de dégradation; R % : taux de résidus à 600°C

III.III.2. Évolution des propriétés optiques des systèmes à base de polystyrène soumis aux irradiations H⁺

III.III.2.a Évolution de la transmittance

Des analyses UV-Vis-PIR ont été effectuées afin d'étudier l'évolution des performances optiques entre le PDMS-Réf et les PDMS contenant du PS comme additif lors de l'irradiation H⁺ (Figure V-16). Pour ces mesures, des films d'une épaisseur de 100 µm ont été préparés et leur transmittance sur deux gammes de longueurs d'onde a été étudiée (250 - 1000 nm et 250 - 400 nm).

La transmittance initiale de chaque échantillon est présentée sur la Figure V-16a. En ce qui concerne la transmittance du PDMS-Réf, cette dernière est constante et proche de 94 % sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm. Les échantillons contenant 5 et 10 % massique présentent une transmittance légèrement plus faible autour de 90 % sur la gamme de longueurs d'onde 400 - 1000 nm. Tous les échantillons PDMS-PS présentent également une bande d'absorption à 260 nm attribuée à l'absorption de groupements phényles isolés. Une

autre bande d'absorption peut être observée à 290 nm dans le cas de groupements phényles empilés [46]. Dans notre cas, cette bande n'est pas présente signifiant que la dispersion des groupements PS est satisfaisante limitant la formation d'agrégats. De plus, la tacticité des PS synthétisés ici est majoritairement syndiotactique-atactique expliquant la présence de groupements phényles alternés corroborant ainsi l'absence d'une deuxième bande d'absorption [16][46][47].

Après l'irradiation H^+ , une importante perte de transmittance est observée sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm et notamment à partir de 500 nm où la transmittance chute de 90 % à 1 % quel que soit l'échantillon étudié (Figure V-16b). Le gain en stabilité optique de chaque composé comparé au système de référence est résumé dans le Tableau V-6. Une augmentation moyenne de la stabilité optique calculée de 1,1 et 4,6 % a été estimée pour le PDMS-5 % massique en PS_{2500} , le PDMS-10 % massique en PS_{2500} , le PDMS-10 % massique en $PS_{Si-H 2500}$ et le PDMS-10 % massique en PS_{20000} . Seul le système contenant 10 % massique en PS_{500} entraîne une dégradation plus importante de la résine silicone sous irradiation H^+ (Tableau V-6).

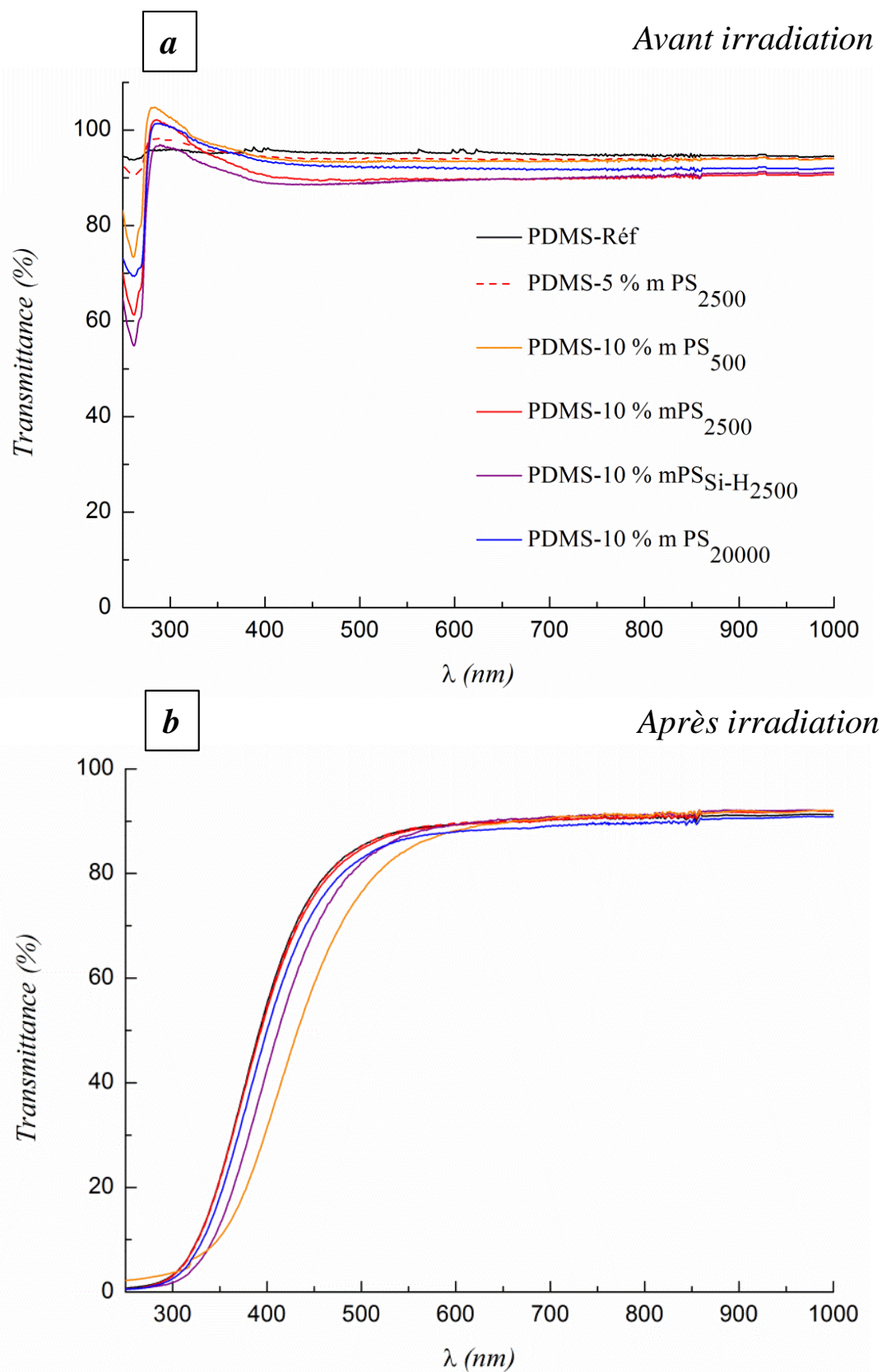


Figure V-16. Spectres UV-Vis-PIR avant (a) et après (b) irradiation H^+ sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 1000 nm pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-5 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS_{Si-H 2500}, PDMS-10 % m PS₅₀₀ et PDMS-10 % m PS₂₀₀₀₀

Tableau V-6. Gain en stabilité optique (Δg) comparé au système de référence sur deux gammes de longueurs d'onde pour les systèmes suivants : PDMS-5 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS₅₀₀, PDMS-10 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS_{Si-H 2500} et PDMS-10 % m PS₂₀₀₀₀

Longueurs d'onde (nm)	Δg PDMS 5 % m PS ₂₅₀₀	Δg PDMS 10 % m PS ₅₀₀	Δg PDMS 10 % m PS ₂₅₀₀	Δg PDMS 10 % m PS _{Si-H 2500}	Δg PDMS 10 % m PS ₂₀₀₀₀
250 - 1000	1,1	-4,1	4,6	1,8	1,4
250 - 400	-0,5	-12,7	1,4	-5,8	0,4

III.III.2.b Évolution de la réflexion

Lors d'irradiations protons, des mesures en réflexion du système [résine silicone/quartz/aluminium évaporé] ont été réalisées *in-situ* pour suivre l'évolution du coefficient d'absorptivité solaire (α_s) des échantillons.

Les mesures de réflexion ont été réalisées sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm pour tous les échantillons avant et après irradiations H⁺ en atmosphère inerte sous vide secondaire (Figure V-17). L'évolution de la réflexion avant irradiation est présentée sur la Figure V-17a et son évolution sur le spectre UV-Vis-PIR est similaire quel que soit le système étudié. Cependant, la réflexion initiale des systèmes à base de PS est légèrement inférieure à celle du PDMS-Réf ce qui est étroitement liée aux valeurs des transmittances initiales plus faibles préalablement observées. La valeur d' α_s a été calculée à 0,14 pour le PDMS-Réf et des valeurs similaires ont été déterminées pour les PDMS-5 % massique en PS₂₅₀₀, 10 % massique en PS₅₀₀ et 10 % massique en PS₂₀₀₀₀ à 0,15, 0,16 et 0,19 respectivement (Tableau V-7). Une valeur plus élevée pour les PDMS-10 % massique en PS₂₅₀₀ et 10 % massique en PS_{Si-H 2500} a été calculée à 0,27 et 0,25. Ces valeurs d' α_s sont en adéquation avec les observations notées lors des mesures de transmittance initiale. La Figure V-17b présente l'évolution de la réflexion sous vide après les irradiations H⁺. Contrairement aux observations précédentes, les irradiations H⁺ entraînent une chute importante de la réflexion sur l'ensemble du domaine de longueurs d'onde étudié à savoir 250 - 2500 nm. Une perte importante de la réflexion est observée après irradiation H⁺ à partir de 700 nm (Figure V-16b) alors que la coupure UV-Visible est généralement marquée à partir de 450 - 500 nm (Figure V-16a). Un déplacement de la coupure UV est également observé quel que soit l'échantillon, commençant autour de 700 nm alors que cette dernière a généralement été observée autour de 400 - 500 nm lors des irradiations UV (Figure V-16b). Quel que soit le système PDMS-PS étudié, un déplacement

similaire de cette coupure est observé. Le déplacement de la coupure UV est attribué à l'augmentation de l'absorbance du matériau causée par l'apparition de fissures en surface du matériau [17].

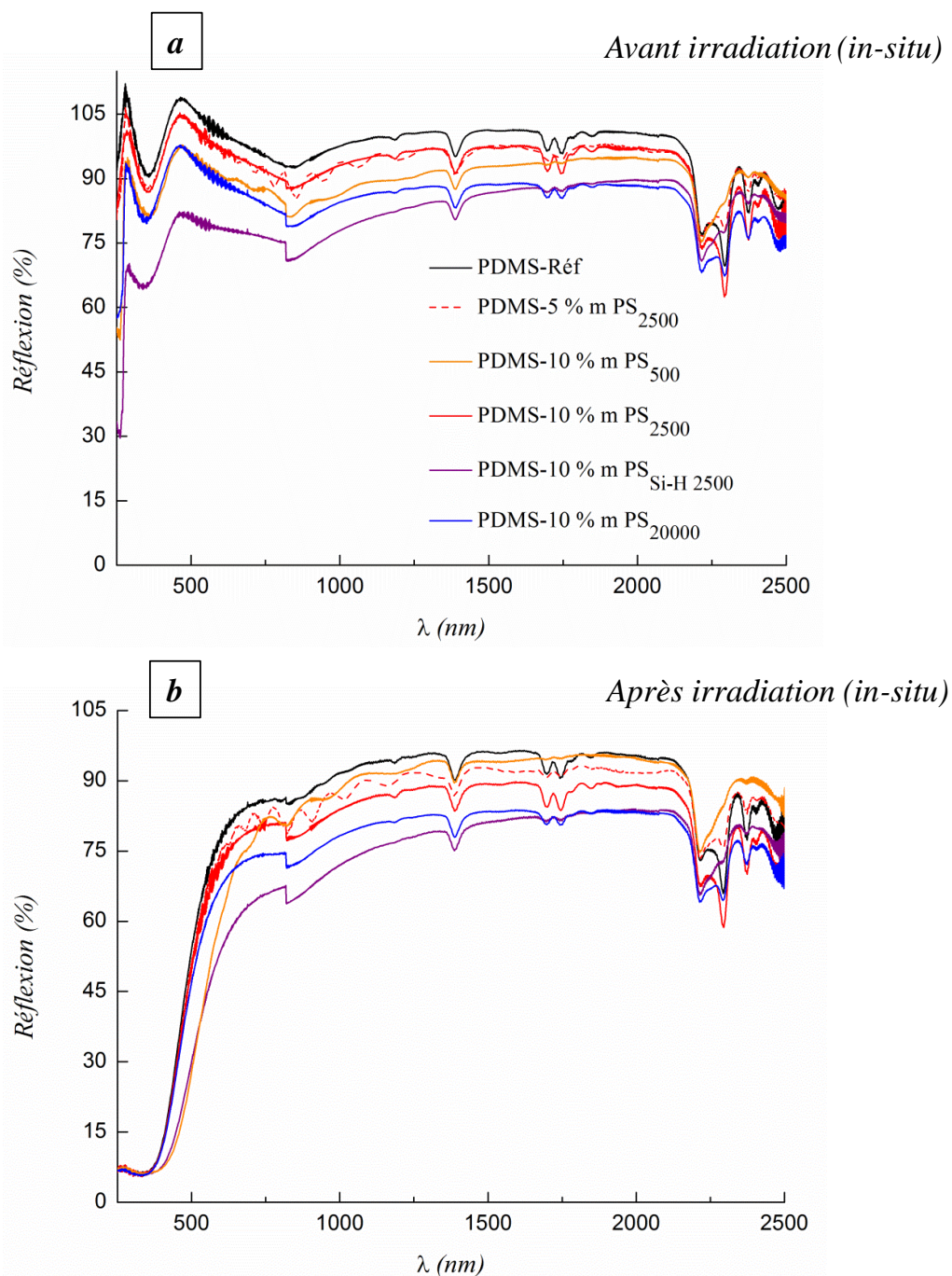


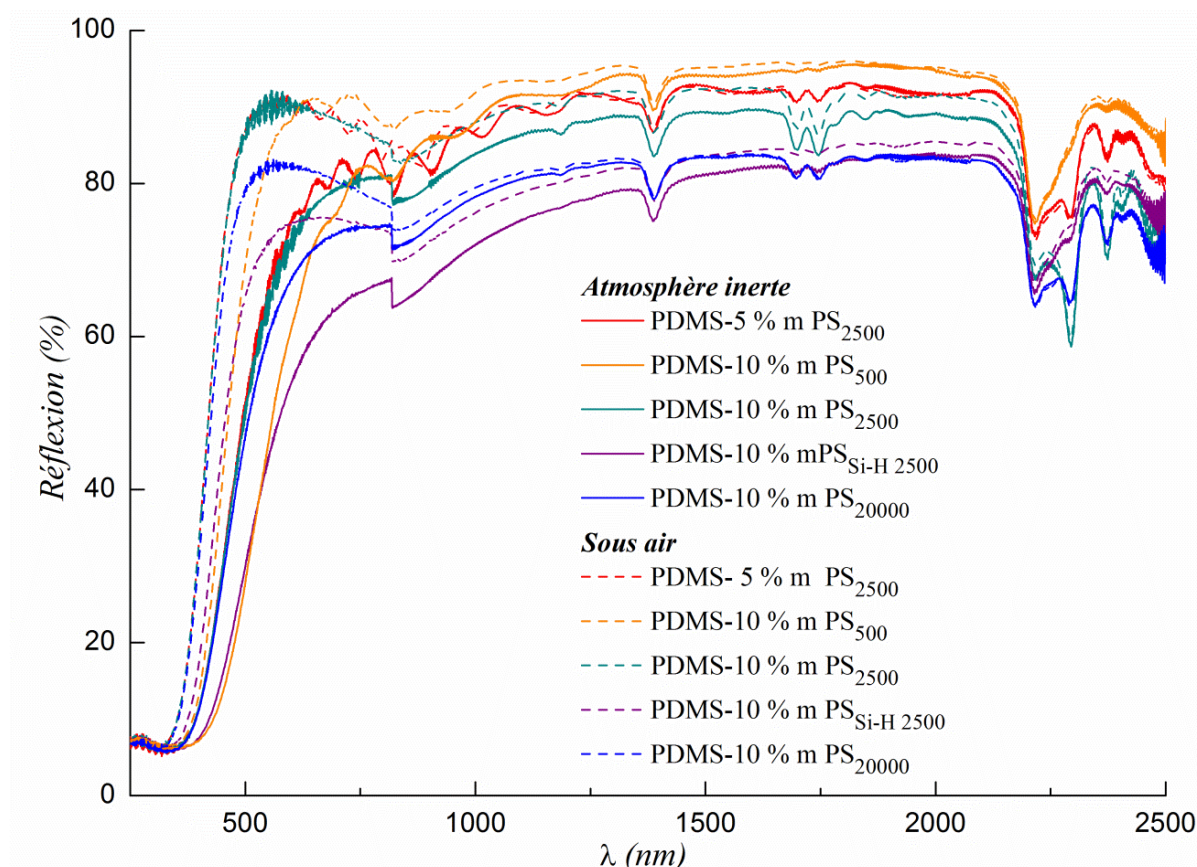
Figure V-17. Spectres de réflexion après irradiation H^+ et remise à l'air sur la gamme de longueurs d'onde 250 - 2500 nm et pour les systèmes suivants : PDMS-Réf, PDMS-5 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS_{Si-H 2500}, PDMS-10 % m PS₅₀₀ et PDMS-10 % m PS₂₀₀₀₀

Tableau V-7. Évolution du coefficient d'absorptivité solaire (α_s) pour les matériaux suivants : PDMS-Réf, PDMS-5 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10 % m PSSi-H₂₅₀₀, PDMS-10 % m PS₅₀₀ et PDMS-10 % m PS₂₀₀₀₀

coefficient d'absorptivité solaire (α_s)	PDMS-Réf	PDMS-5 % m PS ₂₅₀₀	PDMS-10 % m PS ₅₀₀	PDMS-10 % m PS ₂₅₀₀	PDMS-10 % m PSSi-H ₂₅₀₀	PDMS-10 % m PS ₂₀₀₀₀
α_{T1}^a	0,14	0,15	0,16	0,27	0,25	0,19
α_{T2}^b	0,37	0,38	0,41	0,46	0,45	0,42
α_{T3}^c	0,28	0,28	0,29	0,37	0,34	0,32

α_{T1}^a : absorptivité solaire avant vieillissement sous vide; α_{T2}^b : absorptivité solaire après vieillissement sous vide; α_{T3}^c : absorptivité solaire après remise à l'air et post-vieillessement sous vide

Là encore, afin de mettre en évidence les phénomènes d'auto-guérison lors de la remise à l'air des échantillons, des mesures de réflexion ont été effectuées sur les échantillons irradiés après remise à l'air. Une importante augmentation de la réflexion est observée dans le domaine UV-Vis caractérisée par une diminution non négligeable de l' α_s , passant de 0,37 à 0,28, de 0,38 à 0,28, de 0,41 à 0,39, de 0,46 à 0,37, de 0,45 à 0,34 et de 0,42 à 0,32 pour les systèmes PDMS-Réf, PDMS-5 % massique en PS₂₅₀₀, PDMS-10 % massique en PS₂₅₀₀, PDMS-10 % massique en PS_{Si-H 2500}, PDMS-10 % massique en PS₅₀₀ et PDMS-10 % massique en PS₂₀₀₀₀ respectivement (Figure V-18). Lors de la phase de remise à l'air, l'augmentation du coefficient d'absorptivité solaire dans le domaine de l'UV-Visible est liée à la recombinaison des molécules dégradées grâce aux interactions chimiques favorisées par la présence d'oxygène. Toutefois, aucun phénomène de guérison n'est observé sur la gamme de longueurs d'onde 1000 - 2500 nm. Dans notre cas, la diminution de l' α_s est identique quel que soit le matériau signifiant que les modifications morphologiques et chimiques des résines induites par les irradiations protons sont similaires et ne dépendent pas de leur composition (Tableau V-7).



III.III.1. Caractérisations post-irradiation H^+ (MO/MEB/IR)

Afin de mieux caractériser chaque système, les échantillons ont été retirés de l'enceinte SEMIRAMIS pour permettre leurs caractérisations. Tous les échantillons irradiés par une dose d'exposition de $3 \cdot 10^{15} p^+.cm^{-2}$ présentent de nombreuses fissurations (Figure V-19). Ces fissures étaient déjà visibles à travers le hublot avant de revenir à l'air signifiant que la formation des fissures se produit *in-situ*.

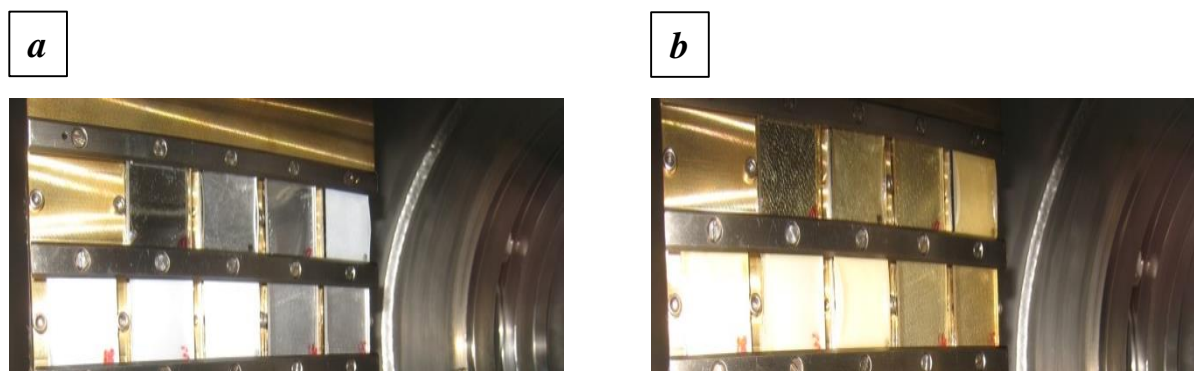


Figure V-19. Matériaux vierges (a) et irradiés (b) par une dose de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$

Des analyses par MO ont été réalisées pour caractériser les fissures formées (fissures que nous pouvons observer à l'œil nu). Comme il est illustré sur la Figure V-20, un changement de morphologie est observé à la surface de chaque échantillon avec l'apparition de fissures de plus ou moins grandes tailles. Dans le cas des matériaux PDMS-PS, la présence de différentes zones avec des fissures plus fines est observée en particulier dans le cas du PDMS-5.0 % massique en PS₂₅₀₀ (Figure V-20b). La variation de la masse molaire du PS ou encore la fonctionnalisation en bout de chaîne ne semble pas influencer la formation de fissures (Figure V-20c-d-e-f). La différence principale entre les échantillons est la formation de nodules facilement observables par microscopie optique pour les systèmes PDMS-10 % massique en PS₂₅₀₀ et 10 % massique en PS₂₀₀₀₀ (Figure V-20c et f). Dans le cas du PDMS-10 % massique en PS₂₀₀₀₀, la taille moyenne des nodules formés a été estimée autour de 40 μm . Dans les deux cas précédents, il est proposé que la formation de nodules soit induite par la ségrégation de phase entre la matrice et le PS incorporé lorsqu'un taux ou une masse suffisante la favorise. Cette hypothèse est en accord avec l'absence de nodules pour les PDMS-5 % massique en PS₂₅₀₀, 10 % massique en PS₅₀₀ et 10 % massique en PS_{Si-H 2500} (Figure V-20b, d, e), car le taux de charge, la masse molaire ou encore la fonctionnalisation du bout de chaîne ne favorise par leur formation ou alors ces derniers sont trop petits pour être observés par MO. Les échantillons PDMS-réf, PDMS-5 % massique en PS₂₅₀₀ et 10 % massique en PS₂₅₀₀ ont été étudiés de façon plus précise afin de déterminer l'influence de la formation de nodules sur la fissuration mais également de déterminer l'influence du taux de charge sur le maintien des propriétés de surface.

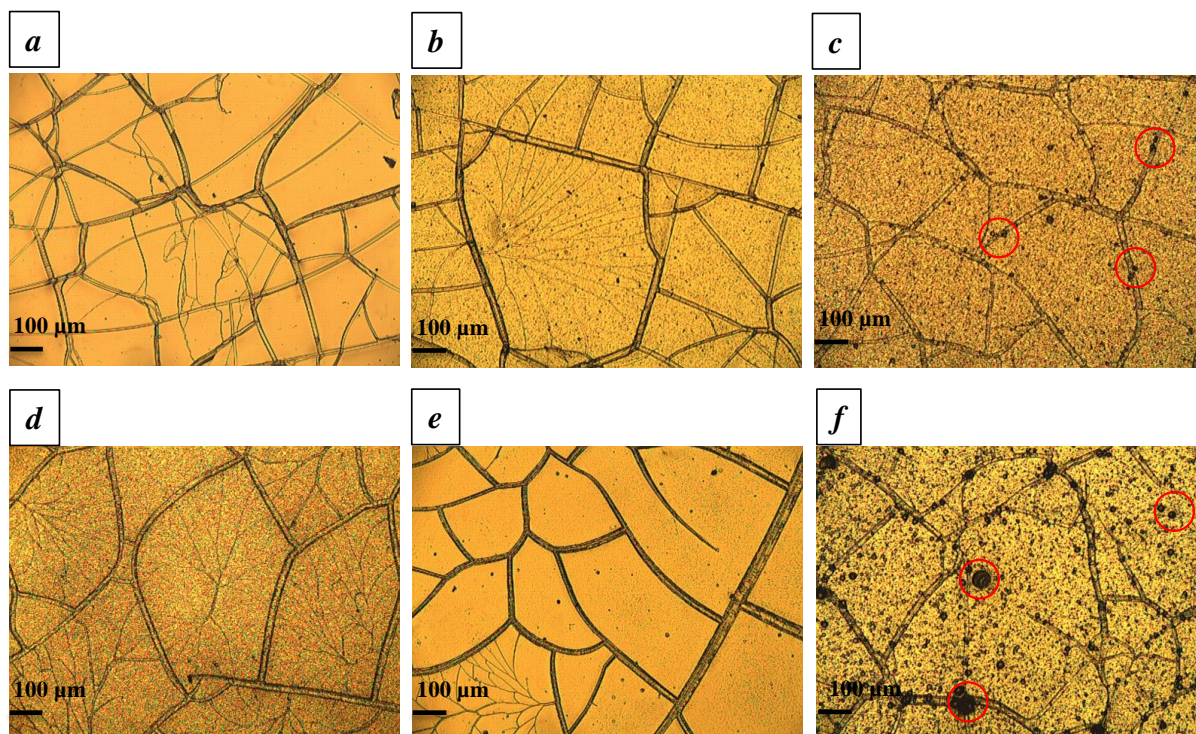


Figure V-20. Clichés de microscopie optique du PDMS-Réf (a), PDMS-5 % m PS₂₅₀₀ (b), PDMS-10 % m PS₂₅₀₀ (c), PDMS-10 % m PS_{Si-H 2500} (d), PDMS-10 % m PS₅₀₀ (e) et PDMS-10 % m PS₂₀₀₀₀ (f)

La largeur et la profondeur des fissures après vieillissement H⁺ ont été observées par MEB sur la surface et sur la tranche des matériaux (Figure V-21). Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons de type « bulk » (environ 500 μm d'épaisseur) afin de faciliter les observations. Les analyses MEB ont mis en évidence le fait que les changements morphologiques n'apparaissent qu'à la surface du matériau. En effet, la profondeur des fissures a été mesurée entre 5 et 15 μm pour les matériaux étudiés (Figure V-21a, c, e). La largeur des fissures a été observée sur la surface des matériaux et cette dernière a été mesurée entre 25 et 50 μm pour le PDMS-Réf alors qu'une valeur bien plus faible estimée à 5-10 μm a été mise en évidence pour les matériaux PDMS-5,0 % massique en PS₂₅₀₀ et PDMS-10,0 % massique en PS₂₅₀₀ (Figure V-21b, d, f). La quantité de PS incorporée dans la matrice PDMS n'influence pas la largeur et la profondeur des fissures. Des analyses complémentaires ont été faites sur la tranche des matériaux montrant la formation de nodules de PS dans la matrice PDMS (Figure V-22a et b). Ces nodules possédant un volume libre et possiblement une capacité à se déformer plus importante sans se dégrader sont envisagés pour expliquer la diminution de la largeur des fissures dans le cas des matériaux PDMS-5,0 % massique en PS₂₅₀₀ et PDMS-10,0 % massique en PS₂₅₀₀.

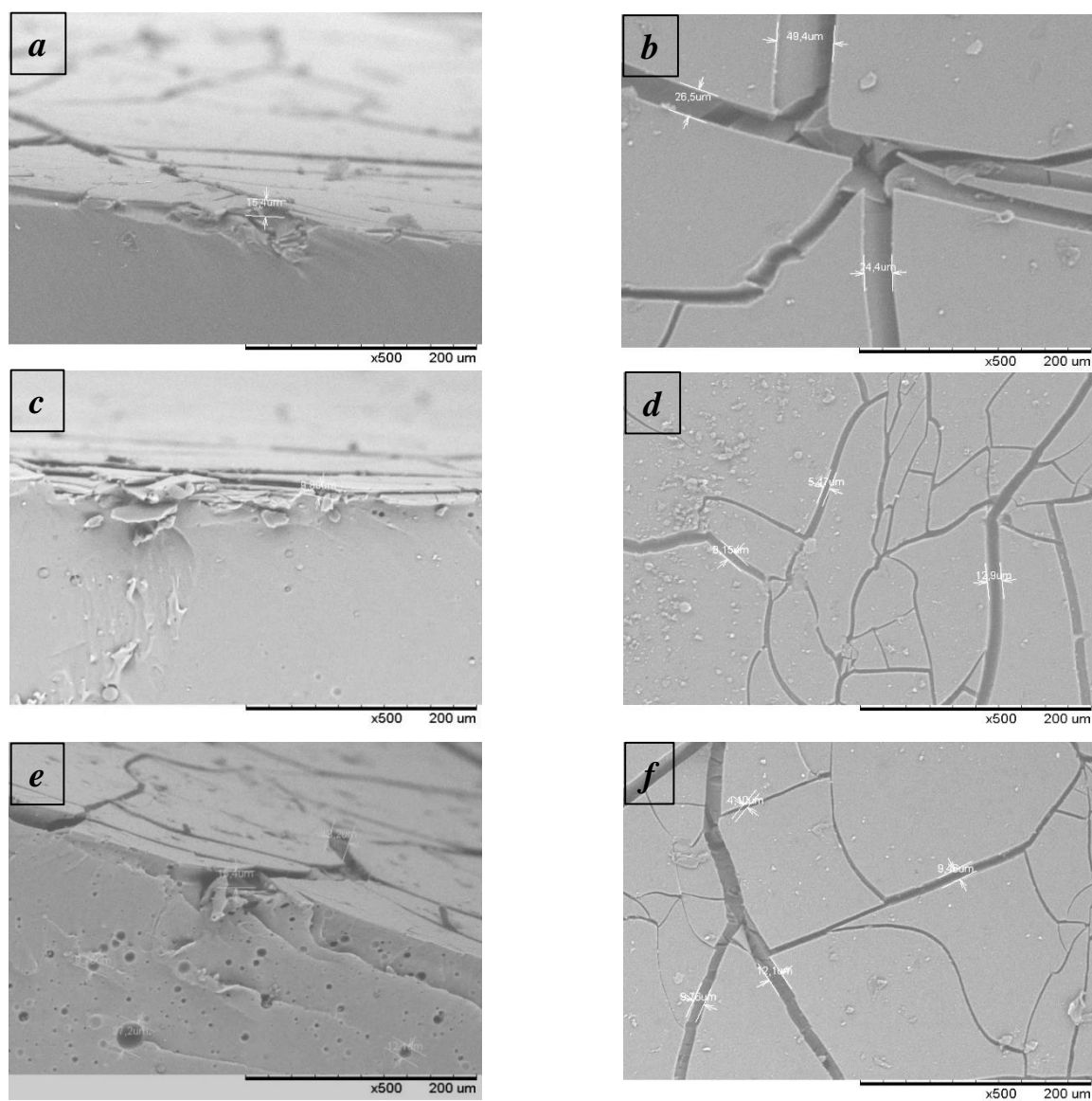


Figure V-21. Images MEB sur la tranche et la surface des matériaux

Images de la tranche : PDMS-Réf (7a), PDMS-5,0 % m PS₂₅₀₀ (7c), PDMS-10,0 % m PS₂₅₀₀ (7e)

Images de la surface : PDMS-Réf (7b), PDMS-5,0 % m PS₂₅₀₀ (7d), PDMS-10,0 % m PS₂₅₀₀ (7f)

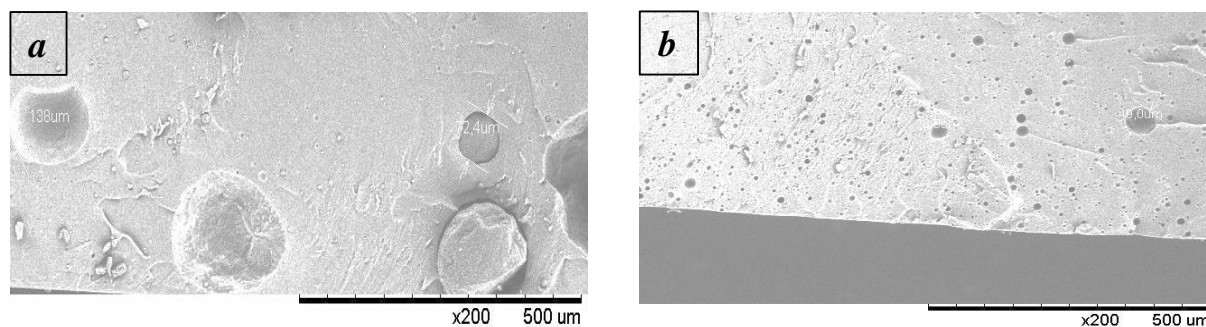


Figure V-22. Images MEB, agrandissement sur la tranche des matériaux suivants : PDMS-5,0 % m PS₂₅₀₀ (8a), PDMS-10,0 % m PS₂₅₀₀ (8b)

Des analyses par spectroscopie IR-TF ont été effectuées sur les faces non irradiée et irradiée des échantillons suivants : PDMS-Réf, PDMS-5,0 % massique en PS₂₅₀₀ et PDMS-10,0 % massique en PS₂₅₀₀ afin d'attribuer les bandes d'absorption spécifiques induites par les modifications morphologiques dues à l'irradiation H⁺ (Figure V-23). Comme il est observé sur la Figure V-23a, la face des échantillons non exposée au faisceau de protons ne présente aucune dégradation et les vibrations caractéristiques des PDMS vierges sont identifiées. Comme mentionnés dans le Chapitre V-partie III.I.2, des bandes d'absorption identiques après irradiation H⁺ ont été identifiées sur la face irradiée des matériaux (Figure V-23b). L'analyse de sous-produits volatils formés *in-situ* tels que le dihydrogène, le méthane, ou l'éthylène est difficile à mettre en œuvre et n'a pas pu être réalisée. Cependant, la bibliographie fait mention de la formation de ces sous-produits issus de la scission des groupements méthyles [48]. De plus, les modifications chimiques semblent identiques à celles observées en orbite basse (LEO) sous l'effet de l'oxygène atomique ou lors de l'oxydation de PDMS à haute température (formation de silice, de motifs Si-H et C=O) [25][49]. Dans notre cas, les irradiations sont réalisées en milieu inerte et la présence des fissures est observée avant la remise à l'air des échantillons signifiant que les irradiations protons en absence d'oxygène entraînent la scission de nombreuses liaisons macromoléculaires comme les liaisons CH₃ et formant ainsi des motifs SiO₂ [50][51][52][53]. Les analyses IR sont en accord avec les observations préalablement faites par MEB qui ont confirmé un phénomène de fissuration uniquement présent en surface mais qui ont également permis d'estimer la profondeur des fissures entre 5 et 15 μm (Figure V-21). La formation de silice en surface du PDMS sous irradiation H⁺, qui présente une densité et un coefficient de dilatation différent comparé à la matrice, induit de nombreuses contraintes à l'interface et soutient l'idée d'une variation significative du volume spécifique conduisant ainsi à la fissuration du PDMS.

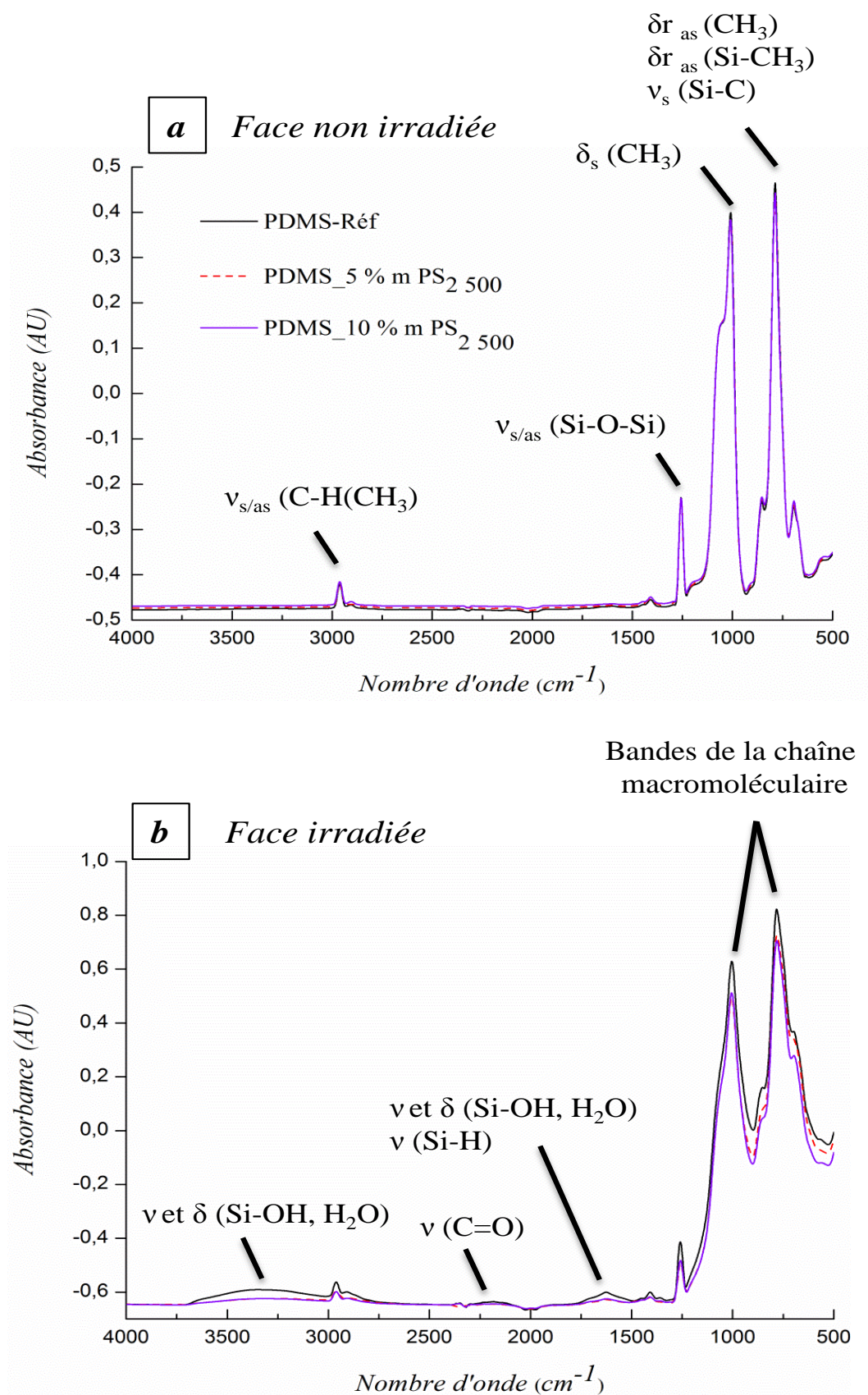


Figure V-23. Analyses IR en mode ATR de 400 à 4000 cm^{-1} sur la face non irradiée (a) et sur la face irradiée (b) des échantillons suivants : PDMS-Réf, PDMS-5,0 % m PS₂₅₀₀, PDMS-10,0 % m PS₂₅₀₀

Pour conclure brièvement sur cette étude concernant les systèmes PDMS-PS, nous avons pu voir que la présence de nodules de PS dans la matrice était capable, par sa capacité à se déformer, de limiter la fissuration du matériau. De plus, les analyses IR ont mis en évidence une dégradation moindre comparée aux systèmes PDMS-POSS avec une similitude importante entre les spectres IR de la face non irradiée et celle irradiée. Cependant, la stabilité optique aux irradiations H^+ n'a pas pu être améliorée avec l'utilisation des systèmes à base de PS.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, différentes solutions ont été envisagées afin de limiter la dégradation des polydiméthylsiloxanes exposées aux irradiations protons d'énergie 240 keV dans l'enceinte SEMIRAMIS. L'utilisation des catalyseurs Rh 1 et Rh 3, des nanocristaux de cellulose NCC-ClAc puis l'ajout de silsesquioxanes ou encore de PS de différentes masses molaires ont été étudiés permettant ainsi d'observer l'évolution des propriétés optiques des matériaux développés.

Leurs propriétés thermo-mécaniques ainsi que l'influence des différentes solutions proposées sur les conditions de réticulation ont été également étudiées avant de réaliser les sessions d'irradiations afin de vérifier que le cahier des charges (procédé de réticulation adapté, transparence, propriétés thermo-mécaniques) soit bien respecté. Nous avons pu ainsi montrer que l'utilisation du Rh 1, du Rh 3 et de NCC-ClAc améliore la stabilité thermique des PDMS tout en conservant des propriétés optiques similaires à celle de la référence avant irradiation (transmittance proche de 90 % et α_s calculé à 0,14 similaire à celui de la référence). Une valeur légèrement plus élevée a été calculée, à 0,17 pour le système contenant 2 % massique de NCC-ClAc. Le résultat le plus intéressant a été obtenu avec le PDMS-Rh 3 où un gain de stabilité UV a été calculé autour de 6,6 % comparé au système de référence probablement dû à un réseau moins dense. L'apparition de fissures de tailles différentes est confirmée par des analyses en microscopie optique et attribuée par analyse infrarouge à la formation de silice en surface du matériau.

L'utilisation de 10 % massique de POSS incorporé comme additif dans la matrice PDMS n'a pas modifié le procédé de réticulation et les propriétés thermo-mécaniques des PDMS. L'utilisation de trisilanolphényle POSS (POSS c) et trisilanolphényle POSS métallisé (POSS d) a permis d'augmenter la stabilité thermique des PDMS de façon non négligeable. Comparé au système de référence, la Td_{max} a été augmentée de 70°C pour le POSS c et de 110°C pour le POSS d. Aucune amélioration de la stabilité optique n'a été observée quel que soit le système PDMS-POSS étudié. L'apparition de fissures caractéristiques de la formation de silice a également été observée quel que soit le POSS incorporé.

Pour finir, l'ajout de PS dans du PDMS a été proposé et les matériaux PDMS-PS ont été étudiés en utilisant deux taux de charge différents (5 et 10 % massique). Des PS de différentes masses molaires ont été préparés par polymérisation anionique. L'ajout de PS quelle que soit sa masse n'a pas d'influence sur le procédé de réticulation et la valeur du module élastique après réticulation reste constante de 30 à 200°C. La Td_{max} a été augmentée de 30 à 40°C avec

l'incorporation de 10 % m de PS₂₅₀₀ et PS_{Si-H 2500}. Un gain moyen de la stabilité UV a été estimé entre 1 et 5 % pour tous les systèmes PDMS-PS excepté pour le PDMS contenant 10 % massique en PS₅₀₀. Une stabilité ou une évolution à la hausse du coefficient α_s a été observée après irradiation H⁺ sous vide secondaire pour les matériaux PDMS-PS étudiés avec des valeurs variant entre 0,38 et 0,47 comparé à l' α_s de référence mesuré à 0,37 dans les mêmes conditions. Les analyses réalisées par microscopie optique sur le PDMS-Réf, 5,0 % massique en PS₂₅₀₀ et 10 % massique en PS₂₅₀₀ ont démontré que la masse molaire n'a pas d'influence sur la formation de fissures. Cependant, les analyses MEB ont révélé la présence de nodules de PS dans la matrice PDMS entraînant une réduction importante de la largeur des fissures passant alors de 40 μm pour le PDMS-Réf à 5 - 10 μm pour les PDMS-5,0 % massique en PS₂₅₀₀ et 10 % massique en PS₂₅₀₀.

Pour synthétiser les résultats précédents, nous pouvons conclure que les dégradations générées par un flux de particules protons d'une dose de surface de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ avec un flux utilisé de $1,25 \cdot 10^{11} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ sur les résines PDMS sont principalement optiques et surfaciques. Les protons modifient la surface des résines en une structure proche de celle de la silice dont la formation est caractérisée par l'apparition de nombreuses fissures en surface du matériau de par la faible épaisseur de pénétration des protons ($\sim 10 \mu\text{m}$). A ce jour, l'ajout de PS amorphe semble être la meilleure approche pour limiter la fissuration du PDMS sous irradiation H⁺.

Références bibliographiques

- (1) Zhang, L. X.; He, S. Y.; Xu, Z.; Wei, Q. Damage Effects and Mechanisms of Proton Irradiation on Methyl Silicone Rubber. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83* (2–3), 255–259.
- (2) Zhang, L.; Wang, C.; He, S. Damage Effect of Space Proton Irradiation with the Low Energy of 50~200 keV on Methyl Silicone Rubber. *J. Mater. Sci. Technol.* **2004**, *20* (6), 751–754.
- (3) Huszank, R.; Szilasi, S. Z.; Szikra, D. Ion-Energy Dependency in Proton Irradiation Induced Chemical Processes of Poly (Dimethylsiloxane). *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25884–25889.
- (4) Szilasi, S. Z.; Kokavecz, J.; Huszank, R.; Rajta, I. Compaction of Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) due to Proton Beam Irradiation. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (10), 4612–4615.
- (5) Zhang, L.; Xu, Z.; Wei, Q.; He, S. Effect of 200keV Proton Irradiation on the Properties of Methyl Silicone Rubber. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, *75* (2), 350–355.
- (6) Bouzidi, A.; Omri, K.; El Mir, L.; Guermazi, H. Preparation, Structural and Optical Investigations of ITO Nanopowder and ITO/epoxy Nanocomposites. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *39*, 536–543.
- (7) Yang, P.; Yang, M.; Zou, S.; Xie, J.; Yang, W. Positive and Negative TiO₂ Micropatterns on Organic Polymer Substrates. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (6), 1541–1552.
- (8) Toledano, M.; Yamauti, M.; Ruiz-Requena, M. E.; Osorio, R. A ZnO-Doped Adhesive Reduced Collagen Degradation Favouring Dentine Remineralization. *J. Dent.* **2012**, *40* (9), 756–765.
- (9) Li, Z.; Nambiar, S.; Zheng, W.; Yeow, J. T. W. PDMS/single-Walled Carbon Nanotube Composite for Proton Radiation Shielding in Space Applications. *Mater. Lett.* **2013**, *108*, 79–83.
- (10) Ro, H. W.; Soles, C. L. Silsesquioxanes in Nanoscale Patterning Applications. *Mater. Today* **2011**, *14* (1–2), 20–33.
- (11) Rodošek, M.; Rauter, A.; Slemenik Perše, L.; Merl Kek, D.; Šurca Vuk, A. Vibrational and Corrosion Properties of Poly(dimethylsiloxane)-Based Protective Coatings for AA 2024 Modified with Nanosized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Corros. Sci.* **2014**, *85*, 193–203.
- (12) Lei, X.-F.; Qiao, M.-T.; Tian, L.-D.; Yao, P.; Ma, Y.; Zhang, H.-P.; Zhang, Q.-Y. Improved Space Survivability of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polyimides Fabricated via Novel POSS-Diamine. *Corros. Sci.* **2015**, *90*, 223–238.
- (13) Duo, S.; Chang, Y.; Liu, T.; Zhang, H. Atomic Oxygen Erosion Resistance of Polysiloxane/POSS Hybrid Coatings on Kapton. *Phys. Procedia* **2013**, *50* (October 2012), 337–342.
- (14) Ho Kim, M.; Park, C. Il; Choi, W. M.; Lee, J. W.; Lim, J. G.; Park, O. O.; Kim, J. M. Synthesis and Material Properties of Syndiotactic Polystyrene/organophilic Clay Nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92* (4), 2144–2150.

- (15) Hirao, A.; Loykulant, S.; Ishizone, T. Recent Advance in Living Anionic Polymerization of Functionalized Styrene Derivatives. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27 (8), 1399–1471.
- (16) Maréchal, J.-M.; Carlotti, S.; Shcheglova, L.; Deffieux, A. Stereoregulation in the Anionic Polymerization of Styrene Initiated by Superbases. *Polymer (Guildf)*. **2003**, 44 (25), 7601–7607.
- (17) Fischer, H. R.; Semprimoschnig, C.; Mooney, C.; Rohr, T.; van Eck, E. R. H.; Verkuijlen, M. H. W. Degradation Mechanism of Silicone Glues under UV Irradiation and Options for Designing Materials with Increased Stability. *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, 98 (3), 720–726.
- (18) Yuan, Y. C.; Yin, T.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Self Healing in Polymers and Polymer Composites. Concepts, Realization and Outlook: A Review. *Express Polym. Lett.* **2008**, 2 (4), 238–250.
- (19) Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17 (14), 2399–2404.
- (20) Van Tittelboom, K.; De Belie, N. Self-Healing in Cementitious Materials—A Review. *Materials (Basel)*. **2013**, 6 (6), 2182–2217.
- (21) Cai, D.; Neyer, A.; Kuckuk, R.; Heise, H. M. Raman, Mid-Infrared, near-Infrared and Ultraviolet–visible Spectroscopy of PDMS Silicone Rubber for Characterization of Polymer Optical Waveguide Materials. *J. Mol. Struct.* **2010**, 976 (1–3), 274–281.
- (22) Chukin, G. D.; Malevich, V. I. Infrared Spectra of Silica. *J. Appl. Spectrosc.* **1977**, 26 (2), 223–229.
- (23) Tomozawa, H.; Tomozawa, M. Diffusion of Water into a Borosilicate Glass. *J. Non. Cryst. Solids* **1989**, 109 (2–3), 311–317.
- (24) Tomozawa, M.; Hong, J.-W.; Ryu, S.-R. Infrared (IR) Investigation of the Structural Changes of Silica Glasses with Fictive Temperature. *J. Non. Cryst. Solids* **2005**, 351 (12–13), 1054–1060.
- (25) Camino, G.; Lomakin, S. ; Lazzari, M. Polydimethylsiloxane Thermal Degradation Part 1. Kinetic Aspects. *Polymer (Guildf)*. **2001**, 42 (6), 2395–2402.
- (26) Baney, R. H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T. Silsesquioxanes. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (5), 1409–1430.
- (27) Williams, K. G.; Gido, S. P.; Coughlin, E. B. *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, Springer.; Hartmann-Thompson, C., Ed.; Advances in Silicon Science; Springer Netherlands: Dordrecht, 2011; Vol. 3, 399 p.
- (28) Lorenz, V.; Fischer, A.; Gießmann, S.; Gilje, J. W.; Gun'ko, Y.; Jacob, K.; Edelman, F. T. Disiloxanediolates and Polyhedral Metallasilsesquioxanes of the Early Transition Metals and F-Elements. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206–207, 321–368.
- (29) Lorenz, V.; Blaurock, S.; Hrib, C. G.; Edelman, F. T. Coupling of Silsesquioxane Cages in the Coordination Sphere of Erbium. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010 (18), 2605–2608.

- (30) Lorenz, V.; Blaurock, S.; Edelmann, F. T. The First Heterobimetallic Metallasilsesquioxane Derivatives of Manganese. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2008**, *634* (15), 2819–2824.
- (31) Lorenz, V.; Gießmann, S.; Gun'ko, Y. K.; Fischer, A. K.; Gilje, J. W.; Edelmann, F. T. Fully Metalated Silsesquioxanes: Building Blocks for the Construction of Catalyst Models. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (35), 4603–4606.
- (32) Meththananda, I. M.; Parker, S.; Patel, M. P.; Braden, M. The Relationship between Shore Hardness of Elastomeric Dental Materials and Young's Modulus. *Dent. Mater.* **2009**, *25* (8), 956–959.
- (33) Camino, G.; Lomakin, S. ; Lageard, M. Thermal Polydimethylsiloxane Degradation. Part 2. The Degradation Mechanisms. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (7), 2011–2015.
- (34) Haußmann, M.; Reznik, B.; Bockhorn, H.; Denev, J. A. Thermal Degradation of Polymethylsilsesquioxane and Microstructure of the Derived Glasses. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2011**, *91* (1), 224–231.
- (35) Fina, A.; Tabuani, D.; Camino, G. Polypropylene–polysilsesquioxane Blends. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46* (1), 14–23.
- (36) Carvalho, H. W. P.; Suzana, A. F.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. Structure and Thermal Behavior of PMMA–polysilsesquioxane Organic–inorganic Hybrids. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *104*, 112–119.
- (37) Fina, A.; Abbenhuis, H. C. L.; Tabuani, D.; Camino, G. Metal Functionalized POSS as Fire Retardants in Polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91* (10), 2275–2281.
- (38) Song, L.; He, Q.; Hu, Y.; Chen, H.; Liu, L. Study on Thermal Degradation and Combustion Behaviors of PC/POSS Hybrids. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (3), 627–639.
- (39) Hamdani-Devarenes, S.; Pommier, A.; Longuet, C.; Lopez-Cuesta, J. M.; Ganachaud, F. Calcium and Aluminium-Based Fillers as Flame-Retardant Additives in Silicone Matrices II. Analyses on Composite Residues from an Industrial-Based Pyrolysis Test. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (9), 1562–1572.
- (40) Kessler, F.; Costa, R. D.; Di Censo, D.; Scopelliti, R.; Ortí, E.; Bolink, H. J.; Meier, S.; Sarfert, W.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E. Near-UV to Red-Emitting Charged Bis-Cyclometallated iridium(III) Complexes for Light-Emitting Electrochemical Cells. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (1), 180–191.
- (41) Zhao, Y.; Qiu, X.; Yu, T.; Shi, Y.; Zhang, H.; Xu, Z.; Li, J. Synthesis and Characterization of 8-Hydroxyquinolinolato-iridium(III) Complex Grafted on Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Core. *Inorganica Chim. Acta* **2016**, *445*, 134–139.
- (42) Katančić, Z.; Travaš-Sejdić, J.; Hrnjak-Murčić, Z. Study of Flammability and Thermal Properties of High-Impact Polystyrene Nanocomposites. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (12), 2104–2111.
- (43) Yan, Y.-W.; Huang, J.-Q.; Guan, Y.-H.; Shang, K.; Jian, R.-K.; Wang, Y.-Z. Flame Retardance and Thermal Degradation Mechanism of Polystyrene Modified with Aluminum Hypophosphite. *Polym. Degrad. Stab.* **2014**, *99* (1), 35–42.

- (44) Bourbigot, S.; Gilman, J. W.; Wilkie, C. A. Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of Polystyrene–montmorillonite Nanocomposite. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84* (3), 483–492.
- (45) Hamdani, S.; Longuet, C.; Perrin, D.; Lopez-cuesta, J.-M.; Ganachaud, F. Flame Retardancy of Silicone-Based Materials. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94* (4), 465–495.
- (46) Li, T.; Zhou, C.; Jiang, M. UV Absorption Spectra of Polystyrene. *Polym. Bull.* **1991**, *25* (2), 211–216.
- (47) Maréchal, J.-M.; Carlotti, S.; Shcheglova, L.; Deffieux, A. Stereospecific Anionic Polymerization of Styrene Initiated by R2Mg/ROMt “ate” Complexes. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45* (14), 4641–4646.
- (48) Zhang, L. X.; He, S. Y.; Xu, Z.; Wei, Q.; Zinkle, S. J.; Hodgson, E. R.; Wirth, B. D.; Caturla, M. J.; Diaz de la Rubia, T.; Khraishi, T.; Zbib, H. Damage Effects and Mechanisms of Proton Irradiation on Methyl Silicone Rubber. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, *83* (1992), 255–259.
- (49) Duo, S.; Li, M.; Zhu, M.; Zhou, Y. Polydimethylsiloxane/silica Hybrid Coatings Protecting Kapton from Atomic Oxygen Attack. *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *112* (3), 1093–1098.
- (50) Szilasi, S. Z.; Huszank, R.; Csik, A.; Cserháti, C.; Rajta, I. PDMS Patterning by Proton Beam. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2009**, *267* (12–13), 2296–2298.
- (51) van Kan, J. A.; Malar, P.; Wang, Y. H. Resist Materials for Proton Beam Writing: A Review. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *310*, 100–111.
- (52) Hillborg, H.; Ankner, J. F.; Gedde, U. W.; Smith, G. D.; Yasuda, H. K.; Wikström, K. Crosslinked Polydimethylsiloxane Exposed to Oxygen Plasma Studied by Neutron Reflectometry and Other Surface Specific Techniques. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41* (18), 6851–6863.
- (53) Roucoules, V.; Ponche, A.; Geissler, A.; Siffer, F.; Vidal, L.; Ollivier, S.; Vallat, M. F.; Marie, P.; Voegel, J. C.; Schaaf, P.; Hemmerlé, J. Changes in Silicon Elastomeric Surface Properties under Stretching Induced by Three Surface Treatments. *Langmuir* **2007**, *23* (26), 13136–13145.

Conclusion générale

L'objectif majeur de cette thèse était de limiter la dégradation de résines polydiméthylsiloxanes soumises aux rayonnements UV et protons de l'environnement géostationnaire.

La stabilisation des polydiméthylsiloxanes aux irradiations UV solaires *via* l'incorporation de différents additifs ou par le remplacement du système catalytique actuel a été étudiée. Dans un premier temps, les « Hindered Amine Light Stabilizers », les « UV Absorbants » et les carbazoles ont été envisagés. Les interactions chimiques bénéfiques avec 0,5 % massique de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yl) décanedioate permettent d'améliorer légèrement la stabilité thermique et la stabilité aux UV. Cependant, un ajout croissant d'additifs (jusqu'à 2 % massique) entraîne une dégradation plus importante de la transmittance optique et un jaunissement plus prononcé de la résine. L'utilisation du 3,6-dibromo-9H-carbazole a, quant à lui, révélé l'efficacité d'une structure aromatique halogénée sur spécifiquement la stabilité thermique d'un PDMS. Une autre approche pour augmenter les stabilités thermique et optique des PDMS a été proposée par l'utilisation de nanocristaux de cellulose. La surface des NCC a, dans un premier temps, été modifiée pour fournir des fonctions différentes (polysiloxane, cinnamate, chloroacétate ou encore trifluoroacétate) pouvant favoriser la dispersion des nanoparticules hydrophiles dans la matrice hydrophobe. Plusieurs systèmes composites ont ensuite été préparés par réticulation de la résine PDMS, déjà qualifiée pour des applications spatiales, en présence de 0,5 et 4 % massique de NCC modifiés et non modifiés. La stabilité thermique des matériaux a considérablement été améliorée. Cette influence positive est expliquée par l'apparition de sous-produits issus de la dépolymérisation de la cellulose se recombinaient avec la chaîne polydiméthylsiloxane et repoussant ainsi sa dégradation thermique. Nous avons également montré qu'il est possible d'améliorer la stabilité optique des polydiméthylsiloxanes en utilisant des NCC halogénés. Ces derniers présentent le meilleur compromis entre l'augmentation de la stabilité thermique et optique.

Dans cette approche concernant la stabilisation des PDMS aux irradiations UV par l'incorporation d'additifs, la présence de liaisons chimiques halogénées est fondamentale pour améliorer la stabilité thermique mais également UV en bloquant la formation de radicaux issus des coupures des chaînes macromoléculaire. Dans ce cadre, l'ajout de simples molécules halogénées (sous forme de sels par exemple) pourrait être une voie pour améliorer la tenue des polydiméthylsiloxanes aux irradiations UV.

Dans un second temps, des études ont été menées sur le remplacement du système catalytique nécessaire à la synthèse des polydiméthylsiloxanes réticulés par l'utilisation de cinq dérivés organométalliques différents à base de Platine et de Rhodium, tout en respectant le cahier des charges, en particulier le temps et la température de réticulation. La température maximale de dégradation a été augmentée par l'utilisation de ces nouveaux systèmes catalytiques. Confrontés aux irradiations UV spécifiques proche de la radiance solaire en environnement géostationnaire, les résines réticulées avec les nouveaux dérivés organométalliques ont présenté un gain en stabilité optique non négligeable par rapport au système classiquement utilisé (Pt (0) Karstedt). Les analyses réalisées par TEM ont mis en évidence une réduction de la taille des espèces colloïdales issues du système catalytique et formées initialement lors du procédé de réticulation. Ces catalyseurs pourraient être des alternatives au catalyseur de Karstedt en utilisant les mêmes conditions de réticulation tout en améliorant la stabilité thermique et optique des matériaux.

Le design et l'utilisation de nouveaux systèmes catalytiques semblent être une voie d'amélioration pour supprimer la présence d'espèces colloïdales et ainsi envisager une stabilité optique maximale des polydiméthylsiloxanes.

Pour finir, différentes solutions ont été envisagées pour limiter la dégradation des polydiméthylsiloxanes exposées aux irradiations protons d'énergie 240 keV. De nouveaux systèmes catalytiques de réticulation au Rhodium permettant de moduler la densité du réseau formé et l'incorporation de nanocristaux de cellulose halogénés, de silsesquioxanes et de polystyrène de différentes masses molaires dans la matrice PDMS ont été étudiés. Nous pouvons conclure que les dégradations générées par un flux de particules protons d'une dose surfacique de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ avec un flux utilisé de $1,25 \cdot 10^{11} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ sur les polydiméthylsiloxanes modifiées conduisent à une forte dégradation de la surface et un fort jaunissement des résines. Les protons entraînent une modification de la surface des résines en une structure proche de celle de la silice dont la formation est caractérisée par l'apparition de nombreuses fissures en surface du matériau de par la faible épaisseur de pénétration des protons ($\sim 10 \mu\text{m}$). Toutefois, des analyses réalisées par microscopie électronique à balayage ont mis en évidence une réduction significative de la largeur des fissures passant de $40 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$ suite à la présence de nodules de polystyrène amorphe.

La présence de nodules de polystyrène plus souples que la silice formée lors de l'irradiation H^+ , possédant un volume libre et une capacité à se déformer plus importante et sans se dégrader, peut expliquer la diminution de la largeur des fissures en surface du matériau.

Des études complémentaires doivent être réalisées sur les effets cumulés des irradiations sur la stabilité des polydiméthylsiloxanes afin de déterminer si les solutions proposées peuvent être adaptées à toutes les composantes de l'orbite géostationnaire. De plus, les études menées sur la stabilisation des polydiméthylsiloxanes aux rayonnements UV semblent montrer la limite des PDMS inhérente à la structure du squelette macromoléculaire. En perspective, le design de polymères de nature chimique différente moins sensible aux rayonnements UV est à envisager. Concernant la stabilité des PDMS aux irradiations H^+ , nous avons vu que la présence de nodule de PS limite la fissuration du matériau. La dispersion de façon contrôlée de nodules de taille nanométrique s'avère être une voie à étudier pour limiter la fissuration des PDMS. Le design de nouveaux additifs amorphes et souples pouvant minimiser la formation de silice est également à envisager. On pourrait également songer au développement de surcouches protectrices et de vernis type sol-gel de tailles micrométriques pour absorber l'irradiation H^+ à la place de la matrice polymère.

Chapitre VI : Partie expérimentale

I. Méthodes de caractérisation	219
I.I. Analyses thermo-mécaniques et thermiques (DSC/DMA/ATG).....	219
I.I.1. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	219
I.I.2. Analyses mécaniques dynamiques (DMA)	220
I.I.3. Analyses thermo-gravimétriques (ATG)	221
I.II. Analyses de spectroscopies.....	221
I.II.1. Spectroscopie infrarouge en mode ATR	221
I.II.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR	222
I.II.3. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique nucléaire (RMN) à l'état liquide et solide	222
I.II.3.a Spectroscopie RMN du liquide	222
I.II.3.b Spectroscopie RMN du solide	222
I.III. Analyses de chromatographies	223
I.III.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	223
I.III.2. 1.4.2 Chromatographie en phase gazeuse en mode « espace de têtes ».....	224
I.III.2.a Préparation de l'échantillon	224
I.III.2.b Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	224
I.IV. Analyses de microscopies.....	225
I.IV.1. Microscopie électronique à transmission (TEM).....	225
I.IV.2. Microscopie électroniques à balayage (MEB).....	225
I.IV.3. Microscopie Optique (MO)	225
I.V. Produits chimiques et matériels	225
II. Annexes du Chapitre III.....	226
II.I. Étude de la stabilité optique de systèmes polydiméthylsiloxane/additifs (HALS-UVA-Carbazole) sous irradiation UV solaires.	226
II.I.1. Produits chimiques	226
II.I.2. Préparation des matériaux PDMS/additifs anti-UV	226
II.II. Étude des stabilités thermique et optique de polydiméthylsiloxanes sous irradiation UV solaires en environnement géostationnaire via l'ajout de nanocristaux de cellulose bio-sourcés	227
II.II.1. Produits chimiques.....	227

II.II.2. Méthodes de modifications chimiques.....	227
II.II.2.a Silylation des nanocristaux de cellulose	227
II.II.2.b Acylation des NCC avec des esters de vinyle	228
II.II.2.c Préparation des nanocomposites	228
III. Annexes du Chapitre IV	229
III.I. Produits chimiques	229
III.II. Préparation des matériaux PDMS	229
IV. Annexes du Chapitre V	230
IV.I. Études des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) et des NCCCCIAc	230
IV.II. Études des silsesquioxanes.....	230
IV.II.1. Produits chimiques	230
IV.II.2. Préparation des matériaux PDMS-POSS	231
IV.III. Études des systèmes à base de polystyrène	232
IV.III.1. Produits chimiques.....	232
IV.III.2. Voies de synthèse et de préparation des matériaux PDMS-PS	232
IV.III.2.a Polymérisation anionique des différents PS.....	232
IV.III.2.b Fonctionnalisation du bout de chaîne du PS.....	233
IV.III.2.c Préparation des matériaux PDMS-PS	235

I. Méthodes de caractérisation

I.I. Analyses thermo-mécaniques et thermiques (DSC/DMA/ATG)

Les analyses thermiques et thermo-mécaniques des matériaux étudiés ont été réalisées sur quatre appareils de la société TA Instruments.

I.I.1. Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Les mesures DSC ont été effectuées sur un appareil de type Q100 TA, équipé d'un système de refroidissement d'azote liquide (LNCS) et étalonné avec de l'indium (Température de fusion : 156,6°C, enthalpie de fusion : 28,7 J.g⁻¹). Les échantillons (masse d'environ 5 mg) ont été placés dans des creusets d'aluminium munis de couvercles scellés et analysés dans des conditions modulées (5°C.min⁻¹ avec une période de 60 s et une amplitude de 0.64°C) sous atmosphère inerte d'hélium (25 ml.min⁻¹). Deux programmes ont principalement été utilisés pour caractériser les matériaux développés non-réticulés (après formulation) et réticulés (après cycle de cuisson) à savoir

- *Matériaux non-réticulés : détermination de la température optimale de réticulation ($T_{\text{réticulation}}$) et de la réticulation complète du matériau.*

Le programme d'analyse (Cf. conditions modulées ci-dessus) comprend une chauffe de la température ambiante à 200°C puis un refroidissement à 0°C et enfin une nouvelle chauffe à 200°C. L'exotherme caractéristique de la réticulation des PDMS a été observé lors de la première montée en température et la valeur de la $T_{\text{réticulation}}$ a été déterminée au sommet de l'exotherme. Ci-dessous, la température optimale de réticulation pour le PDMS de référence observée en DSC modulée sur le flux de chaleur réversible (Figure VI-1). La deuxième montée en température a permis de contrôler la réticulation complète du système par l'absence d'exotherme.

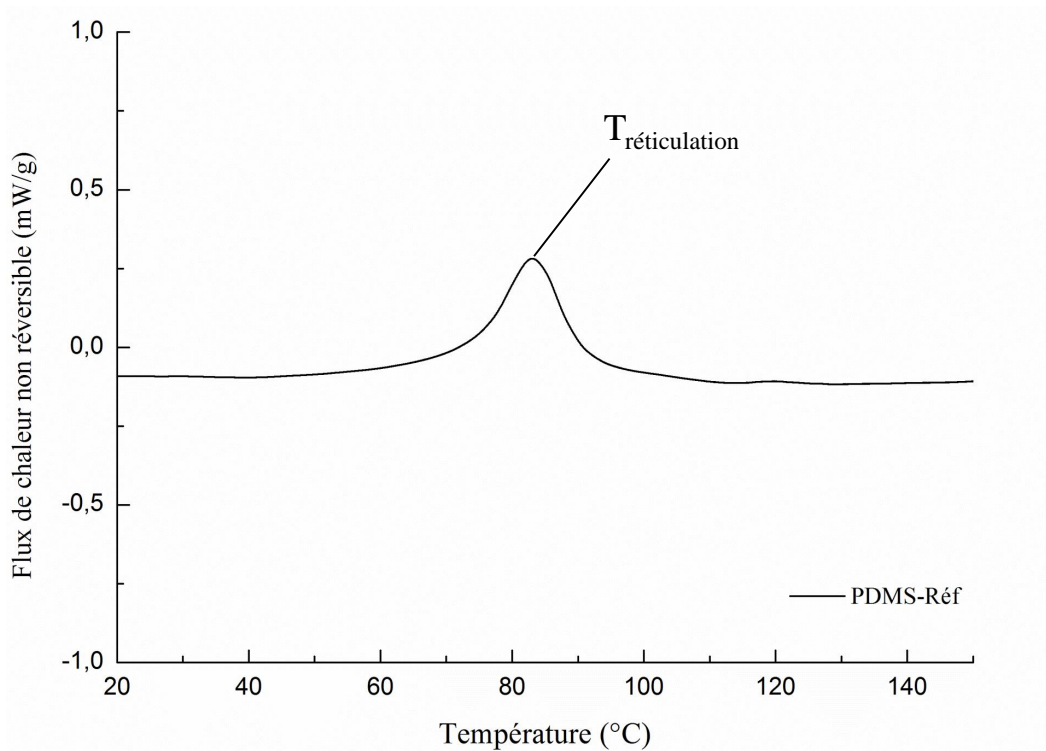


Figure VI-1. Exotherme de réticulation mesuré par DSC pour le système catalytique de référence

- *Matériaux réticulés : détermination de la température de transition vitreuse (T_g) et de la réticulation complète du matériau.*

Le programme d'analyse (Cf. conditions modulées ci-dessus) comprend une chauffe de la température ambiante à 150°C puis un refroidissement à -150°C et enfin une nouvelle chauffe à 150°C. La température de transition vitreuse a été déterminée au point d'inflexion du signal enregistré lors de la deuxième rampe en température (descente). L'absence d'exotherme lors de la deuxième rampe de température a permis de contrôler la réticulation totale du système.

1.1.2. Analyses mécaniques dynamiques (DMA)

Les analyses des polydiméthylsiloxanes réticulées ont été réalisées par le biais de l'équipement DMA RSA III en mode compression sur des échantillons en forme de pastilles ($d \approx 8$ mm ; $e \approx 14$ mm). Les balayages en température, de 25°C à 200°C avec une vitesse de chauffe de 5°C.min⁻¹, ont été effectués à une fréquence de 1 Hz, une force statique initiale de 0,5 N et une déformation constante de 0,1 %.

1.I.3. Analyses thermo-gravimétriques (ATG)

La plupart des échantillons étudiés dans ces travaux ont été analysés par thermogravimétrie avec un appareil ATG Q50. Une masse de l'ordre de 10 mg est étudiée, sous atmosphère inerte d'azote, de 25°C à 700°C avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹. Le pourcentage de masse ainsi que la dérivée de la masse par rapport à la température sont relevées.

Trois événements liés à la perte de masse sont discutés dans ces travaux à savoir, la première perte de masse, entre 150 et 350°C, issue de la dégradation thermique de l'additif incorporé dans la matrice, la température de dégradation correspondant à 5 % de perte de masse du système ($T_{d\ 5\%}$) et enfin la température maximale de dégradation ($T_{d\ max}$) correspondant à la température pour laquelle la vitesse de dégradation est maximale (obtenue par le thermogramme de la dérivée de la perte de masse par la température). Dans le chapitre III portant sur la stabilisation des PDMS par l'incorporation de NCC, les analyses ATG ont été effectuées sur deux appareils. L'appareil ATG-Q500 a tout d'abord permis de caractériser les NCC avant et après modification chimique. Ainsi, sous atmosphère inerte (azote), avec une vitesse de chauffe de 15°C.min⁻¹, les NCC ont été chauffés de 20 à 100°C puis maintenus à cette température pendant 20 min et ont enfin subi un balayage en température jusqu'à 600°C. L'isotherme réalisé a facilité le séchage des NCC (très hygroscopiques) et la masse mesurée à la fin de cet isotherme a été considérée comme la masse initiale de l'échantillon afin d'estimer de façon plus précise les températures de dégradation des NCC. L'appareil TA-Q50 a ensuite été utilisé pour caractériser les matériaux dans lesquels les NCC ont été incorporés en suivant le protocole décrit au début de ce paragraphe.

1.II. Analyses de spectroscopies

1.II.1. Spectroscopie infrarouge en mode ATR

Au cours de ces travaux de thèse, deux spectrophotomètres infrarouges ont été utilisés à température ambiante.

Un spectrophotomètre Bruker Nicolet FTIR (AVATAR 370) équipé d'un détecteur DLaTGS a permis la caractérisation des NCC. Pour chaque analyse, 2 mg de NCC ont été mélangés à 180 mg de KBr. Les spectres ont été obtenus sur une plage de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 8 cm⁻¹ et pour un nombre d'acquisition de 64 scans.

Le spectrophotomètre Bruker FTIR (VERTEX 70) équipé d'un détecteur DLaTGS MIR et d'un accessoire ATR (Pike GladiATR, cristal de diamant) a été utilisé pour la caractérisation

des échantillons à base de PDMS. Les spectres ont été obtenus sur une plage de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et pour un nombre d'acquisition de 32 scans.

1.II.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR

Les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 900 à double faisceau associé à une sphère intégrante de 150 mm de diamètre, recouverte de spectralon, dans une gamme spectrale allant de 200 à 1000 nm. Un prisme monochromateur, situé entre la source lumineuse et l'échantillon, permet de sélectionner et de faire varier la longueur d'onde d'irradiation, puis un miroir semi-réfléchissant divise le faisceau monochromatique en deux faisceaux identiques dont l'un traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Deux photo-détecteurs situés en aval de l'échantillon et de la référence permettent de quantifier l'intensité lumineuse transmise pour chaque faisceau. Les spectres ont été obtenus avec une vitesse de balayage de 400 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et une résolution d'acquisition de 1 nm par pas de mesure. Les courbes de calibration ont été obtenues avec échantillon spectralon standard.

Pour les mesures *in-situ* réalisées dans le cas des irradiations H^+ , le système de mesure est constitué d'une sphère intégrante sous vide de 50 mm, recouverte de spectralon, de diamètre associée à un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050 permettant d'obtenir les mesures de réflexion totale de 250 à 2500 nm.

1.II.3. Spectroscopie par Résonance Paramagnétique nucléaire (RMN) à l'état liquide et solide

1.II.3.a Spectroscopie RMN du liquide

Les analyses RMN ^1H , ^{13}C et ^{29}Si liquides ont été réalisées par l'intermédiaire d'un équipement Bruker Avance 400 à 25°C et à une fréquence de 400 MHz en utilisant les solvants deutérés appropriés.

1.II.3.b Spectroscopie RMN du solide

Les analyses de RMN ^{13}C CP-MAS du solide ont été effectuées en utilisant un spectromètre 500 MHz Bruker Avance II équipé d'une sonde CP-MAS (polarisation croisée et rotation rapide de l'échantillon à l'angle magique). Un spectromètre 400 MHz Bruker Avance II avec une sonde CP-MAS a été utilisé pour les analyses ^{29}Si . Les spectres RMN CP-MAS du ^{13}C et du ^{29}Si ont été enregistrés à 25°C, pour des fréquences de 100,61 MHz et de 79,49 MHz en

utilisant un rotor de ZrO_2 de 4 mm de diamètre. La vitesse de rotation a été fixée à 10 kHz avec un délai d'acquisition de 5s. Pour réaliser l'acquisition des spectres du ^{13}C et du ^{29}Si , 2000 et 12000 scans ont respectivement été effectués.

Les spectres statiques RMN-MAS du ^{35}Cl ont été acquis au terme d'une séquence d'impulsions d'écho quadripolaire. Les paramètres d'acquisition ont suivi la fenêtre spectrale suivante à savoir, 132 kHz, $\pi/2$ largeur d'impulsion de 2,10 μs , un délai de recyclage de 2 s, un délai d'écho qui sépare les pulsations de 40 μs et un retard d'écho qui sépare les impulsions de 40 μs . Le nombre d'acquisition était de 2500 scans et une fonction de filtrage Lorentzienne sur une largeur de 100 Hz a été appliquée avant la transformée de Fourier à partir du début du signal d'écho.

Les mesures RMN du ^{19}F ont été effectuées avec un spectromètre Bruker Avance 300 MHz WB, à la fréquence de 282,4 MHz (4 mm double CPMAS (1H/BB)). Tous les spectres ont été enregistrés en utilisant une seule séquence d'impulsions et les échantillons ont été centrifugés à l'angle magique à une fréquence de 10 kHz. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : $\pi/2$ largeur d'impulsion de 3,75 μs , un délai de recyclage de 5 s et une largeur spectrale de 114 kHz (405 ppm). Une moyenne de 4096 scans a été recueillie pour chaque spectre et une fonction de filtrage Lorentzienne de 2 Hz a été appliquée. Les déplacements chimiques sont détaillés par rapport à des références externes : la glycine, l'acide trifluoroacétique, le tétraméthylsilane (TMS) et une solution de NaCl ont été utilisés pour le ^{13}C , le ^{19}F , le ^{29}Si et ^{35}Cl respectivement, (^{13}C : C = O à 176,03 ppm, ^{19}F : CF_3 à - 77 ppm, ^{29}Si : $Si(OMe)_4$ à 0 ppm et ^{35}Cl : NaCl à 0 ppm).

1.III. Analyses de chromatographies

1.III.1. Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les masses molaires des polymères ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) en utilisant le THF comme éluant. Les mesures ont été effectuées sur un système intégré PL GPC50 composé d'un détecteur UV (UltraViolet) et RI (Indice de réfraction), d'une colonne de garde PLgel 5 μm Guard et de trois colonnes TSKgel TOSOH maintenues à 40°C: G4000 HXL (particules de 5 mm, taille des pores de 200 Å et limite d'exclusion de 400000 g.mol⁻¹), G3000 HXL (particules de 5 mm, taille des pores de 75 Å, et limite d'exclusion de 60000 g.mol⁻¹) et G2000 HXL (particules de 5 mm, taille de pores de 20 Å, et limite d'exclusion de 10000 g.mol⁻¹). L'appareil, calibré avec des étalons PS, possède

une matrice polystyrène-divinylbenzène et peut mesurer des polymères dont la masse molaire est comprise entre 200 et 400000 g.mol⁻¹ à une vitesse d'élution de 1 ml.min⁻¹.

Une SEC avec le toluène comme éluant a également été utilisée pour déterminer la masse molaire des polymères. Les mesures ont été effectuées sur un système intégré PL GPC50 composé de détecteurs UV et RI, d'une colonne de garde PLgel 5µm Guard et de deux colonnes TSKgel TOSOH maintenues à 40°C: G3000 HXL (particules de 5 mm, taille des pores de 75 Å, limite d'exclusion de 60000 g.mol⁻¹) et G2000 HXL (particules de 5 mm, taille des pores de 20 Å, et limite d'exclusion de 10000 g.mol⁻¹). L'appareil, calibré avec des étalons PDMS, possède une matrice polystyrène-divinylbenzène et peut mesurer des polymères dont la masse molaire est comprise entre 200 et 60000 g.mol⁻¹ à une vitesse d'élution de 0,8 ml.min⁻¹.

1.III.2. 1.4.2 Chromatographie en phase gazeuse en mode « espace de têtes »

1.III.2.a Préparation de l'échantillon

L'échantillon a été placé dans un flacon en verre de 10 ml hermétiquement fermé avec un septum en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le flacon a été chauffé à 80°C dans une étuve sous agitation pendant 15 min. La fibre SPME (1 cm de longueur et 100 µm d'épaisseur de film PDMS), pré-conditionnée selon le mode d'emploi du fabricant, a ensuite été insérée dans « l'espace de tête » où l'extraction a été menée pendant 10 min à 80°C.

1.III.2.b Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

Les substances volatiles adsorbées par les fibres sont désorbées thermiquement dans le port d'injection chaud d'un chromatographe à gaz (*Thermo Trace GC*) couplé à un spectromètre de masse quadripolaire ISQ pendant 3 min à 250°C (mode partagé). Des colonnes capillaires *Optima Was plus* (30 m par 0,25 mm de diamètre intérieur avec un revêtement de 0,25 µm d'épaisseur) (*Macherey Nagel*) ont été utilisées. Le gaz vecteur est l'hélium avec un débit de 1,2 ml.min⁻¹. La colonne est initialement maintenue à 40°C pendant 1 min puis une rampe de température de 8°C.min⁻¹ est appliquée jusqu'à 260°C et cette température est maintenue à pendant 10 min. Les températures de la ligne de transfert et de la source d'ions sont maintenues à 250°C et 200°C respectivement. Le spectromètre de masse a été utilisé en mode

pleine échelle de 40 à 800 amu (unité de masse atomique). L'identification des composés est basée sur des spectres de masse comparée à la base de données NIST MS.

I.IV. Analyses de microscopies

I.IV.1. Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les mesures TEM ont été effectuées à l'aide d'un appareil Hitachi H-7650 fonctionnant à 80 KeV en mode contraste élevé. Les échantillons observés ont préalablement été préparés *via* des cryo-coupes d'épaisseur 100 nm puis déposés sur des grilles de support en cuivre.

I.IV.2. Microscopie électroniques à balayage (MEB)

Les analyses MEB ont été réalisées sur les films PDMS avec un appareil MEB HITACHI TM-1000 possédant une tension d'accélération de 15 kV. Les échantillons ont été préalablement métallisés en y déposant une fine couche (15 - 20 nm) d'atomes d'or afin que sa surface soit conductrice pour permettre l'écoulement des électrons en excès.

I.IV.3. Microscopie Optique (MO)

Les modifications surfaciques induites par les irradiations H^+ ont été observées à l'aide d'un microscope Carl Zeiss équipé avec une caméra 2,0 M pixel USB 2,0 à l'aide du logiciel motic image. Les observations ont directement été effectuées sur les films irradiés préalablement déposés sur les substrats de quartz Suprasil avec deux grossissements différents (5 et 10).

I.V. Produits chimiques et matériels

Lors de ces travaux de thèse, les polymères à base de silicone ont été fournis par MAP spécialiste dans la synthèse et formulation de PDMS pour des applications spatiales. MAP nous a fourni les PDMS sous la forme d'un matériau bi-composant à savoir, la base et le durcisseur MAPSIL[®] QS1123. La base contient majoritairement les PDMS terminé vinyles et le catalyseur à base de platine. Le durcisseur contient quant à lui un mélange de PDMS terminé vinyles et hydrides. Le PDMS de référence est obtenu en mélangeant la base et le durcisseur avec un ratio massique de 10 pour 1 et après une réticulation de 15 h à 70°C.

Les quartz Suprasil, d'une dimension de 20 * 20 * 2 mm, permettant de déposer les films de PDMS pour réaliser les différentes irradiations ont été achetés chez Eurolabo en France.

II. Annexes du Chapitre III

II.I. Étude de la stabilité optique de systèmes polydiméthylsiloxane/additifs (HALS-UVA-Carbazole) sous irradiation UV solaires.

II.I.1. Produits chimiques

Les additifs anti-UV sont commerciaux et ont été achetés chez Sigma Aldrich : le 3,6-dibromo-9H-carbazole (Carbazole 1), le bis (2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-4-yl) décanedioate (HALS 1), bis (2,2,6,6-tétraméthyl(1-octyloxy)pipéridin-4-yl) décanedioate (HALS 2), le 2-(tert-butyl)-6-(5-chloro-2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-yl)-4-méthylphénol (UVA 1) et le (2-hydroxy-4-méthoxyphényl) (2-hydroxyphényl) méthanone (UVA 2).

II.I.2. Préparation des matériaux PDMS/additifs anti-UV

Tout d'abord, différentes solutions d'additifs ont été préparées dans l'heptane avec une concentration de 10 mg par ml puis elles ont été dispersées dans la base MAPSIL[®] QSS1123 à l'aide d'un rotor mécanique (150 tr.min⁻¹ pendant 5 min). Par la suite, le solvant présent dans le mélange est éliminé sous vide pendant 2 heures à température ambiante puis le durcisseur MAPSIL[®] QS1123 est ajouté à la formulation. Le mélange est encore une fois homogénéisé par agitation mécanique puis l'air et les traces de solvant encore présentes sont éliminés par dégazage sous vide. Finalement, la réticulation des matériaux est effectuée en suivant les conditions expérimentales de réticulation de 15 h à 70°C. Les formulations ainsi préparées contenaient 0,5 % à 2 % massique d'additifs. Les échantillons ont été ensuite mis en forme soit dans des moules en téflon pour réaliser les analyses thermiques ou thermo-mécaniques soit déposés sous forme de film (environ 100 µm d'épaisseur) sur les substrats de type Quartz Suprasil pour les sessions de vieillissements.

II.II. Étude des stabilités thermique et optique de polydiméthylsiloxanes sous irradiation UV solaires en environnement géostationnaire via l'ajout de nanocristaux de cellulose bio-sourcés

II.II.1. Produits chimiques

Le cinnamate de vinyle (95 %), le méthyltriméthoxysilane (MTMS, 99 %), le catalyseur de Karstedt (complexe de platine divinyltétraméthylsiloxane dans le xylène, 2,1 à 2,4 % massique de Pt), l'anhydride maléique (MA, 99%) ont été achetés chez Sigma Aldrich. Le chloroacétate de vinyle (VClAc) et le trifluoroacétate de vinyle (VtFAC) ont été commandés chez TCI Europe. Les polydiméthylsiloxanes terminés hydrures, PDMS₆₋₈, (viscosité de $2-3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $M_w = 500 - 600 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et l'éther d'allyle glycidyle (AGE, 97 %) ont été achetés chez ABCR. Tous les solvants (diméthylformamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO), tétrahydrofurane (THF), acétone, dichlorométhane, heptane, chloroforme) ont été achetés chez Sigma Aldrich et utilisés sans purification supplémentaire excepté pour le DMSO et le DMF qui ont été séchés sur tamis moléculaire puis distillés avant leur utilisation (4 Å). Les nanocristaux de cellulose ont été achetés à l'Université de Maine aux États-Unis et contiennent 1,05 % massique de soufre (groupement sulfate, contre ion sodium)

II.II.2. Méthodes de modifications chimiques

II.II.2.a Silylation des nanocristaux de cellulose

Hydrolyse et condensation des MTMS (Silylation 1):

La première méthode est un procédé de silylation dans de l'eau basé sur la chimie sol-gel. Les NCC (0,5 g) ont été dispersés dans de l'eau (20 ml) par sonication (Bandelin 3200, puissance 25 %, 30 s). Une goutte d'acide acétique est ensuite ajoutée à la solution et cette dernière est agitée pendant 20 min. Le MTMS (0,5 g) est alors introduit dans de l'eau (20 ml) avec une goutte d'acide acétique et la solution est agitée jusqu'à dissolution complète du MTMS. Cette solution est ensuite additionnée goutte à goutte à la solution de NCC (en 5 min.) puis agitée pendant 3 h à 20°C. Les NCC silylés (CNC-MTMS) sont finalement lyophilisés et utilisés sans étape de lavage supplémentaire.

Hydrosilylation avec le PDMS₆₋₈ (Silylation 2):

La deuxième méthode utilisée implique le greffage de chaînes PDMS de faible masse molaire (PDMS₆₋₈) en trois étapes. Les NCC (1 g) sont tout d'abord estérifiés en utilisant l'anhydride maléique (0,3 g) dans du DMF (25 ml) à 95°C pendant 90 min. Les NCC modifiés sont ensuite extraits au Soxhlet dans l'acétone pendant une nuit. La seconde étape consiste à faire réagir les NCC modifiés avec de l'anhydride maléique avec 10 ml d'éther d'allyle glycidyle pendant 7 h à 80°C. Après la réaction, le produit est de nouveau extrait au Soxhlet dans l'acétone pendant une nuit. Lors de la troisième étape, les NCC-MA-AGE sont hydrosilylés avec 10 ml de PDMS terminés hydrure et 0,1 ml de catalyseur de Karstedt. La réaction est effectuée à 80°C pendant 3 h et les NCC silylés (NCC PDMS₆₋₈) sont finalement lavés par centrifugation avec du dichlorométhane et de l'heptane puis séchés à 50°C.

II.II.2.b Acylation des NCC avec des esters de vinyle

Les NCC (0,5 g) sont dispersés dans un ballon contenant 20 ml de DMSO, du carbonate de potassium (200 mg) et l'ester de vinyle (0,5 ml). La dispersion est homogénéisée par sonication (Bandelin 3200, puissance 25 %, 30 s) et la réaction est effectuée pendant 45 min à 80°C sous agitation. Les NCC modifiés sont alors lavés deux fois avec du THF puis de l'acétone pour être redispersés dans l'eau avant d'être lyophilisés. Ce protocole expérimental a été utilisé pour le cinnamate de vinyle, le trifluoroacétate de vinyle (VtFAc) et le chloroacétate de vinyle (VClAc). Les NCC modifiés ont ainsi été nommés : NCC-Cin, NCC-tFAc et NCC-ClAc.

II.II.2.c Préparation des nanocomposites

Les NCC modifiés et non modifiés (50, 100 ou 400 mg) ont été dispersés dans 2 à 4 ml de chloroforme par sonication (Bandelin 3200, puissance 30 %, 30 s) puis immédiatement introduit dans 10 g de base (MAPSIL[®] QS 1123) sous agitation mécanique. La formulation est ensuite dégazée sous vide pendant 2 h afin d'éliminer le solvant présent avant d'ajouter sous agitation mécanique 1 g de durcisseur (MAPSIL[®] QS1123). Pour finir, la formulation est de nouveau placée sous vide pour éliminer les traces de solvants résiduels et l'air introduit lors des agitations mécaniques. Pour les analyses thermo-mécaniques, la formulation est versée dans des moules en téflon pour obtenir des plots d'1 cm de diamètre environ. Les PDMS utilisés dans les expériences de photo-vieillessement ont été préparés sous forme de films coulés sur des Quartz Suprasil (20 mm par 20 mm par 2 mm), en utilisant une lame

ajustée pour obtenir une épaisseur de 100 μm . Les matériaux ont ensuite été réticulés pendant 15 h à 70°C.

III. Annexes du Chapitre IV

III.I. Produits chimiques

Comme il a été précédemment mentionné, les PDMS sont fournis par MAP sous la forme d'un bi-composant à savoir, une base et un durcisseur (100 g base contient un % molaire de Pt Karstedt compris entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-3}$ mol). Afin que nous puissions mener des études sur le système catalytique, MAP nous a également fourni une seconde base ne contenant aucun catalyseur.

Le chloro (1,5-cyclooctadiène) rhodium (I) 98 % (Rh 1) et le chloro (norbornadiène) rhodium (I) à l'état dimère (Rh 2) ont été achetés chez Strem Chemicals. Le chlorotris (triphenylphosphine) rhodium (I) 97% (Rh 3) et le dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II) 99 % (Pt 2) ont été achetés chez Alfa Aesar et ABCR respectivement. Les catalyseurs ont tous été stockés en boîte à gants afin d'éviter qu'ils ne se dégradent trop rapidement. Le chloroforme a été acheté chez Sigma Aldrich.

III.II. Préparation des matériaux PDMS

Les solutions contenant les différents systèmes catalytiques ont été préparées dans du CHCl_3 avec une concentration de 0,5 mg par ml. Les catalyseurs ont préalablement été pesés en boîte à gants sous atmosphère d'argon pour éviter leur dégradation avant l'ajout de chloroforme. Les mélanges ont été agités une nuit à température ambiante afin d'obtenir une solution homogène que l'on pourra directement utiliser dans la base sans catalyseur. Quel que soit le système catalytique utilisé, des pourcentages molaires identiques ont été employés à savoir, entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $6 \cdot 10^{-3}$ % molaire de catalyseur pour 100 g de base. Le % molaire a été adapté en fonction de la quantité de base utilisée lors des formulations. Les différentes solutions de catalyseurs peuvent être introduites dans 10 g de base (MAPSIL[®] QS 1123 sans catalyseur) sous agitation mécanique. La formulation est ensuite dégazée sous vide pendant 2 h afin d'éliminer le solvant présent avant d'ajouter sous agitation mécanique 1 g de durcisseur (MAPSIL[®] QS1123). Pour finir, la formulation est de nouveau placée sous vide pour éliminer les traces de solvants résiduels et l'air introduit lors des agitations mécaniques. Pour les analyses thermo-mécaniques, la formulation est versée dans des moules en téflon pour obtenir

des plots d'1 cm de diamètre environ. Les PDMS utilisés dans les expériences de photo-
vieillissement ont été préparés sous forme de films coulés sur des Quartz Suprasil (20 mm par
20 mm par 2 mm), en utilisant une lame ajustée pour obtenir une épaisseur de 100 μm . Les
matériaux ont ensuite été réticulés pendant 15 h à 70°C.

IV. Annexes du Chapitre V

IV.I. Études des systèmes catalytiques (Rh 1 & 3) et des NCCCIAC

En ce qui concerne les produits utilisés dans cette partie, ils sont identiques aux produits
utilisés dans les chapitres 2 et 3 et les matériaux développés ont été conçus en suivant les
mêmes protocoles expérimentaux.

IV.II. Études des silsesquioxanes

IV.II.1. Produits chimiques

L'octaphénylène-T8-silsesquioxane (POSS a) et l'octaméthyle-T8-silsesquioxane (POSS b) ont
été achetés chez ABCR alors que le trisilanolphénylène POSS (POSS c) a été acheté chez
Hybrid Plastics. Le chlorure de titane (IV) (TiCl_4 , 99 %) a été acheté chez Sigma Aldrich
comme le chloroforme et le toluène. Le chloroforme a été utilisé sans purification
supplémentaire alors que le toluène a été séché sur polystyryllithium et stocké sous vide avant
d'autres distillations précédant l'utilisation.

Post-fonctionnalisation du trisilanolphénylène POSS (POSS c) :

L'insertion d'un centre métallique à savoir, l'iridium, dans le trisilanolphénylène POSS a été
effectué en suivant le protocole suivant. Tout d'abord, 20 ml de toluène sec ont été introduit
en boîte à gants dans un Schlenk de 50 ml préalablement flammé puis à l'aide d'une seringue
en verre 4,4 ml de TiCl_4 ont été introduits afin d'obtenir une solution avec une concentration
de 2 mol.L⁻¹. La solution a été agitée une nuit à température ambiante avant son utilisation. La
réaction a été réalisée sous argon dans un réacteur en verre surmonté de robinets en téflon et
équipé d'un agitateur magnétique. Le réacteur a été flammé sous vide afin d'éliminer toute
trace d'humidité puis refroidi avant l'ajout de 1 g (1,1 mmol) trisilanolphénylène POSS puis de
10 ml de toluène sec préalablement distillé. Ensuite, 1,1 ml (2,2 mmol, 2 eq) de TiCl_4 ont été
ajoutés par l'intermédiaire d'une seringue sous flux d'argon dynamique. La réaction est menée

à température ambiante sous agitation dynamique pendant 24 h. Après 24 h, le réacteur en verre est remis à l'air pour terminer la réaction. Le produit est ensuite filtré sur Büchner puis lavé trois fois avec du toluène usuel pour éliminer les traces de TiCl_4 et séché sous vide à 25°C pendant une nuit. L'insertion d'Iridium dans le trisilanolphényle POSS a été déterminée par RMN du solide ^{29}Si après lavage (Figure VI-2). RMN solide ^{29}Si (400 MHz) Figure VI-2a : δ (ppm) = -66,3 ($\text{R}(\text{O})_2\text{SiOH}$); - 74,15 ($\text{RSi}(\text{O})_3$) et Figure VI-2b : δ (ppm) = -74,7 ($\text{RSi}(\text{O})_3$)

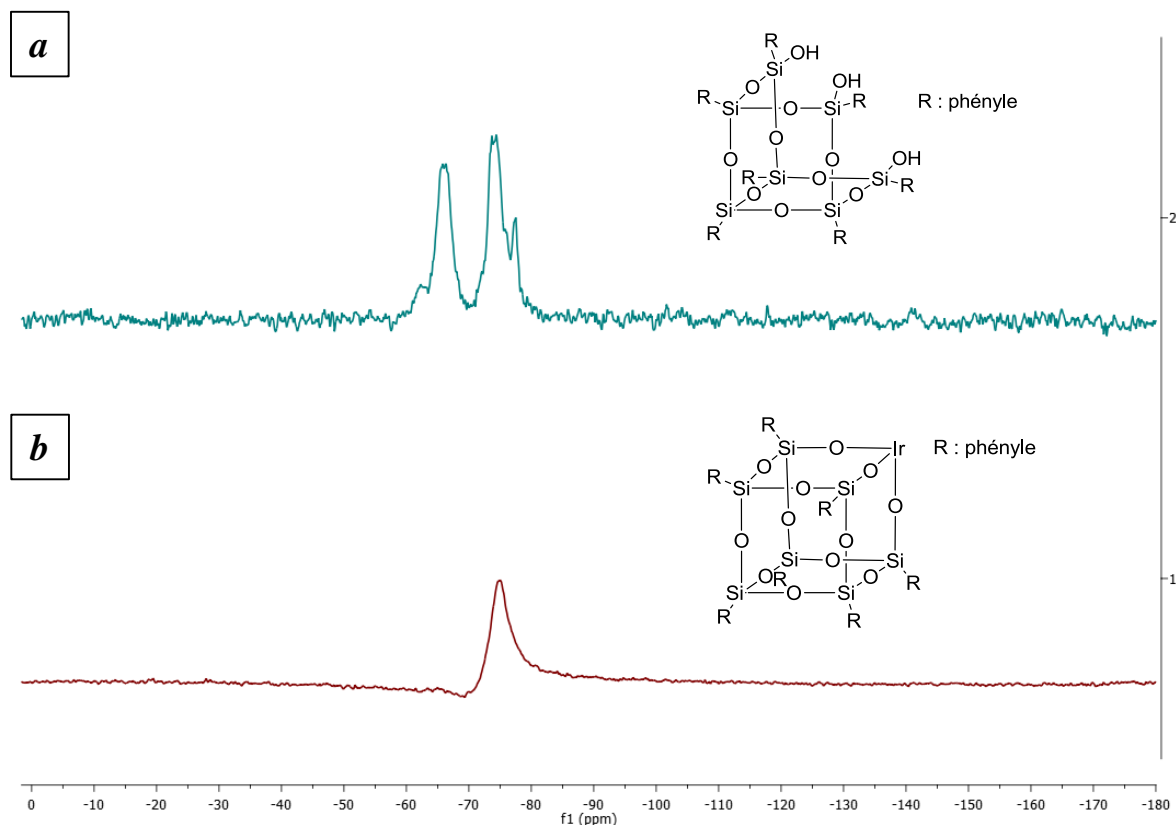


Figure VI-2. RMN du solide ^{29}Si du trisilanolphényle POSS (POSS c) (a) et du trisilanolphényle POSS fonctionnalisé (POSS d) (b)

IV.II.2. Préparation des matériaux PDMS-POSS

Les POSS étudiés ont été dispersés sous agitation dans un minimum de chloroforme et ajoutés immédiatement sous agitation mécanique à l'aide d'un rotor (150 tr. min^{-1} pendant 5 min) dans 10 g de base MAPSIL[®] QS1123. Ensuite, le solvant est éliminé sous vide pendant deux heures puis 1 g de durcisseur MAPSIL[®] QS1123 est ajouté au mélange sous agitation mécanique puis ce dernier est dégazé sous vide. Pour réaliser les analyses thermo-mécaniques et thermiques, les formulations sont versées dans des moules en téflon pour obtenir après réticulation des pastilles possédant un diamètre d'environ 1 cm. Les revêtements pour les

vieillisements UV sont quant à eux obtenus après réticulation sur des Quartz Suprasil d'une dimension de 20 mm par 20 mm par 2 mm avec une lame ajustable afin de contrôler l'épaisseur du dépôt entre 100 et 150 μm . Les conditions de réticulation étaient de 15 h à 70°C pour des matériaux contenant 10 % massique de POSS (100 mg).

IV.III. Études des systèmes à base de polystyrène

IV.III.1. Produits chimiques

Le styrène (vinylbenzène, 99 %), la solution de sec-Butyllithium (s-BuLi, 1.4 M dans le cyclohexane), le chlorodiméthylsilane (DMCS, 98 %) et le cyclohexane (99 %) ont été achetés chez Sigma Aldrich. Le cyclohexane (99 %) a été séché sur polystyryllithium et stocké sous vide avant d'autres distillations précédant l'utilisation. Le styrène (99%) et le DMCS (98%) ont été séchés sur hydrure de calcium, dégazés pendant 24 heures et enfin stockés sous vide avant d'autres distillations jusqu'à leur utilisation. La solution de sec-Butyllithium (s-BuLi, 1,4 M dans le cyclohexane) a été stockée à 5°C et utilisée sans purification supplémentaire.

IV.III.2. Voies de synthèse et de préparation des matériaux

PDMS-PS

IV.III.2.a Polymérisation anionique des différents PS

Toutes les polymérisations ont été amorcées à - 78°C sous argon dans un réacteur en verre surmonté de robinets en téflon et équipé d'un agitateur magnétique. Le réacteur a été flammé sous vide afin d'éliminer toute trace d'humidité puis refroidi avant l'ajout de 10 ml de cyclohexane sec préalablement distillé. Ensuite, 1,1 ml (9,6 mmol) de styrène ont été ajoutés par l'intermédiaire d'une seringue sous flux d'argon dynamique. Enfin, 0,3 ml de Sec-BuLi (0,4 mmol) a été ajouté par l'intermédiaire d'une seringue en verre. La polymérisation est amorcée à - 78°C puis on laisse la température revenir à 20°C pendant 24 h. Le méthanol est utilisé pour terminer la réaction. Le polymère a été purifié deux fois par précipitation dans le méthanol puis séché sous vide à 25°C. La conversion des monomères (100%) a été déterminée par analyse RMN ^1H et par SEC calibrée polystyrène (Figure VI-3). Quelle que soit la masse du polystyrène obtenue, les signaux ^1H et ^{13}C sont identiques, et uniquement les signaux RMN ^1H pour le PS 2500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont indiqués à savoir, RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) : δ (ppm) = 7,25 - 6,30 (br, 5H, $\text{CH}(\text{Ar})$); 2,45 - 1,7 (br, 1H, $\text{CH}-\text{CH}_2$); 1,7 - 1,3 (br,

2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$) (Figure VI-4) et RMN ^{13}C (100,3 MHz, CDCl_3 , 298 K) : δ (ppm) = 150 - 120 (br, 5C, $\text{CH}(\text{Ar})$); 44 (br, 1C, CH-CH_2); 40 (br, 2C, $\text{CH}_2\text{-CH}$) (Figure VI-5)

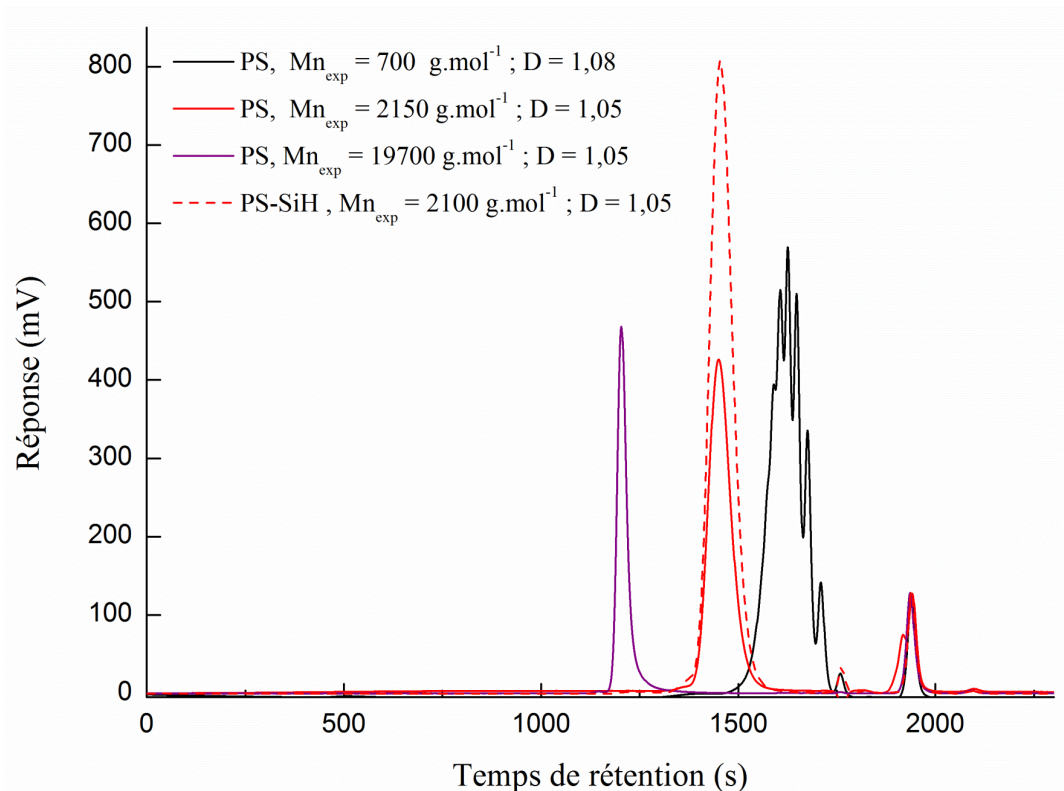


Figure VI-3. Analyses SEC (détecteur UV) représentant le signal du polystyrène en fonction de la masse molaire du polymère.

IV.III.2.b Fonctionnalisation du bout de chaîne du PS

Le même protocole que pour les polymérisations précédentes a été utilisé et, dans ce cas, la polymérisation est terminée avec l'addition de 5 équivalents de chlorodiméthylsilane comme agent de terminaison (0,22 ml, 2 mmol). La conversion du monomère a été déterminée à 100 % par des analyses RMN ^1H avant le lavage du polymère. Ce dernier a ensuite été purifié par deux précipitations dans le méthanol et séché sous vide à température ambiante (25°C). La masse molaire a été déterminée par SEC et les RMN ^{29}Si , ^1H et ^{13}C ont confirmé la modification du bout de chaîne après le lavage du polymère (Figure VI-3) : RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) : δ (ppm) = 7,25 - 6,30 (br, 5H, $\text{CH}(\text{Ar})$); 2,45 - 1,7 (br, 1H, CH-CH_2); 1,7 - 1,3 (br, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}$); 0/- 0,25 (br, 6H, CH-Si-CH_3) (Figure VI-4), RMN ^{13}C (100,3 MHz, CDCl_3 , 298 K) : δ (ppm) = 150 - 120 (br, 5C, $\text{CH}(\text{Ar})$); 44 (br, 1C, CH-CH_2); 40 (br, 2C, $\text{CH}_2\text{-CH}$); - 6 (br, 2C, $\text{CH}_3\text{-SiH}$) (Figure VI-5) et RMN ^{29}Si (79,5 MHz, THF) : δ (ppm) = -7,5 ($\text{PS-(CH}_3)_2\text{SiH}$) et δ (ppm) = 11,6 ($\text{Cl(CH}_3)_2\text{SiH}$) (Figure VI-6).

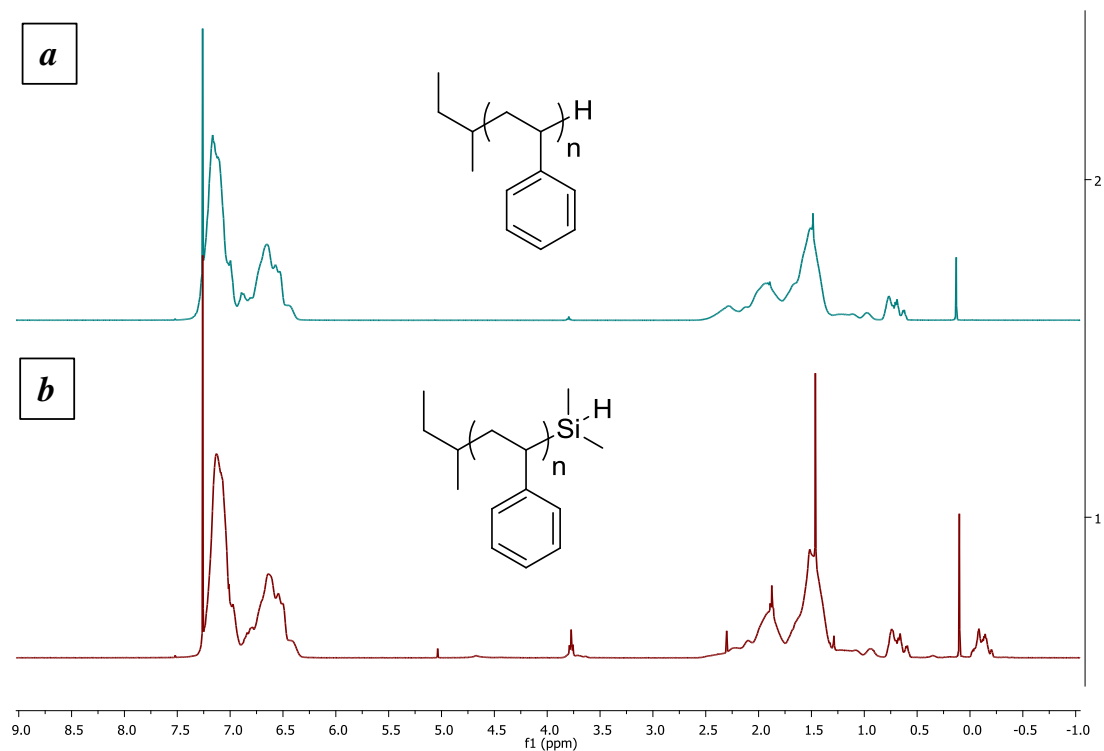


Figure VI-4. RMN ^1H (16 scans) dans le CDCl_3 (400 MHz) du PS terminé au méthanol (a) et du polymère fonctionnalisé avec le chlorodiméthylsilane (b).

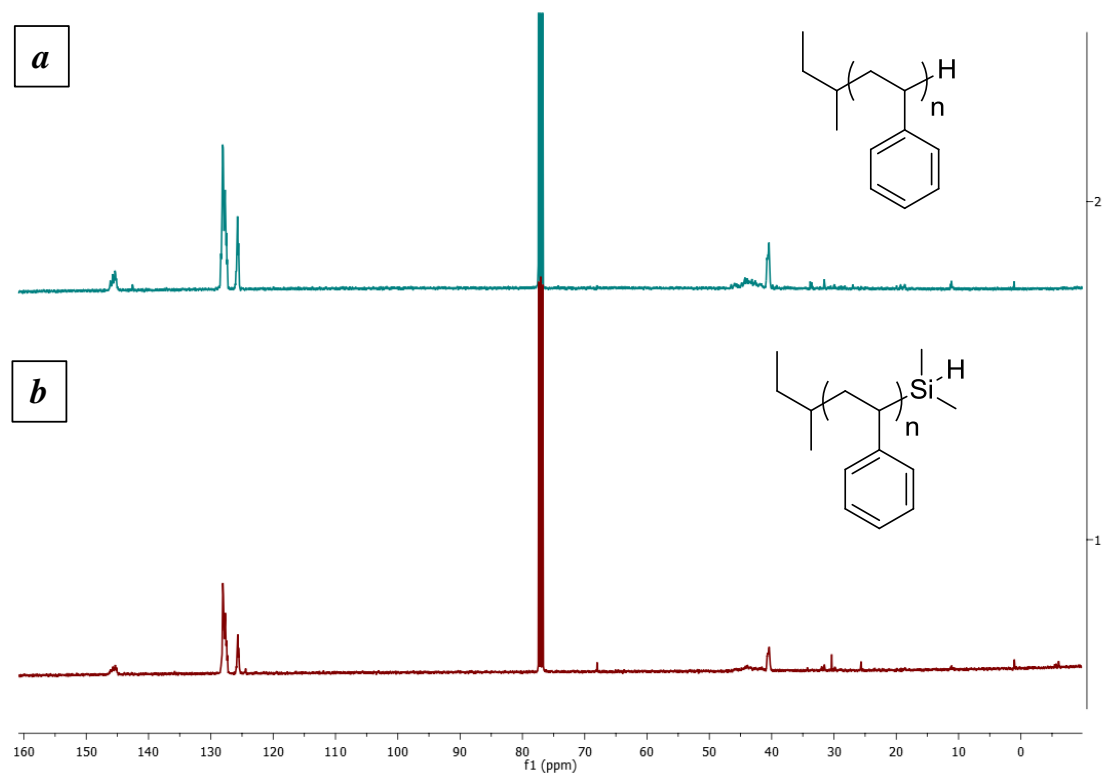


Figure VI-5. RMN ^{13}C (2048 scans) dans le CDCl_3 (100,3 MHz) du PS terminé au méthanol (a) et du polymère fonctionnalisé avec le chlorodiméthylsilane (b).

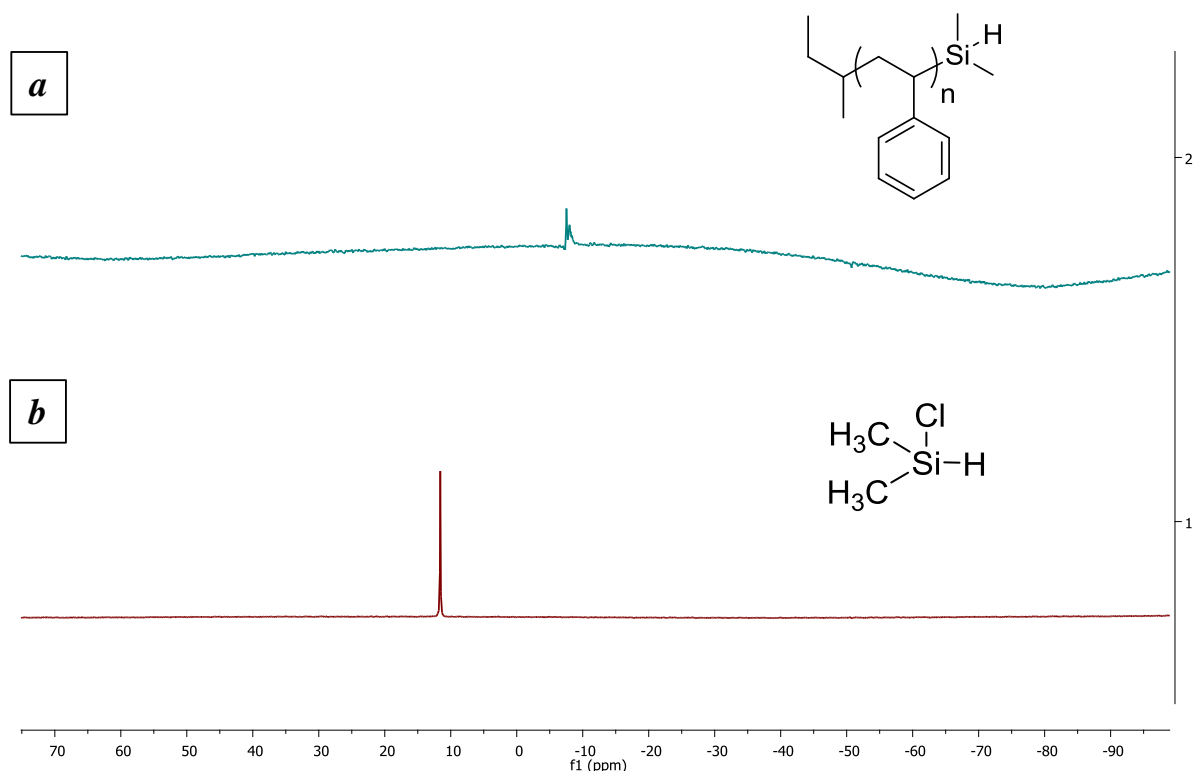


Figure VI-6. RMN ^{29}Si (8192 scans) dans le THF (79,5 MHz) du chlorodiméthylsilane (agent de terminaison) (b) et du polymère fonctionnalisé (a).

IV.III.2.c Préparation des matériaux PDMS-PS

Les polystyrènes préalablement synthétisés ont été dispersés sous agitation dans un minimum de THF et ajoutés immédiatement sous agitation mécanique à l'aide d'un rotor mécanique (150 tr.min^{-1} pendant 5 min) dans 10 g de base MAPSIL[®] QS1123. Ensuite, le solvant est éliminé sous vide pendant deux heures puis 1 g de durcisseur MAPSIL[®] QS1123 est ajouté au mélange sous agitation mécanique puis ce dernier est dégazé sous vide. Pour réaliser les analyses thermo-mécaniques et thermiques, les formulations sont versées dans des moules en téflon pour obtenir après réticulation des pastilles possédant un diamètre d'environ 1 cm. Les revêtements pour les vieillissements UV sont quant à eux obtenus après réticulation sur des Quartz Suprasil d'une dimension de 20 mm par 20 mm par 2 mm avec une lame ajustable afin de contrôler l'épaisseur du dépôt entre 100 et 150 μm . Les conditions de réticulation étaient de 15 h à 70°C avec des matériaux contenant 5 et 10 % massique de polystyrène.

Titre : Développement de nouveaux polydiméthylsiloxanes stables en environnement géostationnaire

Résumé : L'environnement géostationnaire autour de la Terre présente des conditions complexes influençant les performances ainsi que la durée de vie des satellites. En vol et au cours du temps, les polydiméthylsiloxanes se dégradent ce qui se manifeste par une perte de souplesse, de transparence, ou encore une dégradation de l'état de la surface. Dans ce contexte, le but de cette thèse consiste à étudier l'évolution de la stabilité des polydiméthylsiloxanes en environnement géostationnaire simulé et d'autre part à proposer des solutions qui permettent de limiter la dégradation des propriétés d'intérêts technologiques, optiques en particulier. La stabilisation des polydiméthylsiloxanes soumises aux irradiations UV par l'incorporation de différentes structures d'additifs (Hindered Amine Light Stabilizers, absorbeurs UV, nanocristaux de cellulose) a été étudiée. Une autre approche pour augmenter la stabilité des polydiméthylsiloxanes aux rayonnements UV a été envisagée avec le remplacement du système catalytique actuellement utilisé (catalyseur de Karstedt) par l'emploi de dérivés organométalliques à base de Rhodium ou de Platine. Des solutions concernant la stabilisation de ces polydiméthylsiloxanes aux irradiations H^+ , comme l'ajout d'additifs tels que le polystyrène, les silsesquioxanes ont également été proposées.

Mots clés : Résine silicone, environnement géostationnaire, irradiation UV, irradiation H^+ , systèmes catalytiques, stabilités thermique & optique

Title: Development of new stable polydimethylsiloxanes in geostationary environment

Abstract: The geostationary environment around Earth is complex which strongly influences the satellites performances and lifetime. In flight and over time, polydimethylsiloxanes exhibit degradations like a loss of flexibility and transparency, or a deterioration of the surface state. In this context, the aim of this work was to study the evolution of polydimethylsiloxanes stability in geostationary environment to find solutions to limit the degradation of interest technological properties, in particular the optical one. The stabilization of silicone resins under UV irradiation has been performed by the incorporation of different additives such as Hindered Amine Light Stabilizers, UV Absorbers and cellulose nanocrystals into the PDMS matrix. Generally, polydimethylsiloxanes networks are obtained by hydrosilylation with highly active Karstedt catalyst. Various organometallic derivatives based on Rhodium and Platinum were studied as alternative catalysts for the cross-linking of polydimethylsiloxane in order to improve the UV stability. Finally, different solutions concerning the stabilization of polydimethylsiloxane to proton irradiation, such as the addition of various additives like polystyrene or silsesquioxanes have been investigated.

Keywords: polydimethylsiloxane, geostationary environment, UV irradiation, H^+ irradiation, catalyst systems, optical & thermal stability