Réticulation dynamique de polymères par des nanobriques inorganiques : nouveaux matériaux hybrides autoréparants et thermoformables

François Potier

▶ **To cite this version:**

François Potier. Réticulation dynamique de polymères par des nanobriques inorganiques : nouveaux matériaux hybrides autoréparants et thermoformables. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066323 . tel-01612731

HAL Id: tel-01612731
https://theses.hal.science/tel-01612731

Submitted on 8 Oct 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.

Université Pierre et Marie Curie

ED 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

Réticulation dynamique de polymères par des nanobriques inorganiques : nouveaux matériaux hybrides auto-réparants et thermoformables.

Par François Potier

Thèse de Doctorat de Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

Dirigée par Laurence Rozes

Thèse soutenue le 6 octobre 2015

Devant un jury composé de :

Dr.	Corine Gérardin	ENSCM	Rapporteur
Dr.	Fayna Mammeri	Université Paris 7	Rapporteur
Pr.	Clément Sanchez	Collège de France	Examinateur
Dr.	Philippe Belleville	CEA	Examinateur
Pr.	Dominique Hourdet	Université Paris 6	Examinateur
Dr.	François Ribot	Université Paris 6	Invité
Pr.	Laurence Rozes	Université Paris 6	Directeur de thèse

Remerciement

Je remercie Laurence Rozes, ma directrice de thèse, de m'avoir confié ce projet innovant et accompagné durant ces trois ans. Je remercie également François Ribot pour sa grande aide en RMN.

Je remercie Clément Sanchez de s'être intéréssé à mon sujet et d'avoir médiatisé mes découvertes pendant ses cours au Collège de France.

Je remercie Alain Guinault et François Stoffelbach pour leur disponibilité et l'aide qu'ils m'ont respectivement apportée pour les expériences de mécanique et la synthèse de copolymères par procédé RAFT. Sans leur aide, mon travail n'aurait pas été complet.

Je remercie également Isabelle Génois, Patrick LeGriel, Bernard Haye, Nora Abdoul-Aribi, Mohamed Selmane pour le temps qu'ils ont consacré à mes échantillons en MEB, TEM, microtomie, ATG et SAXS. Corinne Pozzo di Borgo et Hélène Gervais pour leur aide dans les diverses démarches administratives.

Je remercie Aurore, Alicia, Fanny, Julien et Lucie pour leurs relectures essentielles.

Enfin, je remercie les membres du jury, Corine Gérardin, Fayna Mammeri, Philippe Belleville, Dominique Hourdet d'avoir accépté d'évaluer mon travail.

Table des matières

Introduction générale……...1

Chapitre 1: Matériaux polymères réparables……..9

Introduction 10
I Réparation irréversible *ou extrinsèque* 13
I.1 Concept 13
I.2 Applications 14
I.3 Architectures plus complexes 16
I.4 Un cas à part : un polyuréthane à base chitosane substitué par des oxétanes 18
II Réparation réversible *ou intrinsèque* 20
II.1 Liaisons covalentes 21
II.1.1 Matrice élastomère 21
II.1.1.1 Réparation par génération de radicaux 21
II.1.1.2 Réaction de métathèse 24
II.1.1.3 Point de réticulation réversible via la formation/dissociation de liaisons 26
II.1.2 Systèmes modulables 29
II.1.2.1 Réactions de Diels Alder 29
II.1.2.2 Réactions click 31
II.1.2.3 Réorganisation du réseau par transestérification 32
II.2 Liaisons Supramoléculaires 34
II.2.1 Π Stacking 35
II.2.2 Liaison Hydrogène 36
II.2.2.1 Matrice polymère simple 36
II.2.2.2 Cas de copolymères 39
II.2.3 Liaison Métal/Ligand 41
II.2.3.1 Complexation métal/ligand 41
II.2.3.2 Thiol-Nanoparticules 46
II.2.4 Liaison Ionique 47
Conclusion 49

Chapitre 2: Elastomère réticulé par la nanobrique inorganique $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2$ 52

Introduction 53
I Synthèse et caractérisation de la nanobrique inorganique : l'oxo-cluster d'étain $(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6](AMPS)_2$ 54
I.1 Structure des clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ 54
I.2 Synthèses des clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ 56
I.3 Matériaux basés sur les clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ 57
I.4 Labilité des Sulfonate des clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ 58
I.5 L'oxo-cluster $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2$ 59
II Synthèse et caractérisation du matériau hybride poly(acrylate de n-butyle)/cluster d'étain 63
II.1 Synthèse et caractérisation structurale du matériau 63
II.1.1 Compatibilité du cluster avec la décomposition thermique de l'AIBN 65

II.1.2 Compatibilité du cluster avec le mode de polymérisation 67
II.1.3 Mise en évidence de la polymérisation. 68
II.2 Propriétés du matériau hybride 70
II.2.1 Propriétés de gonflement 70
II.2.2 Propriétés thermiques du matériau 71
II.2.3 Comportement thermo-mécanique 73
II.2.4 Comportement en traction 74
III Propriétés dynamiques du matériau 75
III.1 Propriétés d'autoréparation. 76
III.1.1 Mise en évidence qualitative par MEB du phénomène d'autoréparation 76
III.1.2 Réparation qualitative d'une pièce massive 76
III.1.3 Tests de traction, influence temps/température sur la réparation 78
III.1.4 Influence du taux de cluster 81
III.1.5 Impact de la réparation sur le module de conservation du matériau 82
III.2 Mise en évidence de la re-distribution des liaisons au sein du matériau 83
III.2.1 Mise en évidence du caractère dynamique par la relaxation des contraintes. 83
III.2.1.1 Observation qualitative du phénomène de relaxation des contraintes (thermoformage). 83
III.2.1.2 Quantification du phénomène de relaxation. 85
III.2.1.3 Modèle de Maxwell. 88
III.2.1.4 Estimation de l'énergie d'activation 91
III.2.2 Mise en évidence du caractère dynamique à l'echelle moléculaire via la RMN DOSY. 93
III.2.2.1 La RMN DOSY 93
III.2.2.2 Mesure des coefficients de diffusion 95
III.3 Expérience de recyclage 102
IV De l'oxo-cluster d'étain aux nanoparticules. 105
IV.1 Synthèse 106
IV.1.1 Fonctionnalisation des nanoparticules de Ludox 106
IV.1.2 Synthèse du matériau hybride 110
IV.2 Propriétés du matériau 111
IV.2. 1. Propriétés mécaniques 111
IV.2. 2. Propriété de réparation 112
IV.2. 3. Propriété de relaxation des contraintes 115
IV.2. 4. Recyclage 117
IV.5. Conclusion 118
Conclusion 119

Chapitre 3 : Matériaux multiphasés réparables et thermoformables……..122

Introduction 123
I Copolymères triblocs PABu-PS-PABu 128

I.1 la séparation de phases entre les deux blocs non miscibles..... 128
I.2 Effet de la longueur des blocs sur les propriétés mécaniques. 130
I.3 Inclusion de particules inorganiques dans un copolymère. 130
II Synthèse du copolymère PS-PABu-PS 132
II.1 Polymérisation RAFT. 132
II.2 Synthèse des blocs rigides PS. 133
II.3 Ajout du bloc souple 135
II.4 Propriétés mécaniques des copolymères obtenus 139
II.4.1 Mn(PS)>20000 g/mol 139
II.4.2 Mn(PS)<20000 g/mol 141
III Matériaux hybrides PS-PABu-PS-BuSn12 142
III.1 Intégrité du cluster dans les conditions de polymérisation 143
III.2 Réticulation des copolymères 144
III.3 Caractérisation des copolymères hybrides 146
III.3.1 Test de gonflement 146
III.3.2 Propriétés mécaniques des copolymères 147
III.3.2.1 Petites déformations. 147
III.3.2.2 Grandes déformations 150
III.3.2.2.1 Comparaison des trois copolymères 150
III.3.2.2.2 Comparaison avec un copolymère non réticulé 151
III.3.2.2.3 Comparaison avec différentes longueurs de bloc PS hybridés 151
III.3.3 Morphologie des copolymères 152
IV Propriétés dynamiques des copolymères hybrides 155
IV.1 Relaxation des contraintes 155
IV.1.1 Observation qualitative 155
IV.1.2 Quantification du phénomène de relaxation 156
IV.2 Déformation Cyclique 159
V.3 Propriétés de réparation 160
IV.3.1 Observation qualitative. 160
IV.3.2 Quantification de la réparation en traction 161
IV.4 Propriétés de recyclage. 162
IV.4.1 Observation qualitative 163
IV.4.2 Effet du recyclage sur le module élastique G' 164
IV.4.3 Effet du recyclage aux grandes déformations 165
V Vers des matériaux à matrice dure. 167
V.I Synthèse des chaînes PABu-PS-PABu 169
V.2 Propriétés du copolymère PABu-PS-PABu hybride 171
Il est intéressant de noter que le Copo6 est opaque. La distance caractéristique de répartition des domaines souples est certainement de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de la lumière visible. 172
V.2.1 Réticulation du copolymère hybride 172
V.2.2 Propriétés dynamiques du copolymère PABu-PS-PABu 173
V.2.2.1 Relaxation 173
V.2.2.2 Déformation cyclique 174
V.3 Recyclage 175
Conclusion 177

Conclusion Générale…….179

Modes opératoires et appareillage……...184

I Réactifs 184
3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate 185
N-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-2,4-Dinitrophenylamine 185
II Modes opératoires 186
II.1 $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2]$ 186
II.2 $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]PTS_2]$ 186
II.3 Synthèse du matériau hybride 186
II.4 Synthèse du PS par RAFT 187
II.5 Synthèse du copolymère PS-PAbu-PS 187
II.6 Synthèse du copolymère hybride PS-pAbu-PS/BuSn12 188
II.7 Synthèse du pAbu/hybride par RAFT 188
II.8 Synthèse du copolymère PABu-PS-PABu/hybride 188
II.9 Greffage des nanoparticules 188
II.10 Synthèses de l'hybride nanoparticules/poly(acrylate de n-butyle) 189
II.11 Réparation 189
II.12 Recyclage 189
III Caractérisation et appareillage 189
III.1 Traction 189
III.2 DMTA 190
III.3 Test de relaxation 190
III.4 Déformation cyclique 190
III.4 Déformation cyclique 191
III.5 RMN 192
III.5.1 Préparation des tubes de matériau gonflé 192
III.5.2 DOSY 192
III.6 GPC 192

Bibliographie…….194

Introduction générale

Les matériaux hybrides sont par définition des systèmes organominéraux dans lesquels au moins l'une des composantes, organique ou inorganique se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième et la dizaine de nanomètres. Ces composantes peuvent être de différentes natures : molécules, agrégats, polymères, particules. L'échelle nanométrique du mélange permet d'avoir une grande surface d'interaction entre les différents domaines, ce qui engendre une grande synergie entre les composantes inorganique et organique, permettant d'atteindre des propriétés accrues par rapport aux composantes prises isolément. Par exemple, l'une des stratégies permettant d'augmenter les propriétés mécaniques d'un polymère a été découverte à la fin des années 1980 par des chercheurs de Toyota et consiste en l'incorporation de charges de taille nanométrique au sein du polymère[1]. Les charges minérales de taille nanométrique, à condition qu'elles soient parfaitement bien dispersées au sein de la matrice polymère, conduisent à des propriétés mécaniques similaires pour des faibles taux de charges (5-10%) à celles obtenues à partir de renforts de taille micronique des matériaux composites (30-40%). Les polymères nanocomposites ont dès lors fait l'objet d'une recherche intensive à la fois académique et industrielle, et font aujourd'hui partie intégrante de notre quotidien[2]. Bien que l'augmentation des propriétés mécaniques fût l'objectif initial de ce domaine de recherche, l'introduction d'une composante inorganique au sein du polymère peut lui conférer des propriétés nouvelles, qui peuvent être inhérentes à la composante inorganique (propriétés optiques, magnétiques par exemple) mais qui peuvent aussi résulter de la nature spécifique de l'interface entre la phase organique et inorganique. La notion d'interface, en terme de quantité d'interface et de la nature des liaisons entre la composante organique et la composante inorganique (matériaux hybrides dits de classe 1 ou de classe 2 en fonction des forces de liaisons chimiques[3]) est un paramètre essentiel à prendre en compte dans la conception des matériaux hybrides. C'est en effet cette interface hybride qui va dicter la nanostructuration des matériaux élaborés et par conséquences avoir un impact sur les propriétés obtenues[2].

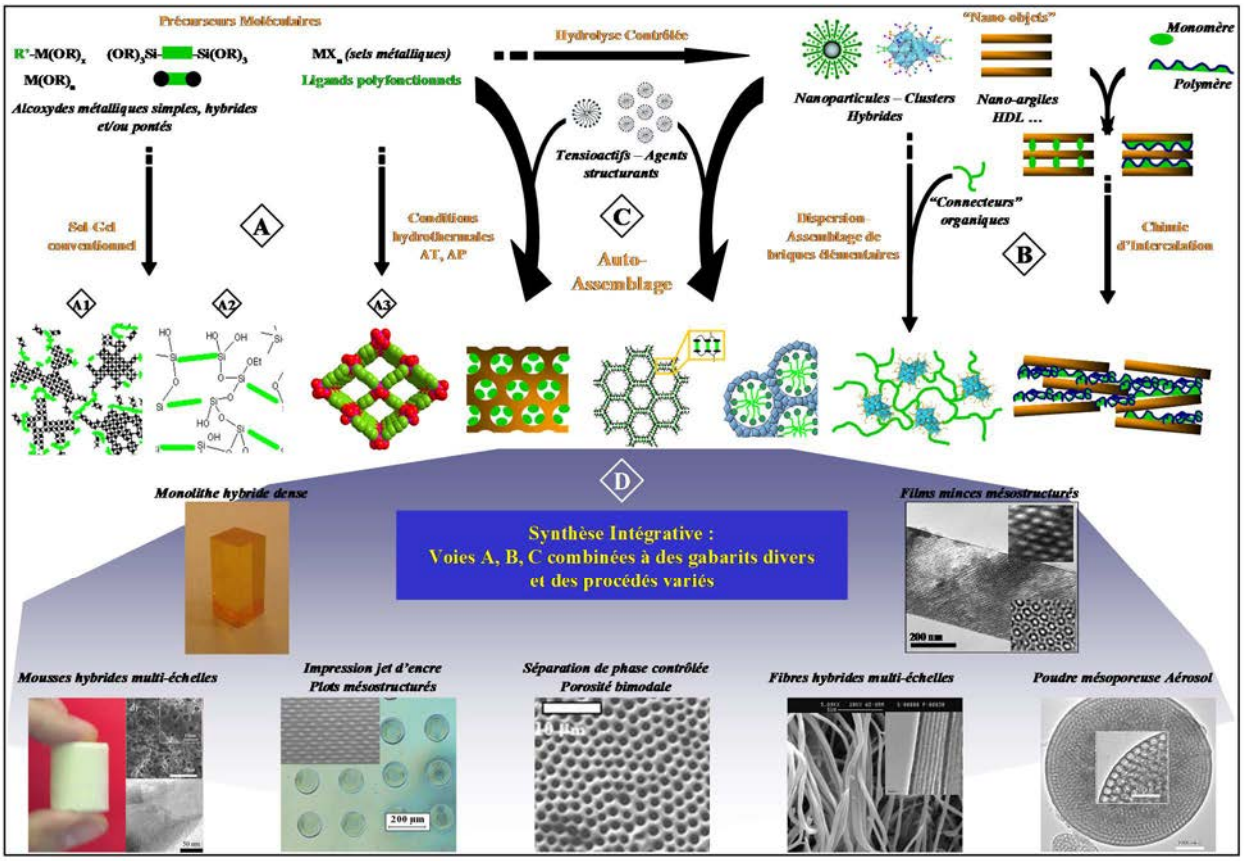


Figure 1 : Différentes voies de synthèses des matériaux hybrides[2].

Trois principales voies de synthèse des matériaux hybrides ont été proposées (Figure 1); la voie de synthèse choisie est le paramètre qui définit la structure finale de l'hybride.[2]

La voie A est basée sur les procédés venant de la chimie sol-gel et des synthèses hydro- ou solvothermales. Les précurseurs sont moléculaires : des alcoxydes, des sels métalliques ou des composés organofonctionnels. Cette voie d'élaboration de matériaux hybrides est simple à mettre en place, économe et versatile et conduit à un grand nombre de systèmes largement décrits dans la littérature voire à des produits commercialisés.

La voie B est basée sur l'utilisation de nano-objets préformés et monodisperses en taille qui sont ensuite assemblés. Ce sont en général des clusters ou des nanoparticules. Ces derniers sont stables dans les conditions d'assemblage et sont la plupart du temps hybridés par des composantes organiques. Ainsi, ce sont d'excellents candidats pour la conception de matériaux sur mesure. L'utilisation de ces nanobriques permet en effet un meilleur contrôle de la structure des matériaux qu'avec les précurseurs moléculaires conventionnels (voie A).

La voie C repose sur le caractère amphiphile de certaines molécules et certains polymères organiques. Leurs propriétés d'auto-assemblage permettent de contrôler la nanostructure et la morphologie de phases en croissances. Ils sont utilisés soit de façon préorganisée et servent donc d'empreintes, soit de manière synergique, leur auto-assemblage

prend alors place en présence de précurseurs moléculaires. Ainsi, des phases hybrides mésostructurées permettant d'accéder à des solides mésoporeux minéraux ou hybrides présentent de nombreuses applications, en particulier en catalyse[2].

L'intérêt porté à ces matériaux hybrides multifonctionnels est non seulement associé à leurs propriétés physiques et chimiques, mais également aux possibilités de couplage qu'offre l'état colloïdal. Ce couplage entre la chimie douce et les nombreux procédés de mise en forme de la matière molle (trempage, pulvérisation, spin-coating, extrusion, microémulsions, etc…) permet d'élaborer aisément des matériaux sous la forme de films minces ou de revêtements (5 nm <épaisseurs< 50 μm), de fibres, mais aussi de générer des poudres, des mousses ou des pièces monolithiques (figure 1).

Dans le domaine de l'élaboration de matériaux adaptatifs ou « intelligents », les matériaux polymères permettent de répondre à un grand nombre de problématiques environnementales en particulier en mettant à profit la réversibilité de liaisons covalentes ou supramoléculaires afin d'atteindre par exemple des propriétés d'auto-réparation.[4,5,6,7,8,9] Un matériau auto-réparant aura la capacité de réduire voire de supprimer le vieillissement et l'endommagement qu'il subit afin d'allonger sa durée de vie. Alors que de nombreuses stratégies ont été développées et largement décrites ces quinze dernières années dans la littérature, néanmoins aucune d'entre elles n'est basée sur la versatilité qu'offre les matériaux hybrides en particulier grâce au caractère labile ou réversible qui peut être inhérent à l'interface organique-inorganique. Aussi, l'objectif principal de ce sujet de thèse était de valider les matériaux hybrides, comme matériaux avec des propriétés d'auto-réparation.

La voie qui a été suivie dans le cadre de cette étude est la voie B (figure 1) basée sur l'utilisation de nanobriques incorporées dans une matrice polymère et plus particulièrement sur des oxo-clusters. Les oxo-clusters se définissent comme des objets calibrés de taille nanométrique, de structure et de composition bien définies et dont la fonctionnalité apportée par des ligands organiques qui entourent le cœur oxo-métallique peut être parfaitement ajustée. L'incorporation de ces nanobriques dans des matrices polymères a largement été étudiée[10].

Les matériaux hybrides résultants de l'assemblage ou du co-assemblage des clusters avec des molécules organiques (polymères ou monomères) peuvent adopter différents types d'architectures qui dépendent de la fonctionnalité des clusters[11] (définie ici comme le nombre

de liaisons possibles entre le nano-objet et la composante polymère). Un cluster non-fonctionnel pourra être simplement dispersé dans une matrice polymère sans interaction forte entre la matrice et ce dernier (Figure 2a)[12]. Contrairement aux nanoparticules, pour lesquelles un nombre moyen de fonctions seront greffées en surface, la fonctionnalité d'un oxo-cluster peut être parfaitement ajustée. Les clusters sont fonctionnalisés afin d'obtenir plus facilement une dispersion homogène dans les matrices organiques mais conduisent également à l'obtention de diverses architectures macromoléculaires. Le cluster s'il est monofonctionnel peut être incorporé dans la chaine en tant que groupe pendant (Figure 2b).[13] Un cluster difonctionnel peut être intégré en tant que bloc au sein d'une chaîne linéaire (Figure 2c).[14] Quant aux clusters multifonctionnels, ils peuvent servir de point de réticulation afin de former des réseaux hybrides 3D (Figure 2d).[15] Les clusters peuvent également servir d'amorceur de polymérisation afin de former des architectures en étoiles (Figure 2e).[16,17] Enfin, les clusters en présence d'espaceurs rigides polyfonctionnels peuvent se structurer en un réseau 3D cristallin et micro- ou mésoporeux pour former des MOFs (Metal Organic Frameworks) (Figure 2f).[18]

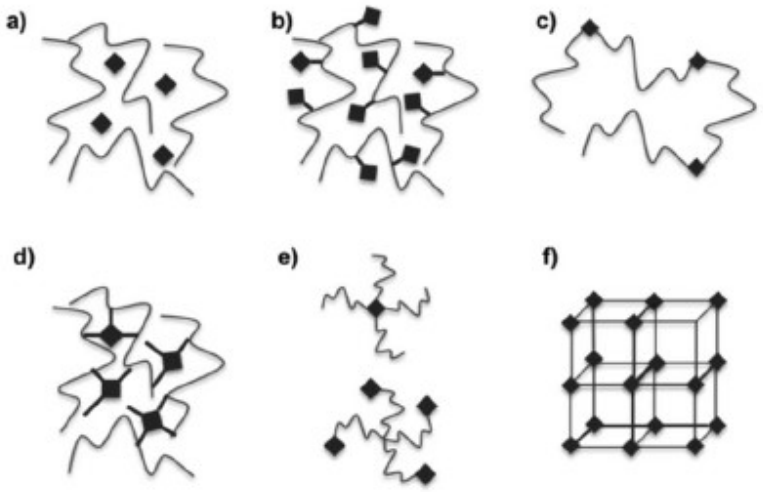


Figure 2 : Différents types d'architectures de matériaux hybrides[11] : a) cluster dispersé dans une matrice polymère, b) cluster en groupe pendant le long d'une chaine polymère, c) cluster intégré comme bloc d'une chaîne linéaire, d) structure tridimensionnelle où le cluster réticule les chaînes, e) architecture en étoile avec le cluster au cœur ou aux extrémités de l'édifice f) réseau tridimensionnel poreux cristallin (MOFs).

Indépendamment, de la fonctionnalité et donc de l'architecture des édifices hybrides envisageables, la nature même des groupements organiques fonctionnels permet d'accéder à

une grande variété de modes de polymérisation et donc de matrices organiques pour la formation de polymères nanocomposites. Par exemple les oxo-clusters, notamment de titane ou de zirconium[19], peuvent être assemblés à une composante polymère par des procédés de polymérisation radicalaire conventionelle[15,20] ou contrôlée[17] lorsqu'ils sont porteurs de groupements vinyliques. Ils peuvent également former des édifices supramoléculaires lorsqu'ils sont porteurs de groupements favorisant des associations donneurs-accepteurs de liaisons H avec un polymère[21]. Les POSS[22], nanobriques de silice peuvent être incorporés de nombreuses façons au sein d'une composante polymère, notamment par réactions de polycondensation ou de polyaddition lorsqu'ils portent des groupements isocyanates[23] ou époxydes[24], ou via des réactions de polymérisation en chaînes par ouverture de cycle (ROMP)[25] ou encore via des réactions de polymérisation radicalaire conventionelle[26] ou contrôlée[27]. Les POM, ou polyoxométallates peuvent également être copolymérisés par polymérisation radicalaire[28].

De plus, l'interface hydride entre la composante organique et inorganique peut être de différentes natures[11] : de la liaison covalente à la liaison ionique en passant par les liaisons iono-covalentes en fonction de la nature des sites inorganiques. La Figure 3 illustre ces différents types de liaisons. La liaison entre le ligand organique et la composante oxyde est covalente pour les POSS $[F(CH_2)_nSiO_{3/2}]_8$ et les POM $[SiW_{11}O_{40}(SiR)_2]$ via l'utilisation d'organosilanes pour lesquels la présence de liaisons Si-C_{sp3} peut être mise à profit pour fonctionnaliser ces nano-objets. L'interface hybride est ionique dans le cas du cluster d'étain $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ et ionocovalente pour des nano-objets à base d'oxyde de métaux de transition. C'est le cas d'un grand nombre de MOFs et des oxo-clusters de zirconium ou de titane comme le $[Ti_{16}O_{16}(OR)_{32}]$.

La taille (généralement de 1 à 5 nm), le caractère organophile (par la présence d'une couronne de ligands organiques autour du cœur oxo), et la possibilité d'établir des liaisons non-covalentes (ioniques ou iono-covalentes) entre une composante polymère et une composante inorganique font de ces nanoobjets de bons candidats pour la conception de matériaux au réseau dynamique où les chaines organiques sont réticulées via des clusters. Les liaisons entre chaînes peuvent ainsi être labiles et réversibles ce qui permet d'envisager la conception de nouveaux systèmes (auto)réparables et/ou thermoformables.

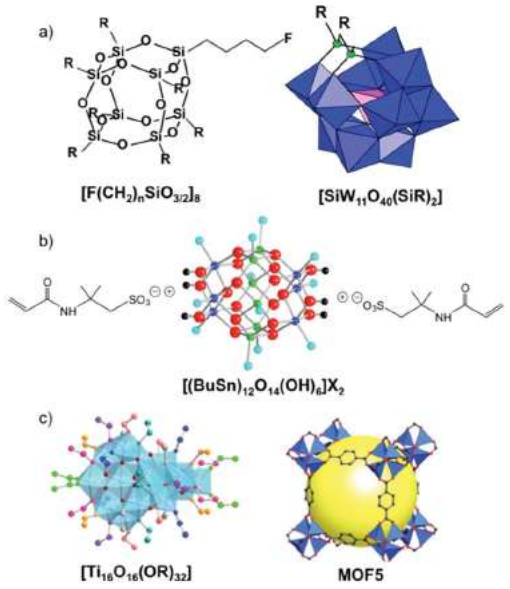


Figure 3 : Différents types de clusters avec des interfaces hybrides différentes : a) covalente pour un POSS et un POM, b) ionique pour un cluster d'étain, c) ionocovalente pour un cluster de titane et un MOF.[11]

L'approche développée dans cette étude est basée sur la réticulation de chaînes macromoléculaires par des oxo-clusters avec une interface hybride via des liaisons ligands/cœur oxo de type ionique. Le cluster (en rouge sur la Figure 4) doit ainsi jouer un double rôle. D'une part, celui d'agent réticulant : il doit assurer au matériau une tenue mécanique à la température d'usage (température ambiante) et d'autre part, celui d'agent réparant : il doit permettre au matériau de posséder un réseau dynamique par la présence des liaisons ioniques échangeables et redistribuables pour reformer un réseau 3D après un endommagement mécanique. Le réseau dynamique doit permettre au matériau d'être (auto)-réparant et d'avoir des propriétés de remise en forme bien qu'il soit réticulé.

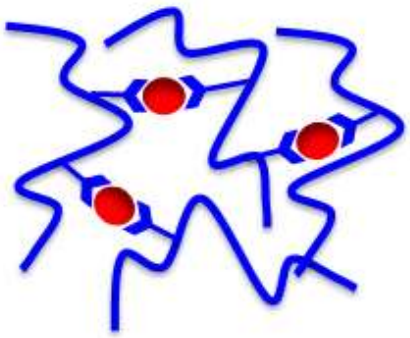


Figure 4 : Schéma du matériau hybride : chaînes macromoléculaires (en bleu) réticulées par des oxo-clusters (en rouge) via une interface ionique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est une revue bibliographique des principaux systèmes réparables et dynamiques à base polymères. Des exemples de matériaux à réparation extrinsèques et à réparation intrinsèques y sont décrits.

Le second chapitre est consacré à l'étude de la synthèse et de la caractérisation d'un matériau hybride de type élastomère basé sur la réticulation de chaînes de poly(acrylate de n-butyle) par un oxo-cluster d'étain fonctionnalisé par des groupements polymérisables par voie radicalaire $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6](AMPS)_2$. Dans un premier temps, la description de l'oxo-cluster choisi et les données de la littérature sur son utilisation dans l'élaboration de matériaux hybrides sont proposées. Puis, d'un point de vue expérimental, les propriétés de l'élastomère hybride sont décrites. Ensuite, les propriétés dynamiques apportées par les liaisons ioniques sont détaillées tant d'un point de vue macroscopique par des analyses mécaniques telles que des essais de traction et des tests de relaxation de contraintes, que d'un point de vue moléculaire via l'étude de la diffusion du cluster au sein du réseau macromoléculaire par des analyses par RMN DOSY. La transposition du nano-objet, oxo-cluster d'étain, à des nanoparticules fonctionnalisées est également présentée dans ce deuxième chapitre.

Le troisième chapitre détaille la conception de matériaux basés sur la réticulation de copolymères à blocs incompatibles polystyrène/poly(acrylate de n-butyle) par le cluster d'étain obtenus par polymérisation radicalaire contrôlée (polymérisation RAFT). Les matériaux ainsi conçus sont nanostructurés et présentent une séparation de phase entre domaines rigides de polystyrène et domaines souples de poly(acrylate de n-butyle) réticulés de façon réversible par les clusters. Cette approche permet de pouvoir moduler les propriétés mécaniques des matériaux obtenus, en termes de rigidité et de déformation (par l'ajustement du module élastique) tout en gardant les propriétés de réparation et de post-formabilité inhérentes à l'interface hybride ionique. L'impact de la composition des copolymères à blocs sur les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés dynamiques ont été étudiés sont rassemblés dans ce dernier chapitre.

Chapitre 1: Matériaux polymères réparables

Introduction

Le cycle de vie d'un matériau peut être schématisé par la Figure 5a[29]. Avec le temps, le matériau vieillit, son risque d'endommagement s'accentue et il devient susceptible de rompre. C'est pourquoi, dans le domaine de la science des matériaux la stratégie de développement de nouveaux polymères a longtemps été la recherche de plus de solidité et d'une meilleure résistance afin d'obtenir des systèmes capables d'avoir une durée de vie plus longue. Retarder le plus possible le début d'endommagement des matériaux a été et est toujours un axe principal de la recherche (Figure 5b).

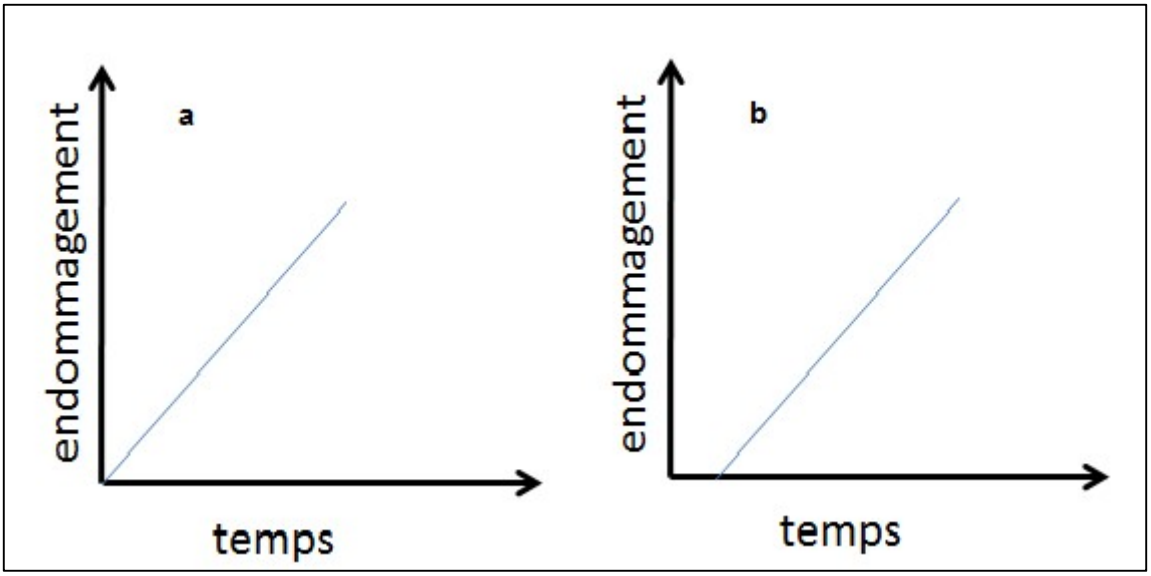


Figure 5: Evolution de l'endommagement d'un matériau en fonction du temps.[29]

Une stratégie alternative pour élaborer des matériaux « immortels » consiste à concevoir des matériaux réparables ou auto-réparables (Figure 6), c'est à dire des systèmes ayant la capacité de réduire voire de supprimer le vieillissement et l'endommagement qu'ils subissent. Leur durée de vie est alors considérablement allongée car le matériau est moins susceptible d'atteindre le seuil au-delà duquel il risque un endommagement irréversible.

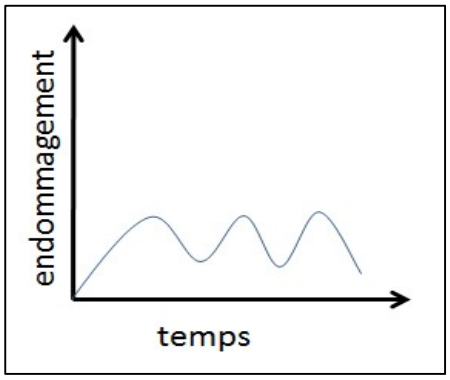


Figure 6 : Evolution de l'endommagement d'un matériau réparable en fonction du temps[29].

Au cours des quinze dernières années, de nombreuses stratégies ont été développées pour concevoir de tels matériaux. On dénombre plus de 1150 publications sur la base de données «web of science » (WOS) et comme le montre la Figure 7, le nombre de publications annuelles sur le sujet ne cesse de croître.

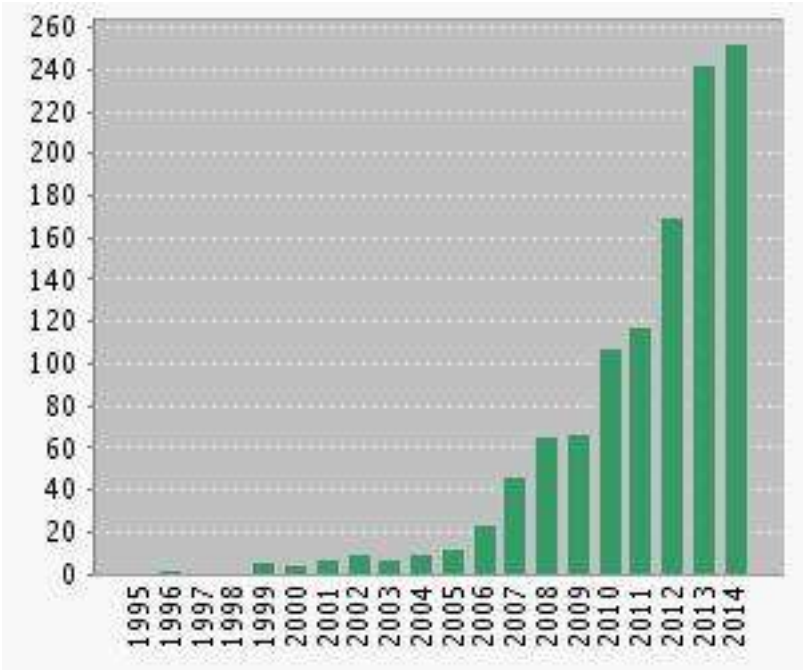


Figure 7 : Evolution depuis 1995 des articles parus avec comme seuls mots clé « self healing et polymers » (source : ISI web of science)

Plusieurs articles de revues font état des stratégies dominantes suivies pour élaborer des matériaux réparables[4,5,6,7,8,9]. De nombreux polymères sont ainsi conçus pour être réparables. La littérature distingue notamment deux grandes familles de matériaux réparables : la première regroupe des matériaux dont le mécanisme de réparation est irréversible. Un nouveau terme est récemment apparu pour désigner ces systèmes, celui des

matériaux à réparation dite extrinsèque ; la seconde famille est constituée des matériaux dont le mécanisme de réparation est réversible. Ces derniers sont alors qualifiés de matériaux à réparation intrinsèque. Plusieurs exemples significatifs de ces deux catégories de matériaux réparables sont par la suite présentés.

I Réparation irréversible *ou extrinsèque*

I.1 Concept

Le principe général des matériaux dans les lesquels la réparation est irréversible est assez simple comme en atteste la Figure 8. Des microcapsules remplies d'un agent de réparation sont réparties au sein du matériau et un catalyseur est également dispersé dans la matrice polymère (a). Lorsque le matériau est endommagé, les capsules sont rompues, l'agent de réparation se déverse dans le matériau et rencontre le catalyseur (b). Une réaction de polymérisation a alors lieu permettant ainsi aux fissures au sein du matériau d'être rebouchées. Le matériau s'auto-répare ainsi dès que l'endommagement est suffisamment important pour détruire les microcapsules contenues dans la matrice polymère.

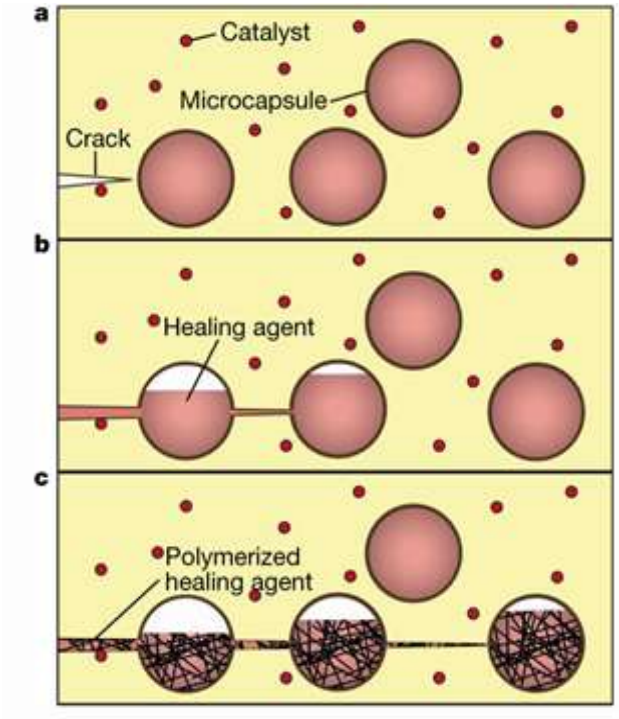


Figure 8 : Concept de la réparation irreversible[30].

La réparation est irréversible dans le sens où elle est unique. Une fois qu'une zone endommagée a été réparée, elle ne pourra plus être réparée une seconde fois, car l'agent de réparation aura été complétement consommé. La réparation doit être immédiate et efficace à température ambiante pour permettre une réparation effective. Dans le cas d'un

endommagement plus important, si deux parties du matériau sont séparées, elles doivent être remises immédiatement en contact sinon la réparation ne pourra pas avoir lieu.

I.2 Applications

Le premier système à microcapsules a été développé par White et al[30] en 2001. La matrice est une matrice époxy dans laquelle sont dispersées des capsules de dicyclopentadiène (DCPD) ainsi qu'un catalyseur de Grubb au ruthénium qui va déclencher une réaction de polymérisation par ouverture de cycle. Cette réaction (Figure 9) permet de réparer les zones endommagées car la polymérisation du DCPD entraine la formation d'un réseau très réticulé tout comme la matrice époxy.

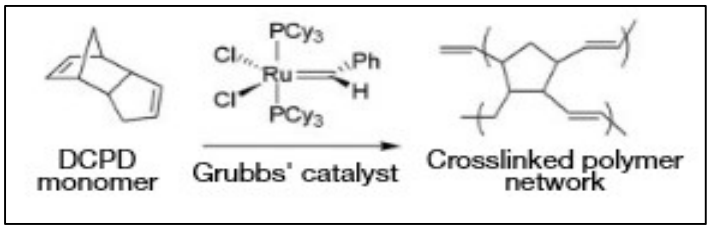


Figure 9: Réaction de polymérisation permettant la réparation du système.[8]

Le test de résistance à la fracture sur un échantillon intact et un échantillon endommagé et réparé montre que l'échantillon réparé résiste à 75% de la charge que peut supporter un échantillon intact.

Tableau 1: différents matériaux réparables à base de microcapsules, ([1]DCPD= dicyclopentadiène, [2]PMMA= poly(méthacrylate de méthyle))

Auteurs	**Matrice**	**Agent de réparation**	**Catalyseur ou amorceur**	**Réaction de polymérisation**
White and al[30]	Epoxy	DCPD[1]	Catalyseur de Grubb	Polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)
Lewis and al[31]	PMMA[2]	DCPD	Catalyseur de Grubb	Polymérisation par ouverture de cycle (ROMP)
Caruso dailey and al[32]	Epoxy	A=triméthylolpropane triacrylate B=peroxide de benzoyle	Diméthyl aniline	Polymérisation radicalaire
Hillewaere and al[33]	Epoxy	A=tétrathiol B=triisocyanate	Amine présente dans la résine époxy	Réaction thiol-isocyanate
Binder and al[34]	polyisobutylène	A=R-$(N_3)_3$ B= R-$(C{\equiv}CH)_3$	CuBr(PPh3)3	Click « azide-alkyne »

Il existe différents systèmes pouvant être réparés de cette façon. Le Tableau 1 en liste quelques-uns. La réparation peut être basée sur un couple monomère catalyseur comme précédemment ou alors sur deux agents réagissant l'un avec l'autre comme dans le cas d'une matrice époxy où les agents de réparation sont un thiol et un isocyanate permettant de recréer un réseau dans les zones endommagées.

Ces systèmes ont une efficacité en réparation assez bonne qui peut typiquement atteindre 90% de récupération des propriétés initiales de résistance à la fracture du matériau intact. Cependant, tous ces systèmes ne peuvent être envisagés d'un point de vue industriel car il reste des limitations comme la sensibilité de certains catalyseurs à l'air (c'est le cas du catalyseur de Grubb). Les propriétés mécaniques des matériaux contenant des agents de réparation et celles de la matrice seule peuvent également être différentes. En effet, dans le travail de Hillewaere et al[33], il est démontré que le taux de capsules dans le matériau influe sur

ses propriétés, la résistance à la fracture passe ainsi de 60N pour un matériau sans microcapsules à 90N pour un matériau avec 20% en masse de microcapsules.

Le concept de la réparation via l'utilisation de capsules contenant des agents de réparation est validé par ces travaux.

I.3 Architectures plus complexes

D'autres systèmes aux structures plus complexes ont été développés pour optimiser les performances de réparation irréversibles. Un exemple est le travail de Toohey[35] et al qui ont développé un matériau composé d'une résine époxy parcourue par un réseau tridimensionnel permettant plusieurs réparations du matériau en cas d'endommagement. Ce réseau tridimensionnel est inspiré du système vasculaire (Figure 10) qui permet au corps d'acheminer tous les éléments de réparation à l'endroit d'une blessure.

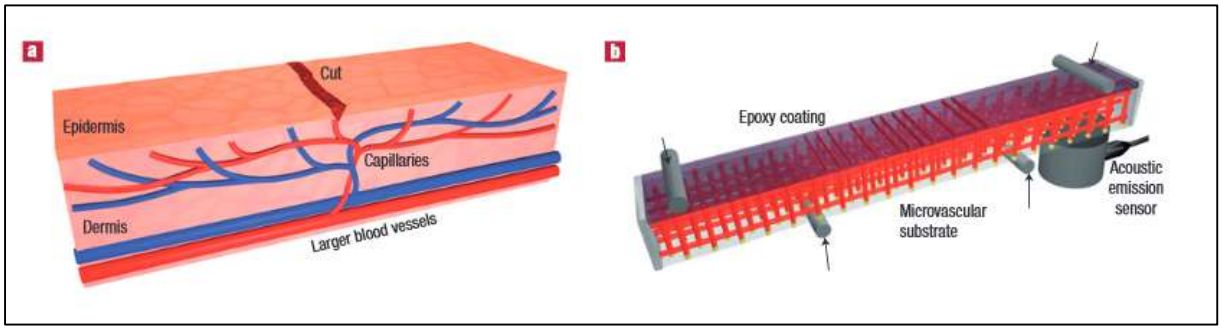


Figure 10: Schéma d'un matériau réparable micro vascularisé (b)[35]inspiré du système vasculaire (a).

Ce travail a démontré la possibilité d'utiliser la micro-vascularisation pour la réparation multiple. En effet, lorsque le matériau est endommagé la fissure se comble et rebouche également la « veine » qui a fourni les agents de réparation. Cela permet en cas d'endommagement du matériau au même endroit de ne pas avoir consommé tous les agents de réparation dans la zone touchée. Par la suite d'autres études ont permis d'améliorer ce type de système [36] en utilisant des systèmes de vascularisation plus complexes et des résines ayant des viscosités plus faibles pour une réparation plus efficace.

Afin d'augmenter le module mécanique de tels matériaux, l'introduction d'agent de réparation incorporés dans des fibres de verres creuses[37,38,39] est une stratégie également envisagée (Figure 11). La fibre de verre va permettre un renfort de la matrice et donc

permettre à la fois une amélioration des propriétés mécaniques et l'apport d'un caractère réparable au matériau.

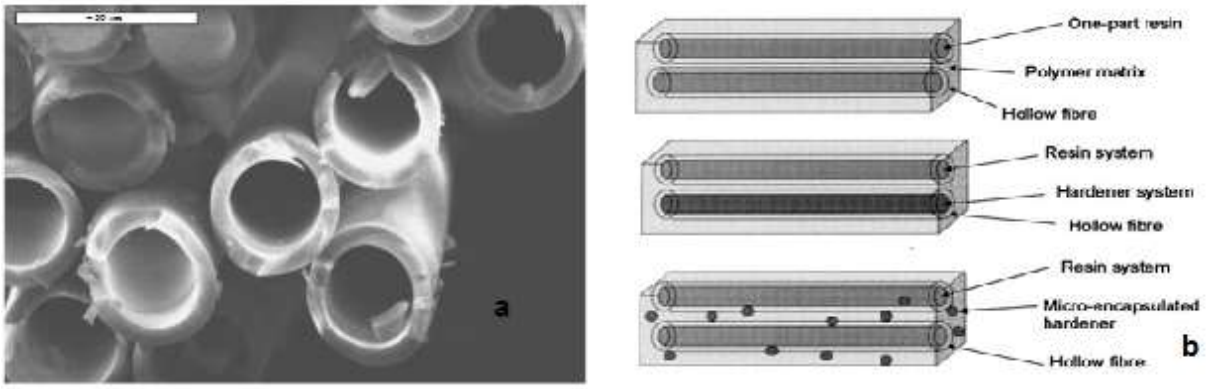


Figure 11: Microscopie de fibres de verre creuses(a)[39] et différents type de systèmes (b).[37]

Ces systèmes permettent d'obtenir jusqu'à 100% de réparation, mesurée en résistance à la rupture en flexion, par rapport au système initial avec agents de réparation et 87% par rapport au système sans agent de réparation[38], le système sans agent de réparation ayant une force de rupture en flexion plus élevée que celui avec insertion d'agent de réparation.

I.4 Un cas à part : un polyuréthane à base chitosane substitué par des oxétanes.

Les polyuréthanes à base de chitosane substitués par des oxétanes[40,41] (OXE-CHI-PUR) sont un cas unique dans la catégorie des matériaux basés sur des mécanismes de réparation irréversible. En effet, il s'agit du seul exemple où il n'y a pas d'encapsulation de l'agent de réparation et où celui-ci est contenu dans le motif de répétition des chaînes.

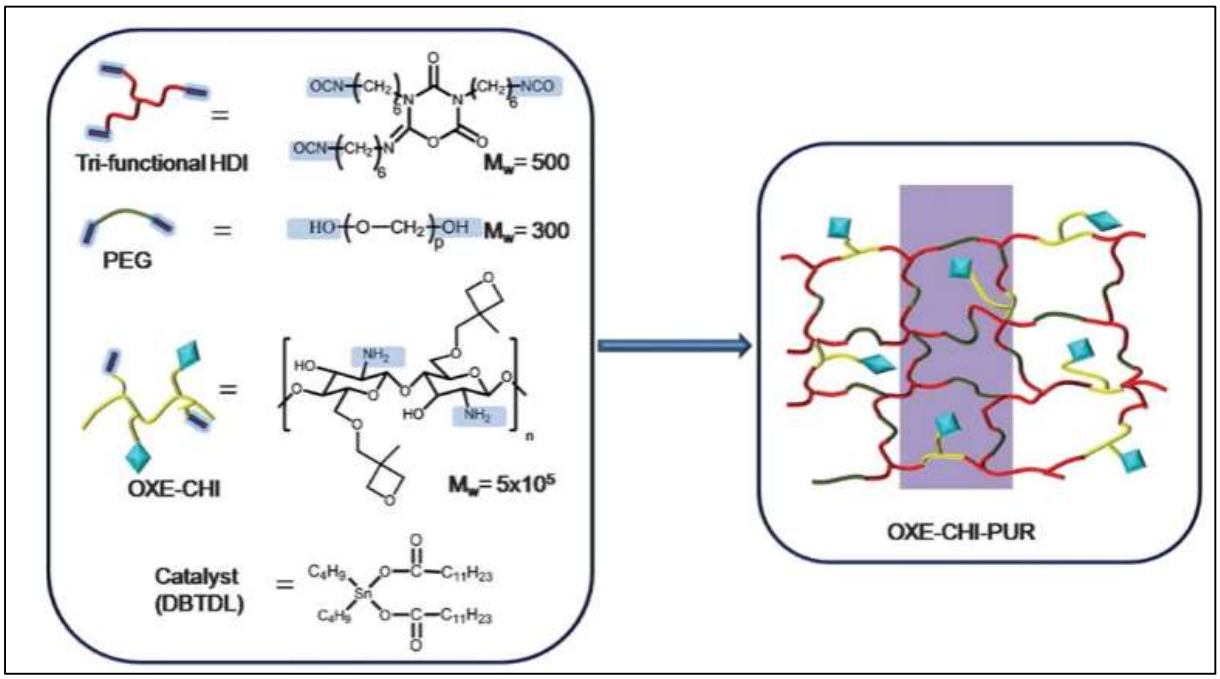


Figure 12 : Synthèse des réseaux OXE-CHI-PUR.[40]

Le matériau (Figure 12) est un polyuréthane contenant des segments poly(oxyde d'éthylène), ou PEG, et chitosane. La réticulation est assurée par un triisocyanate (HDI). La particularité du matériau réside dans le fait que le chitosane est substitué par des groupements oxétane (OXE). Lorsque le matériau subit un endommagement mécanique, les oxétane peuvent s'ouvrir et former une entité réactive. Sous UV, le chitosane peut former des radicaux au niveau de sa liaison C-O-C entre les deux cycles à 6. Ces radicaux vont réagir avec l'oxétane qui a été activé par l'endommagement et il y a alors une redistribution de liaisons. Des observations par AFM et microscopie optique confirment la capacité de ce système à combler des fissures à la surface du matériau.

Bien que la réparation de ce matériau soit efficace, il possède tout de même certains inconvénients : la réparation d'un matériau massif n'est pas décrite et donc il est difficile d'évaluer quantitativement la performance de réparation à part pour des fissures superficielles

de quelques microns. Si l'endommagement a lieu dans une zone qui a déjà subie une réparation, il n'y aura plus d'oxétane disponible donc la réparation ne sera plus possible comme dans le systèmes à capsules/fibres.

Pour conclure sur les systèmes à réparation irréversible ou extrinsèque, le concept a été largement démontré pour différentes matrices polymère comme des thermodurcissables (principalement à base époxy) ou des thermoplastiques (poly (méthacrylate de méthyle) par exemple). Une forte marge de progression est proposée pour optimiser complétement le phénomène de réparation de ces matériaux:

- par la conservation des propriétés mécaniques initiales des matrices polymères après incorporation des agents de réparation ;

- par la stabilité du couple agent de réparation/capsule pour s'assurer de la bonne conservation des agents réparants dans le temps ;

- par l'emploi de catalyseurs qui ne sont pas altérés à l'air ;

- par la viscosité des fluides au sein des matériaux afin d'obtenir la meilleure réparation possible.

II Réparation réversible *ou intrinsèque*

Les systèmes réparables de façon réversible sont des systèmes dans lesquelles les agents de réparation font partie intégrante du matériau. En cas d'endommagement, la réparation peut être spontanée ou bien être déclenchée par des stimuli tels que la température ou un rayonnement UV/visible (on parle alors de réparation thermo- ou photostimulée). Il est possible de classer les systèmes réparables réversibles en deux grandes catégories (Figure 13) : ceux qui mettent en jeu des réactions chimiques et donc une redistribution de liaisons covalentes après endommagement et ceux basés sur une redistribution de liaisons non covalentes, donc des systèmes supramoléculaires. La Figure 13 rassemble les différentes voies de réparations réversibles.

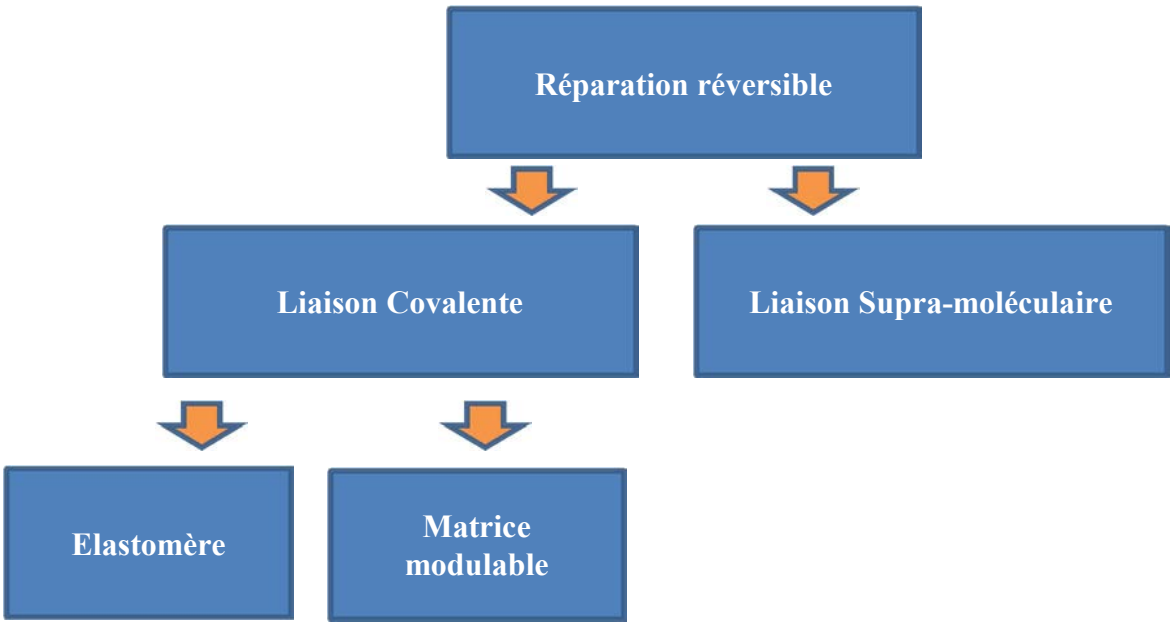


Figure 13 : Schéma des différentes familles de matériaux réparables réversibles.

II.1 Liaisons covalentes

Les matériaux réversibles à liaisons covalentes sont des systèmes dans lesquels un réseau tridimensionnel est assuré par des liaisons covalentes. La réparation est déclenchée par un stimulus qui est en général une élévation de la température ou alors l'exposition du matériau à une irradiation UV voire visible dans certains cas.

Il est possible de distinguer deux sous-catégories : les matériaux où seule une matrice élastomère permet d'envisager la possibilité pour les matériaux d'être réparables et ceux où la matrice peut être élastomère (faible taux de réticulation) à thermodurcissable (fort taux de réticulation) tout en conservant les propriétés de réparation.

II.1.1 Matrice élastomère

II.1.1.1 Réparation par génération de radicaux

Plusieurs types de composés soufrés sont utilisés dans la synthèse de polymères via la polymérisation RAFT (Radical Addition Fragmentation Transfert). Le principe de cette polymérisation repose sur un échange de radicaux autour du centre actif soufré permettant de construire une chaîne linéaire de masse molaire contrôlée. Ainsi, en incorporant dans un matériau réticulé des groupements permettant l'échange de liaisons via le passage par des radicaux, il est possible d'envisager la création d'un matériau réparable. Les radicaux sont créés par exposition des matériaux aux UVs. Le système met à profit la formation des radicaux sous UV donc la coupure des chaînes macromoléculaires là où il y a l'agent RAFT, ce qui permet la reconnexion des chaînes après endommagement.

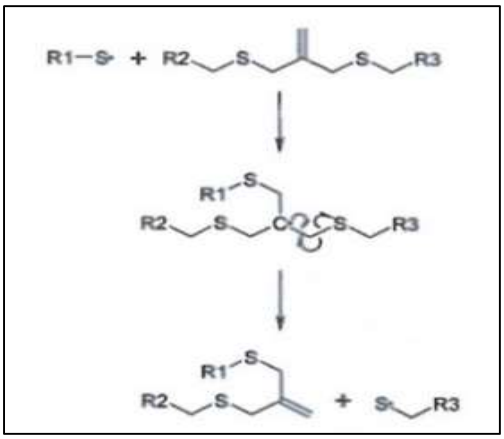


Figure 14 : Principe du réarrangement au sein du matériau provoqué par les UVs[42].

La première équipe à avoir mis en évidence ce phénomène dans un matériau est l'équipe de Bowman[42]. Le polymère est un thioether, le réseau est créé par réaction click de type thiol-ène. Le matériau obtenu se comporte comme un élastomère réticulé avec une Tg autour de -25°C. Les chaînes contiennent des sulfures d'allyle qui permettent une redistribution des liaisons au sein du polymère lorsqu'il est soumis aux UV (Figure 14). Les auteurs ne démontrent pas les propriétés de réparation du matériau mais mettent en évidence la capacité du matériau à fluer lorsqu'il est étiré alors qu'il est réticulé. Ce travail est une preuve de concept : même au sein d'un matériau réticulé, le mécanisme de redistribution via des radicaux issus des agents RAFT est toujours effectif.

Les agents RAFT sont également utilisés comme agent de réparation dans le travail d'Amamoto[43], le matériau est constitué d'une matrice acrylate réticulée via un trithiocarbonate fonctionnalisé à chaque extrémité par un groupement méthacrylate (Figure 15).

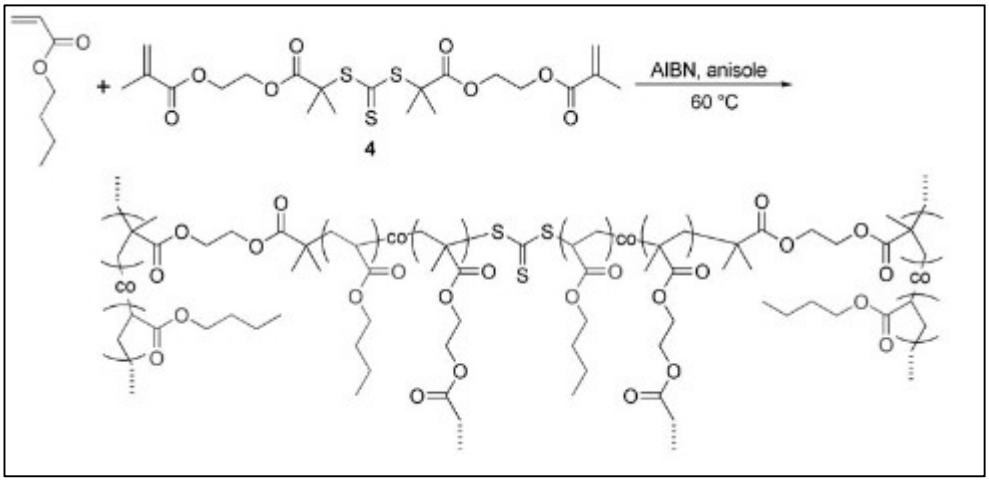


Figure 15 : Schéma de réaction du matériau poly(acrylate de n-butyle) réticulé par un trithiocarbonate[43].

Sous exposition aux UVs, le matériau coupé en morceaux peut se reformer via la réorganisation de liaisons autour du trithiocarbonate et ainsi récupérer son intégrité physique. La Figure 16 présente un matériau coupé en plusieurs morceaux avant et après traitement aux UVs. Il est clair que la réparation est au moins en partie effective car après traitement, le matériau a de nouveau une forme définie. Malheureusement, les trithiocarbonates sont

sensibles à l'oxygène lorsqu'ils sont soumis aux UVs donc le test a été conduit dans de l'acétonitrile et sous azote. La réparation du matériau non gonflé est réelle mais reste limitée.

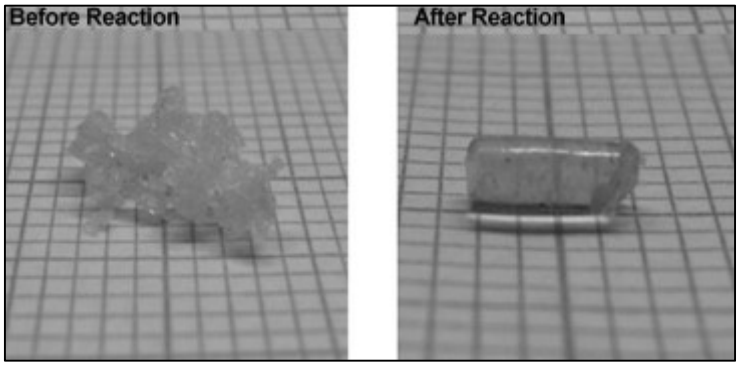


Figure 16 : Photographie d'un échantillon broyé avant et après 24h d'exposition aux UVs[43].

Afin de résoudre l'incompatibilité de l'agent RAFT avec des conditions idéales de réparation (air libre, lumière visible et non plus UV), Amamoto et al[44] ont développé un autre système. Il s'agit d'une matrice polyuréthane dans laquelle sont incorporés des groupements disulfure de thiurame. La Figure 17 schématise la structure du matériau. Chaque chaîne entre deux points de réticulation contient un motif disulfure de thiurame. Cette répartition permet ainsi à l'ensemble du matériau de pouvoir se réorganiser.

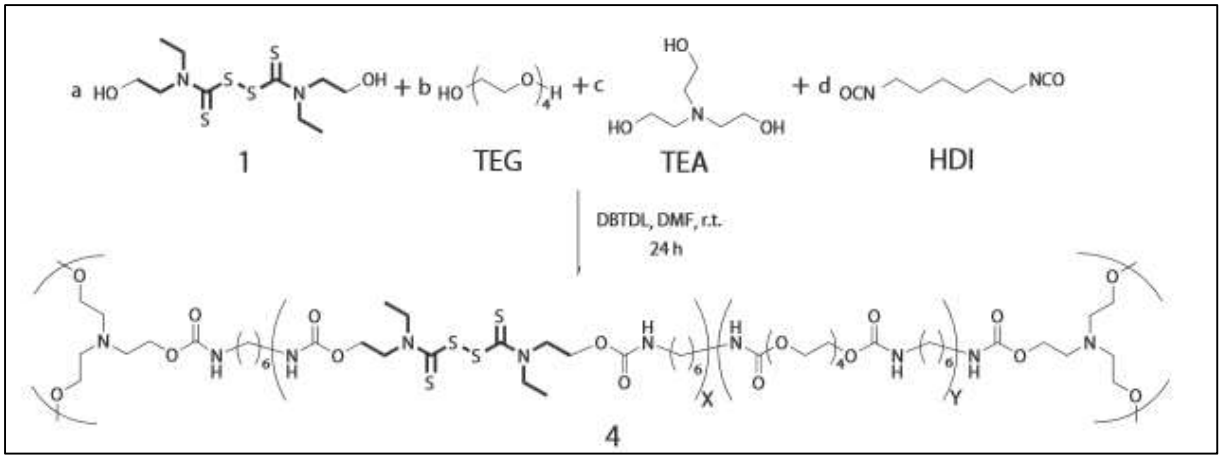


Figure 17 : Schéma de synthèse du polyuréthane contenant des groupements disulfure de thiurame.[44]

La quantification de la réparation conduite via des tests de traction (Figure 18b) montre que le matériau est capable de se réorganiser grâce à l'action de la lumière visible et à température ambiante.

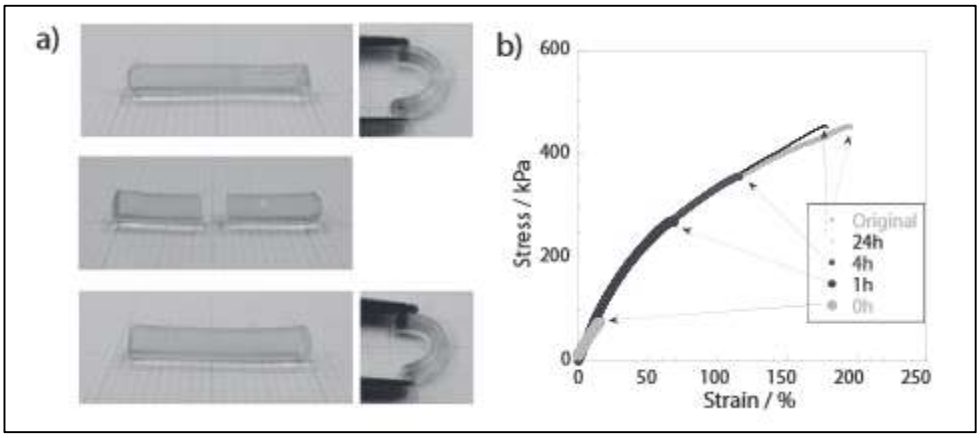
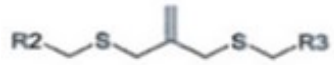
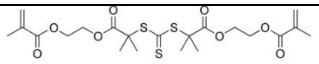
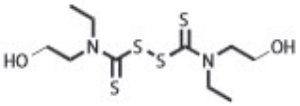


Figure 18 : a) Expérience de réparation b) Courbe contrainte/allongement pour plusieurs échantillons intacts et réparés.[44]

Le Tableau 2 récapitule les différents types de matériaux réparables basés sur des mécanismes de génération de radicaux introduits par des dérivés soufrés.

Tableau 2 : Matériaux réparables contenant des dérivés soufrés.

Matrice	Tg (C)	Agent de réparation	Structure de l'agent	Stimulus
Thioether[42]	-25	Allylsulfide		UV
Poly(n-butyle acrylate)[43]	-50	Trithiocarbonate		UV
Polyuréthane[44]	-34	Thiuram disulfide		UV

II.1.1.2 Réaction de métathèse

La liaison S-S a la particularité de pouvoir intervenir dans des réactions de métathèse. Elle permet ainsi un échange de liaisons et donc potentiellement une réparation de matériau. L'énergie de dissociation d'une liaison S-S est de l'ordre de 200 kJ/mol contre environ 350 kJ/mol pour une liaison C-C. Odriozola et al[45] ont développé un polyuréthane contenant des liaisons R-S-S-R où les groupements R sont aromatiques (Figure 19), ce qui permet à la réaction de métathèse d'avoir lieu à température ambiante.

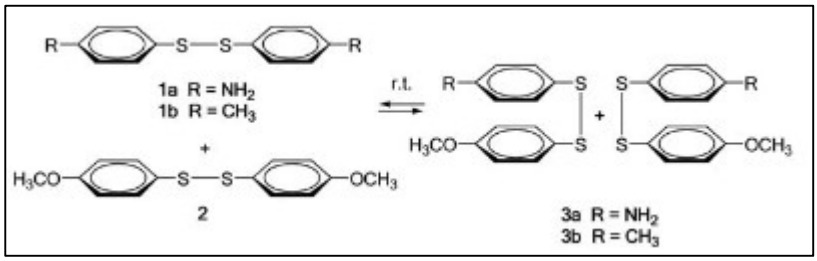


Figure 19 : Principe de la réaction de métathèse des ponts disulfures.[45]

Les tests de traction (Figure 20) montrent que la réparation est efficace et atteint quasiment 100% de récupération des propriétés initiales d'élongation et de contraintes à la rupture. L'avantage d'un tel matériau est qu'il n'y a besoin d'aucun stimulus pour déclencher la réparation. Il faut cependant noter que le matériau contient également des liaisons H ce qui peut favoriser le phénomène de réparation. Ce mécanisme de réparation a également été appliqué à un caoutchouc naturel réticulé par des ponts disulfures[46].

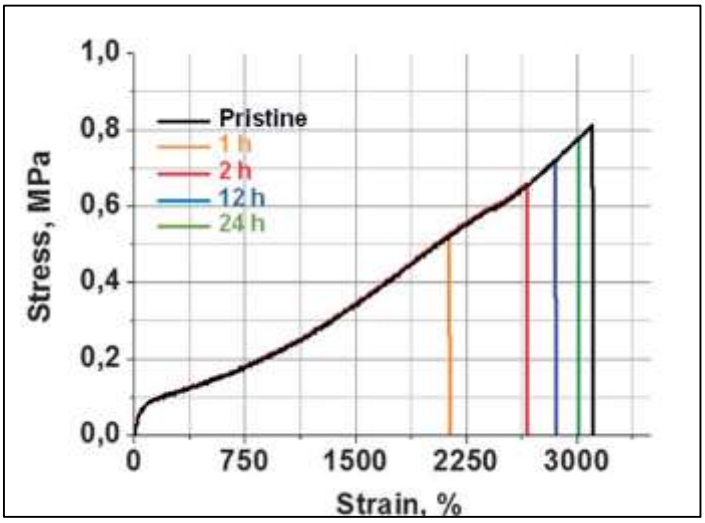


Figure 20: courbe de traction du matériau polyuréthane d'Odriozola and al.[45]

La réorganisation d'un réseau via des réactions de métathèse s'applique également à certaines polyoléfines, notamment dans le cas du polybutadiène[47]. En effet, le polybutadiène contient des doubles liaisons disponibles dans sa structure macromoléculaire qui peuvent être redistribuées par métathèse (Figure 21). Lu and al[47] utilisent un tel système ; le matériau est formé en incorporant un catalyseur de Grubbs dans un réseau déjà formé de polyoléfine. Le résultat est un matériau réticulé et malléable. Il combine les avantages de polymères réticulés en termes de propriétés et le caractère recyclable des thermoplastiques par la présence de points de réticulation réversible.

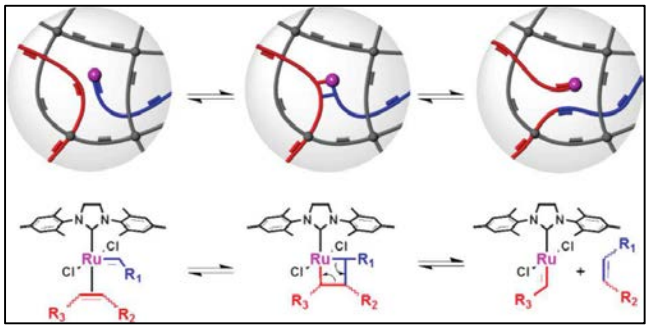
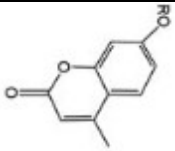
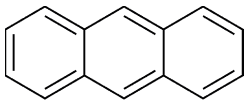
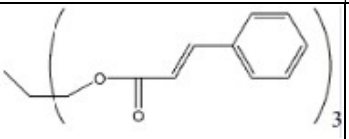


Figure 21 : Principe du réarrangement du matériau (polybutadiène) via métathèse[47].

II.1.1.3 Point de réticulation réversible via la formation/dissociation de liaisons

Dans ce paragraphe, les systèmes décrits sont tous basés sur une même approche. La réticulation est assurée par des liaisons covalentes qui peuvent être brisées puis réassemblées afin de permettre au matériau de se réorganiser en cas d'endommagement. Les réticulations dans les chaînes sont ici uniquement assurées par les agents de réparation. Il n'existe pas de lien covalent entre les chaînes qui ne soit pas réversible.

Tableau 3 : Matériaux à points de réticulation réversibles

Matrice	Tg (°C)	Agent de réparation	Structure de l'agent	Stimulus
polyuréthane[48], [49]	-25	coumarine		UV et visible
polyglycérols[50]	-46°C	Anthracène		UV
polyméthacrylate[51]	N/A	(Cinnamoyloxyéthyl)éthane		UV

Le Tableau 3 illustre différentes possibilités pour obtenir un matériau réparable de manière réversible. Dans la plupart des cas le moteur de la réparation est la reformation de liaisons via l'exposition aux UVs.

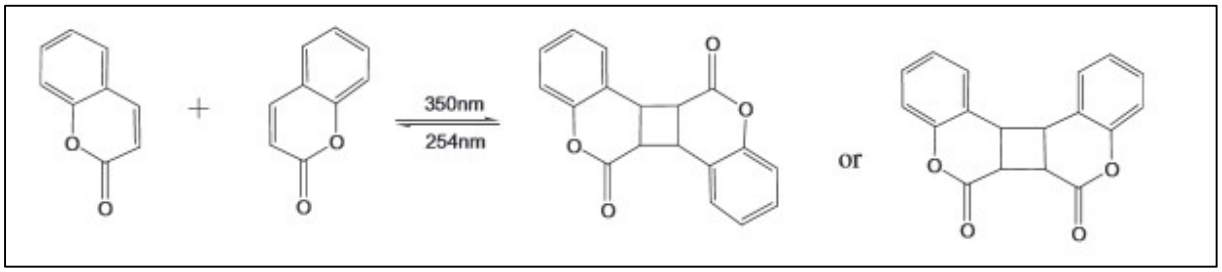


Figure 22: Concept de la réparation via la formation/dissociation d'un cycle à 4[48].

Dans le cas de la réticulation via la formation de cycle à 4, comme c'est le cas dans les trois matériaux présentés dans le tableau précédent, il est particulièrement intéressant de noter que ce sont les cycles les plus tendus qui sont les plus susceptibles de s'ouvrir en premier. Chung[51] illustre parfaitement cela via une analyse IRTF des matériaux. La Figure 23 représente l'évolution du spectre selon que le matériau soit a) avant réticulation, b) après réticulation, c) après un endommagement drastique et d) après exposition aux UVs. Lors de la réticulation, la bande correspondant à la double liaison du cinnamoyle à 1637cm^{-1} disparait, alors que la bande du carbonyle est déplacée à 1734cm^{-1}. Cela confirme la formation d'un cycle à 4. Ensuite, la bande de la double liaison réapparait lorsque le matériau est endommagé prouvant que le cycle à 4 est rompu. Enfin, la bande C=C disparait de nouveau lors d'une exposition aux UVs reformant ainsi le cycle qui assure la formation du réseau tridimensionnel.

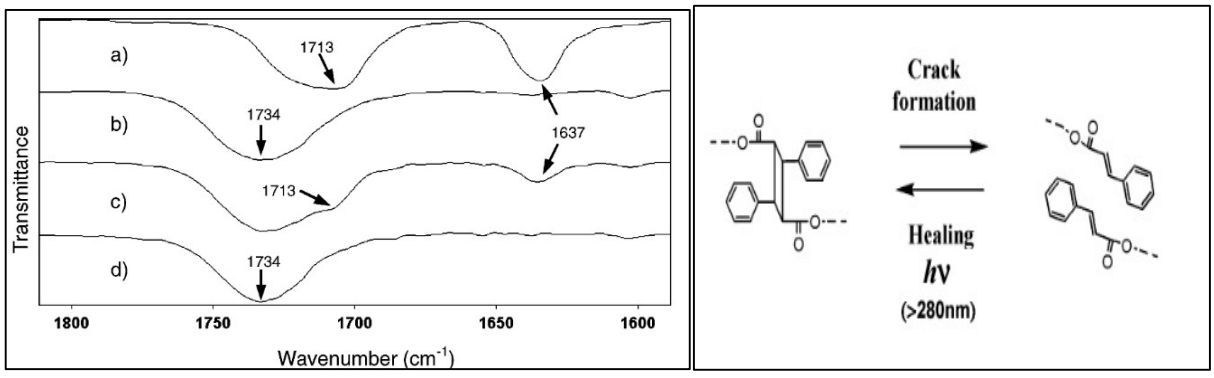


Figure 23 : Spectre IR et schéma réactionnel du matériau réticulé via les cinnamoyls[51]

Un facteur important pour la conception de matériau réparable est le fait que la matrice soit un dans un état caoutchoutique. En effet dans le cas d'une matrice polyuréthane réticulée par de la coumarine[48] (Figure 22), un matériau dont la Tg est de 54°C ne présente

pas de propriétés de réparation contrairement à un matériau dont la Tg est de -25°C qui est réparable à 100°C. En effet, il faut que les groupements responsables de la réparation puissent avoir la possibilité de se réassocier librement dans le matériau ce qui n'est pas possible si les chaînes sont dans un état vitreux. De plus, lorsque deux matériaux ayant une Tg basse sont comparés, il apparait clairement que le matériau qui a la Tg la plus basse et la masse entre point de réticulation la plus grande se répare mieux. Cela met en évidence l'importance de la mobilité des chaînes via la diffusion des chaines à travers la surface endommagée. Plus les chaînes auront la possibilité de diffuser rapidement après un endommagement plus la réparation sera efficace car la probabilité de rencontre de deux groupement réticulables sera plus grande.

Cet argument permet d'expliquer les faibles résultats de réparation du matériau réticulé par les cinnamoyles. La possibilité de la réparation est prouvée par l'observation des bandes IR, cependant la récupération du module de flexion est très faible. La matrice polyméthacrylate est un frein à la mobilité et justifie ce résultat. En effet, la dynamique dans le PMMA est limitée, car la réparation a lieu à la limite du domaine vitreux et ne permet certainement pas une diffusion optimale des agents de réparation à travers la zone endommagée.

Dans le cas de la réticulation par des anthracènes[50], le poly(glycérols) réticulé présente une Tg de 75°C limitant la possibilité de réparation. Cependant dans le processus de réparation, le matériau est complétement dé-réticulé et présente alors une Tg de -46°C permettant une dynamique des fonctions réticulables qui vont, une fois de nouveau réticulées permettre une réparation complète du matériau. C'est le passage par un matériau thermoplastique qui permet la réparation. Cette stratégie ne permet pas de réparer deux morceaux de matériau sans passer par un moule car le polymère ne disposera pas d'une tenue mécanique suffisante pour garder sa forme initiale (il va s'écouler).

Les matériaux à points de réticulation réversibles peuvent être réparables. L'avantage de ces systèmes est que lors de l'endommagement, les cycles à 4 sont préférentiellement rompus et non les liaisons dans les chaînes polymères de la matrice, ce qui en fait théoriquement des systèmes irréversibles à l'infini. Cependant, pour que la réparation soit efficace, il faut que la matrice présente une faible Tg par rapport à la température ambiante afin de faciliter la dynamique de redistribution des points de réticulation.

Les systèmes basés sur des points de réticulation réversible et Tg<RT permettent d'obtenir des matériaux réparables avec un bon rendement de réparation. La nature très dynamique des phénomènes de réparation autorise le recyclage, ce qui n'est pas possible pour les matériaux réticulés de manière covalente. Cependant, il n'est pas toujours possible de réparer deux morceaux de matériau en conservant leur forme d'origine sans passer par une étape de remoulage. Selon l'application voulue, le système doit être bien choisi.

II.1.2 Systèmes modulables

Les systèmes modulables décrits ici sont des matériaux présentant des propriétés de réparation quel que soit leur Tg. Un même concept peut ainsi être applicable à des matériaux élastomères, thermoplastiques voire même thermodurcissables. Trois différentes réactions de réarrangement permettent d'atteindre la propriété. Les deux premières, mettant en jeu la réaction de cyclo-addition de Diels Alder/rétroDiels Alder et les réactions de chimie click réversibles, sont basées sur le même concept de dé-réticulation-réarrangement des points de réticulation. La troisième, réaction de transestérification, est basée sur un réseau de réticulation dynamique avec un nombre de points de réticulation constant.

II.1.2.1 Réactions de Diels Alder

La réaction de Diels Alder[52] est une réaction thermiquement réversible entre un diène et un diènophile qui aboutit à la création d'un cyclohexène à une certaine température. La formation du cycle permet la création de points de réticulation covalents. A une température supérieure à la température de formation du cycle, la réaction est réversible et permet donc de dé-réticuler le matériau et de réparer des fissures en cas d'endommagement.

Chen et al[53] ont appliqué ce concept avec succès à la création d'un matériau réparable. Afin de former un réseau comparable en propriétés à un thermodurcissable, le matériau est formé par la réaction d'un monomère portant quatre fonctions furane (diène) et un autre monomère portant trois fonctions maléimide (diènophile) (Figure 24). Le module de compression du matériau obtenu est de l'ordre de 3 GPa, ce qui est comparable avec les thermodurcissables classiques comme les résines époxy.

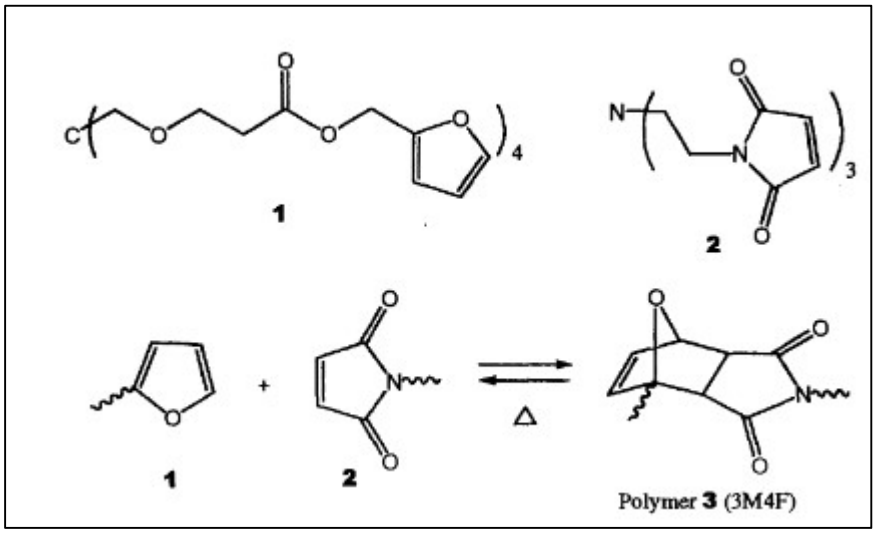


Figure 24 : Matériau réparable reposant sur la réaction de Diels-Alder : **1** monomère furane, **2** monomère maléimide, **3** polymère résultant de la réaction de Diels alder[53].

L'énergie de liaison entre le diène et le diènophile étant plus faible que toutes les autres liaisons présentes dans le système, la propagation d'une fissure doit préférentiellement rompre ces liaisons qui pourront par la suite être reformées. Un test de fracture est effectué et la réparation atteint environ 50% ce qui prouve que le concept marche, bien que le matériau ne soit pas optimisé. Cela peut s'expliquer par la non dissociation/recombinaison de tous les couples diène/diènophile. D'autres systèmes (tableau 4), affichent des performances de réparation plus élevées ou alors des réactions différentes.

De récents développements mettent en jeu à la fois des réactions de Diels Alder dans une matrice polyuréthane et des phénomènes de mémoire de formes permettant d'obtenir des réparations proches de 80%[54,55]. La propriété mémoire de forme permet d'exercer une pression sur la zone de fracture afin d'optimiser son recollement.

Tableau 4 : Différents systèmes basés sur la réaction de Diels Alder.

Diène	**Diènophile**	**Module à température ambiante**	**% réparation en traction (allongement à la rupture)**
furane[53]	maléimide	3 GPa (compression)	50
furane[56]	maléimide	3.4 GPa (compression)	75
furane[57]	maléimide	0.9GPa-2.5GPa (module d'Young)	65-96%
furfuryl[58]	maléimide	30 MPa (module d'Young)	50%

Les polymères réticulés via les réactions de Diels Alder (Tableau 4) permettent la création de systèmes réparables, cependant, l'optimisation des propriétés mécaniques après réparation est toujours un défi car la dynamique dans un thermodurcissable est limité et ne permet donc pas a priori un réarrangement facile des liaisons complémentaires.

Le concept de la réparation via la réaction de Diels Alder a été décrite dans le paragraphe précédent en ce qui concerne les matériaux avec une Tg>RT. Il apparait clairement que ce concept peut être facilement étendu aux matériaux avec une Tg<RT. Lehn et al[59] ont développé un matériau où la matrice est du polyéthylène réticulé par des groupements permettant la réaction de Diels Alder entre un biscyanofumarate (dièNophile) et un fulvène (diène). Cette réaction présente l'avantage de se dérouler à température ambiante. Ainsi, lorsqu'une fissure apparait dans le matériau, la liaison entre le diène et le dièNophile est rompue par l'action de la force mécanique puis la recombinaison a lieu sans aucun stimulus car la réaction de Diels Alder a lieu à température ambiante. Un matériau coupé en deux puis recollé n'est plus séparable au bout d'une dizaine de seconde. Un autre exemple se retrouve dans le travail de Yoshie and al[60], où le polymère est un poly(adipate d'éthylène) réticulé par la réaction d'un maléimide avec un furane. Le matériau obtenu est un élastomère qui peut être réparé via un passage par l'état fondu. La réparation d'un matériau coupé sans modifier la forme reste donc impossible par contre le recyclage est possible. Le passage par l'état fondu ne permet pas de conserver la forme du matériau. Le matériau est réticulé mais peut être en revanche recyclé en s'affranchissant de la réticulation.

II.1.2.2 Réactions click

La chimie click permet également de concevoir un matériau réparable, comme dans le cas de la réaction de Diels Alder présentée au paragraphe précèdent. En effet, les réactions de chimie click peuvent dans certains cas être réversibles (Figure 25). C'est le cas de la réaction de la triazolinedione (TAD) avec l'indole. La réaction est immédiate et peut être réversible par chauffage à 120°C. Du Prez et al[61] ont mis à profit cette propriété du couple TAD/indole. Le matériau conçu est un copolymère poly(MMA-co MAindole), (le MA indole est un indole fonctionnalisé par un acrylate pour être copolymérisable avec le MMA ou méthacrylate deméthyle) réticulé par un diTAD. Le matériau est formé par réaction click à température ambiante. Le matériau est coupé en petits morceaux et remoulé avec succès à 120°C.

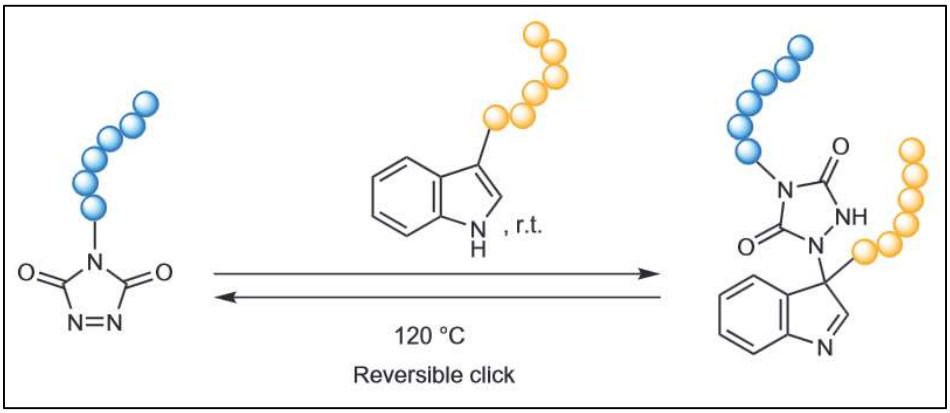


Figure 25 : Schéma de la réaction click/click reversible[61], réaction du triazolinedione substitué avec un indole substitué.

La réaction click est également possible pour des matériaux dont la matrice présente une Tg<RT. Du Prez et al[61] ont développé un matériau dans lequel des chaînes de polyuréthane, liées à des blocs poly(oxyde de propylène) présentant donc une faible Tg, sont réticulés par le couple TAD/indole. La Figure 26 illustre la capacité de recyclage d'un tel matériau. En effet, des morceaux sont mis dans un moule puis après traitement thermique à 120°C un monolithe est obtenu.

Figure 26 : Expérience de recyclage d'un matériau PU basé sur la réversibilité de la chimie click[61].

II.1.2.3 Réorganisation du réseau par transestérification

Dans les deux exemples précédents, la réparation est rendue possible par une dé-réticulation totale ou partielle du matériau permettant la réorganisation du réseau après endommagement. Une approche alternative consiste à concevoir un réseau pouvant se réorganiser en conservant à tout instant un nombre de points de réticulation constant

permettant d'éviter une chute drastique de la viscosité lors de la dé-réticulation. Le matériau ne s'écoule jamais.

Leibler and al[62] ont conçu un matériau à base époxy possédant de telles propriétés. En effet, le réseau peut se réorganiser par des réactions de transestérification entre des esters substitués en β par des groupements hydroxyle. La réaction coupe une chaîne tout en en créant une nouvelle, il y a donc conservation du nombre de points de réticulation. Le matériau étant basé sur la chimie des époxy, selon la formulation, il est possible d'obtenir des matériaux avec une large plage de module, d'un comportement proche de celui d'un élastomère à celui d'un thermodurcissable.

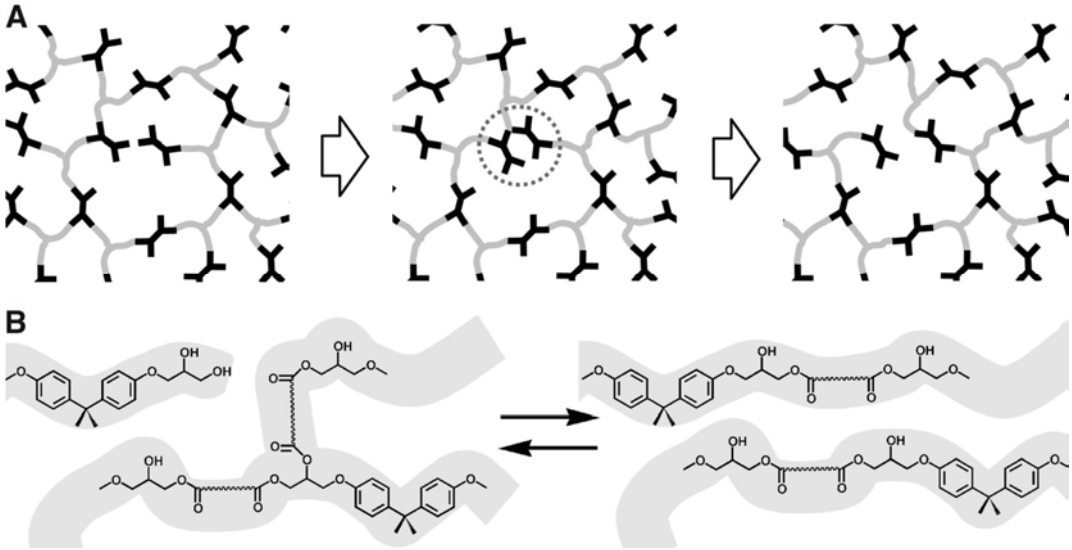


Figure 27 : Schéma du matériau epoxy par Leibler and al[62].

Ce matériau, lorsqu'il est chauffé tout en lui appliquant une contrainte, peut être remis en forme dans une forme imposée (Figure 27). Ce comportement mime celui du verre, c'est pourquoi ses concepteurs lui ont donné le nom de « vitrimère ». Le nombre constant de points de réticulation lui permet de ne pas s'écouler même lorsqu'il est chauffé. Enfin même s'il peut posséder les propriétés mécaniques d'un thermodurcissable, le matériau peut être remoulé par injection comme un thermoplastique. Le matériau recyclé possède alors les mêmes propriétés mécaniques (module de traction, allongement à la rupture et contrainte à la rupture) que le matériau initial.

II.2 Liaisons Supramoléculaires

Une stratégie efficace pour créer des matériaux réparables est d'introduire des points de réticulation inter-chaînes qui peuvent se dissocier puis se réassocier de manière différente de l'état initial. Le concept est le même que pour les matériaux réparables à liaisons covalentes mais les forces de liaisons mises en jeu varient. Les différentes associations supramoléculaires sont des candidats potentiels pour la création de tels systèmes. Il existe ainsi en théorie une gamme très large de possibilité de liaisons supramoléculaires en raisonnant en force de liaisons accessibles, des interactions de van der Waals aux interactions ioniques (Figure 28). La figure ci-dessous représente les différents types de liaisons supramoléculaires ayant démontrés leur efficacité pour la conception de matériaux réparables. L'énergie d'activation de dissociation des motifs supramoléculaires a été mesurée pour plusieurs systèmes. Elle est de l'ordre de 40-60 kJ/mol pour certaines liaisons H[63],[64,65] et comprise entre 45 et 150 kJ/mol pour des liaisons métal/ligands[66]. Ces valeurs sont bien plus faibles que les énergies de dissociation des liaisons covalentes, typiquement de l'ordre de 350 kJ/mol pour la liaison C-C.

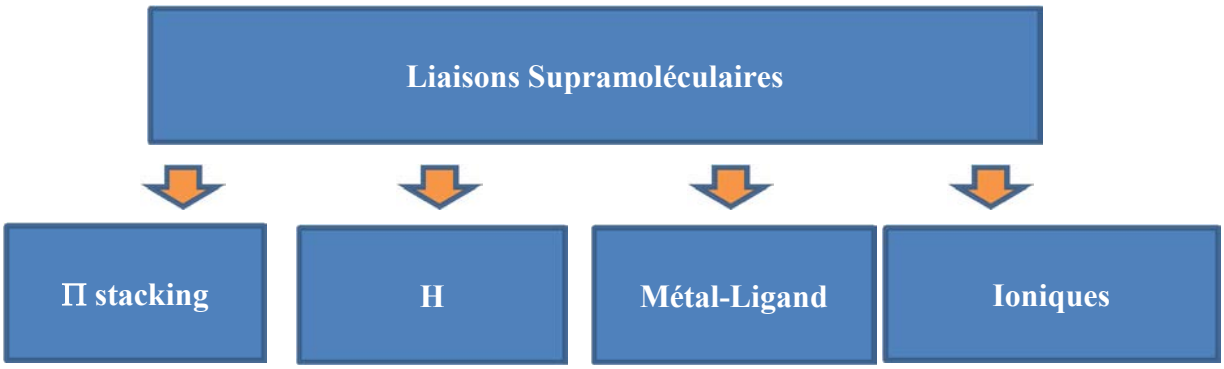


Figure 28 : Liaisons Supramoléculaires permettant la réticulation réversible d'un matériau réparable

La Figure 29 illustre le concept de la réparation dans le cas d'un matériau supramoléculaire. Ce mécanisme peut être décrit en trois étapes. Tout d'abord avant l'impact ou l'endommagement, les liaisons inter-chaînes sont assurées par des motifs supramoléculaires complémentaires (ce sont les stickers) puis lors de l'endommagement, il y a dissociation des motifs complémentaires qui a priori sont plus facilement rompus que les liaisons covalentes. Enfin, une fois le matériau remis en contact, il y a un double phénomène de dynamique des chaînes et de réassociation des motifs supramoléculaires qui permet au matériau de retrouver ses propriétés. Les deux facteurs importants sont donc la possibilité de

dissociation/réassociation qui permet de reformer des points de réticulation et la possibilité accordée aux chaînes à posséder une dynamique suffisante pour permettre de combler les fissures causées par l'endommagement.

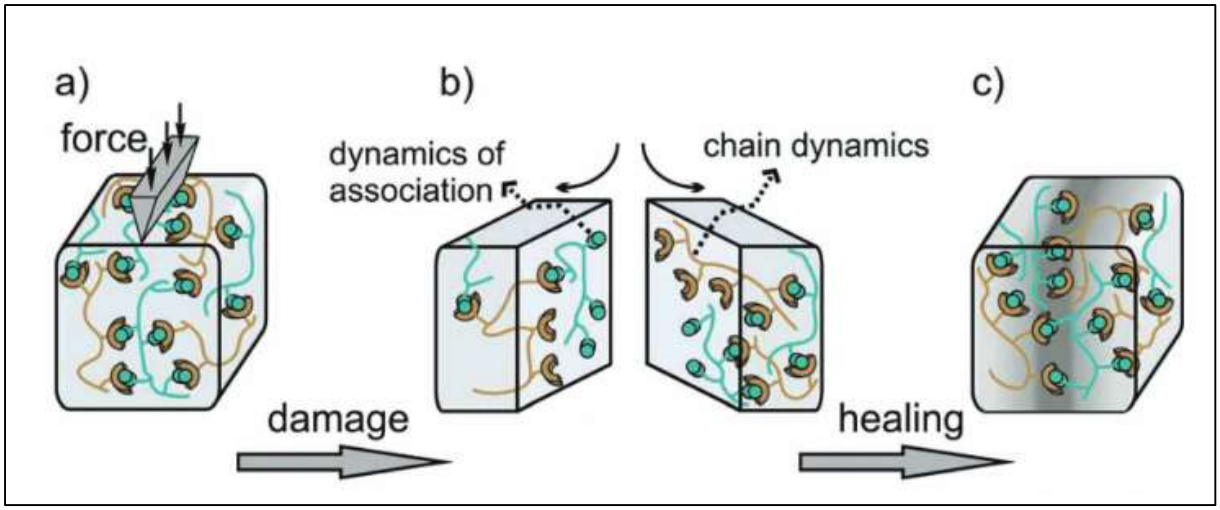


Figure 29 : concept de la réparation dans le cas d'un matériau supramoléculaire[7].

II.2.1 Π Stacking

L'utilisation de liaison de van der Waals comme les interactions par π stacking permettent de concevoir un matériau réparable. En effet, il a été montré que le π-stacking peut forcer les molécules à adopter certaines configurations[67]. Burattini and al[68,69] ont développé des matériaux basés sur la réticulation de chaînes polymères via ces interactions par π stacking. Le matériau est basé sur l'association d'un polybutadiène terminé par un pyrène à chacune de ses extrémités avec un poly(bis diimide) (Figure 30). Le pyrène étant riche en électrons et le bis diimide pauvre en électrons. Un édifice supramoléculaire se forme. Le matériau est un élastomère, une dynamique de redistribution des chaînes est donc possible. Le matériau devient réparable en le chauffant à 100°C pendant quelques heures, il récupère 100% de ses propriétés mécanique en traction (contrainte et allongement à la rupture).

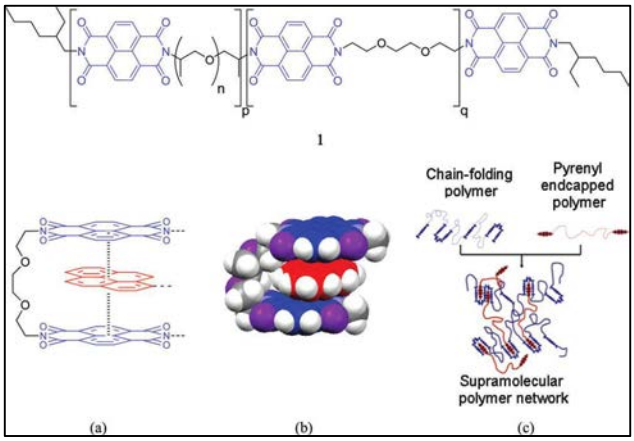


Figure 30 :a) disposition des groupements, b) modèle électronique de l'interaction et c) vision schématique du matériau[68].

Afin d'augmenter le module d'Young du matériau, un système[70] reposant sur les mêmes interactions a été développé avec l'incorporation de nano cristaux de cellulose. Cela conduit à une augmentation du module d'Young du système tout en conservant les possibilités de réparation. Une autre stratégie pour augmenter le module d'Young repose sur l'utilisation de nanoparticules d'or fonctionnalisé par des groupements pyrènes qui viennent s'associer avec des chaînes contenant des groupements dimiide[71]. Cet exemple est intéressant car il démontre l'intérêt d'utiliser des nanoparticules pour d'introduire l'un des motifs responsables du caractère réparable du matériau.

II.2.2 Liaison Hydrogène

II.2.2.1 Matrice polymère simple

La liaison hydrogène a beaucoup été utilisée ces dernières années pour concevoir des matériaux supramoléculaires et en particulier dans le cas de matériaux réparables. Les chaînes de polymères contiennent des groupements portant des molécules qui peuvent établir des liaisons H entre les chaînes ce qui permet d'obtenir des matériaux réticulés. Un même motif peut être à la fois donneur et accepteur de liaisons H de même que deux motifs complémentaires peuvent permettre l'établissement de liaisons H dans le matériau. L'échange entre deux groupements est possible ce qui en fait des matériaux réparables.

Les premiers matériaux ayant de telles propriétés ont été synthétisés par l'équipe de Leibler[72] . Ces matériaux sont des oligomères à base d'acide gras modifiés à leurs extrémités par des groupements pouvant établir des liaisons H: de type amidoéthylimidazolidone,

di(amidoéthyl)urée, et diamidotéthyltriurée (Figure 31). Ces groupements complémentaires assurent la tenue mécanique de l'édifice supramoléculaire qui se comporte comme un élastomère. Le critère de mobilité des chaînes est rempli.

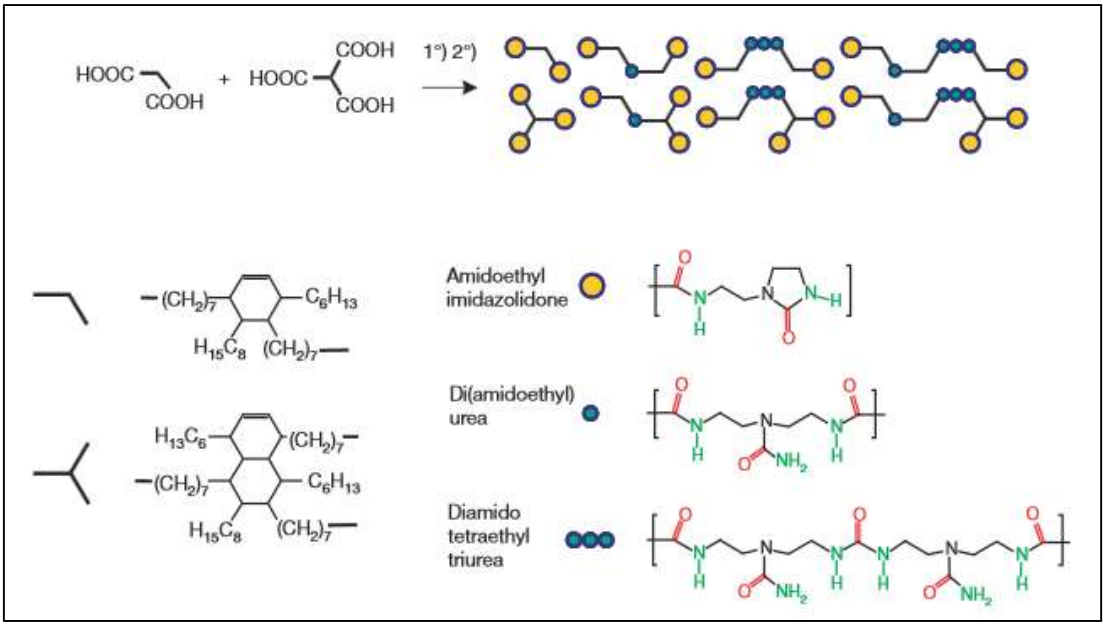


Figure 31 : Schéma du matériau réparable basé sur des liaisons H[72].

Lorsque le matériau est coupé en deux puis que les deux parties découpées sont remises en contact, il y a réparation du système à 20°C sans aucun stimulus, la durée pour atteindre une réparation optimale est de 3h. Ce processus peut être accéléré par chauffage car la température favorise l'association-dissociation des stickers. Néanmoins, lorsque les deux pièces sont remises en contact après plusieurs heures de séparation, la réparation est moins efficace, en accord avec un réarrangement des stickers. En effet, les groupements dissociés par l'endommagement se réarrangent au sein de chaque pièce du matériau et ne sont plus disponibles en surface des zones endommagées.

Un autre exemple illustrant l'utilisation des liaisons H pour la conception de matériaux réparables a été développé par Meijer and al[64]. Le système est basé sur l'utilisation de la 2 ureido-4-pyrimidone (UPy) qui peut s'associer avec elle-même et former un dimère à 4 liaisons H, ou quadruple liaison H (Figure 32). Cette molécule peut être à l'extrémité des chaînes macromoléculaires pour former un matériau supramoléculaire.

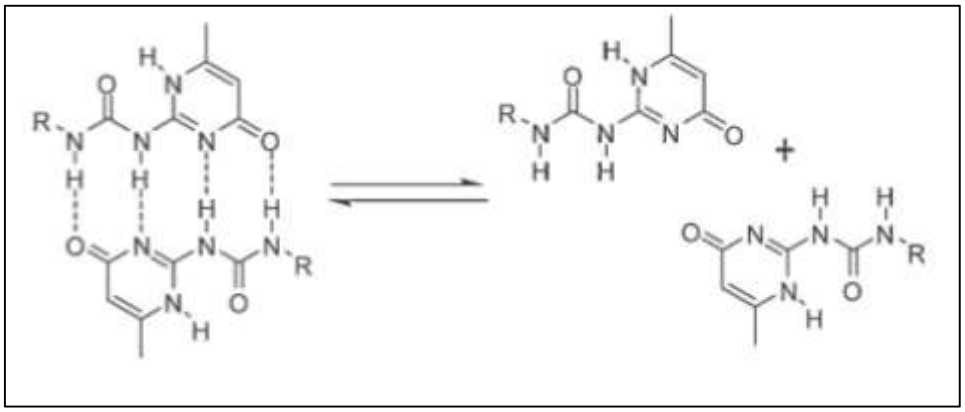


Figure 32 : Réaction d'association/dissociation de la 2-ureido-4-pyrimidone avec elle-même[64].

Dans le cas où le polymère est un poly(éthyène-co-butylène) qui possède un groupement UPy à chaque extrémité, le matériau obtenu se comporte comme un élastomère. Les groupements UPy jouent le rôle de réticulant physique. Le mécanisme de la réticulation est certainement dû à la présence de petit cluster d'UPy et à la rapidité de l'échange vis-à-vis de la diffusion des chaînes. Ce matériau est donc un élastomère qui peut repasser par l'état fondu lorsqu'il est chauffé car une augmentation de température permet de diminuer l'association de la quadruple liaison H.

Ainsi l'utilisation de liaisons H permet de concevoir un élastomère qui peut être recyclé à l'infini ce que ne permettent pas les élastomères classiques. Des dérivés de ce polymère sont commercialisés sous le nom de Suprapolix® [73].

Tous les systèmes comportant des liaisons hydrogène ne permettent pas de créer un matériau réparable. Ainsi, dans le cas de chaînes de poly(oxyde de propylène) téléchélique où les deux extrémités sont de la thymine (Figure 33)[74,75], il y a une séparation de phase entre le polymère et les extrémités qui forment un domaine cristallin. Le matériau obtenu est donc solide alors qu'il aurait dû être un liquide visqueux. La mobilité des points de réticulation est alors réduite et le matériau ne peut plus être réparable. Il peut cependant être recyclable comme dans le travail de Meijer[64] présenté au paragraphe précédent.

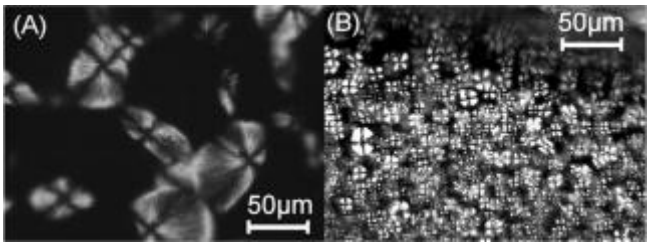


Figure 33 : Sphérolites de thymine observées au microscope optique à lumière polarisée pour une longueur de chaîne de A) 460g/mol et B) 2200g/mol [74]

II.2.2.2 Cas de copolymères

Les matériaux présentés dans le paragraphe précédent présentent des modules élastiques relativement bas, typiquement de l'ordre de 0.1-1MPa à température ambiante. Le module est faible de par les exigences imposées par le phénomène de réparation. En effet, il faut que la dynamique au sein du matériau soit possible afin de réorganiser le réseau en cas d'endommagement. Une grande dynamique est souvent liée à un module faible. Augmenter le module de ces matériaux tout en conservant la mobilité est donc une problématique.

Une solution est d'utiliser des élastomères thermoplastiques (TPE). Les TPE sont généralement des copolymères à blocs non miscibles qui présentent une séparation de phase entre un polymère rigide avec une Tg2>RT et un polymère souple avec une Tg1<RT. Le matériau a donc une tenue mécanique à température ambiante et peut être fondu, mis en œuvre et donc recyclé si nécessaire à une température supérieure à Tg2. Selon la proportion de blocs de Tg1 et de Tg2 dans la chaîne, le matériau peut adopter plusieurs morphologies ou nanostructurations (Figure 34) et différents comportements mécaniques sont attendus.

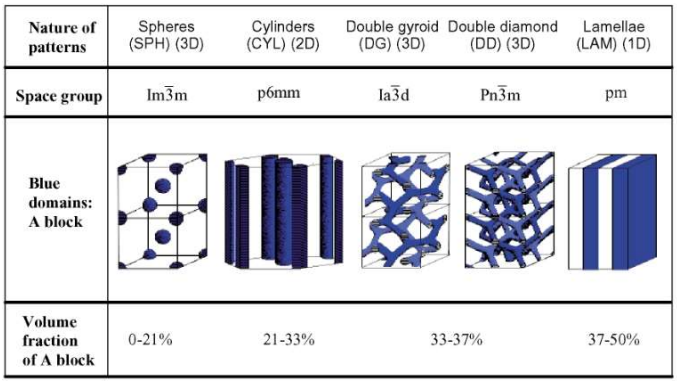


Figure 34 : Différentes morphologies accessibles en fonction de la composition du copolymère dibloc[76]. Pour quel cas ?

L'équipe de Guan[77] a développé un polymère à branche (ou peigne) où la chaîne principale est du polystyrène, les branches sont constituées de poly(acrylate amide). Le système adopte une morphologie sphérique, c'est-à-dire des nodules de polystyrène dans une matrice continue de poly(acrylate amide) (Figure 35). Trois matériaux ont été synthétisés et présentent des modules d'Young compris entre 10 et 35MPa. Les fonctions amides étant dans la phase « molle », la formation d'un réseau de liaisons H permet au matériau d'avoir des propriétés de réparation. En effet, la réparation est efficace à température ambiante. Pour un matériau ayant un module d'Young de 17MPa, au bout de 24h de réparation à 25°C, la récupération de l'allongement à la rupture est de 90% et la courbe contrainte-déformation du matériau intact et réparé sont superposables.

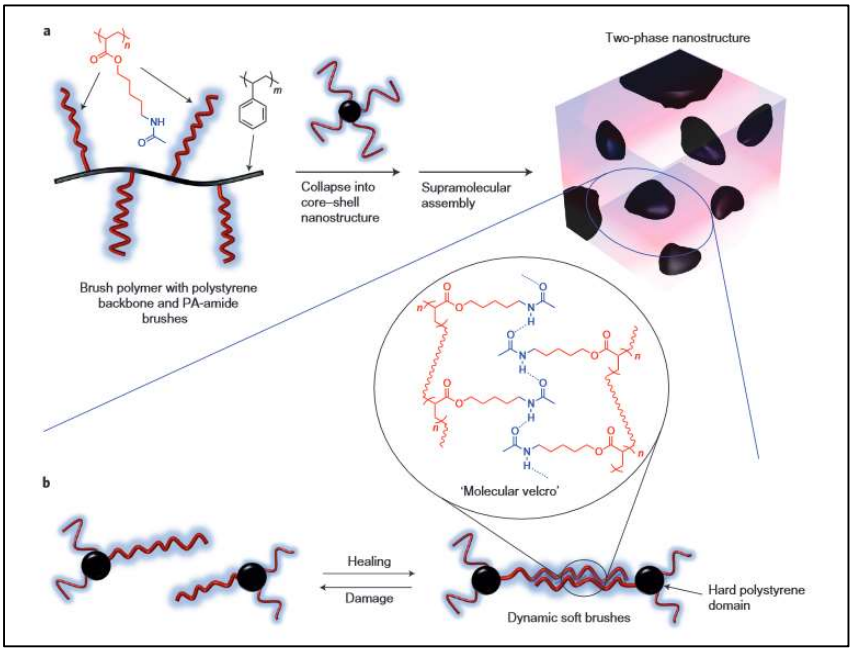


Figure 35 : Schéma de description de matériau TPE réparable :a) structure et morphologie, b) mécanisme de réparation[77].

Un autre travail[65] de la même équipe a mis en évidence la possibilité d'obtenir un matériau TPE réparable à partir d'un copolymère dibloc polystyrène/poly(acrylate de n-butyle). En effet, un groupement UPy est fixé au bout de la chaîne de poly(acrylate de n-butyle) permettant ainsi la formation d'un tribloc par liaisons H, permettant au matériau d'être réparable.

L'introduction de liaisons Hydrogène dans les polymères permet la création de matériaux réparables. Le principal avantage de ces matériaux est d'atteindre la propriété de

réparation le plus souvent sans aucun stimulus, ce qui en fait des matériaux auto-réparants.

Il existe une grande diversité de groupements moléculaires pouvant amener des liaisons hydrogène. Beaucoup d'architectures de matériau reposant sur des liaisons H sont décrites dans la littérature mais toutes n'ont pas été testées dans la cadre de la réparation. De nombreuses perspectives permettant à plusieurs types de matrices de devenir réparables restent donc encore à explorer.

Cependant tout matériau comportant des liaisons H n'est pas systématiquement un matériau réparable. L'incorporation de liaisons H doit permettre au matériau de conserver une dynamique sans quoi la réparation ne sera pas possible.

II.2.3 Liaison Métal/Ligand

II.2.3.1 Complexation métal/ligand

Un autre type de liaison supramoléculaire permettant d'obtenir des matériaux réparables est la liaison métallo-supramoléculaire. Il s'agit d'une liaison entre un centre métallique et ses ligands connectés à une chaîne macromoléculaire. La liaison peut être dissociée par exposition aux UVs afin d'obtenir une réorganisation du matériau et donc sa réparation en cas d'endommagement.

Le domaine des polymères basés sur des liaisons métallo-supramoléculaire est vaste[78,79]. Il existe de nombreux systèmes mettant en jeu différents types de ligands organiques et différents centres métalliques. Certains de ces matériaux ont été développés dans le but d'obtenir des propriétés de réparation. C'est le cas du travail de Burnworth and al[80]. Le matériau est basé sur un poly(ethylène-co-butylène) télechélique terminé par du 2-6 bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine qui va complexer des cations (Fe^{2+} ou $La^{3+)}$ (Figure 36). Le matériau s'obtient sous forme monolithique, la séparation de phase organique-inorganique permet une réticulation physique des chaines macromoléculaires.

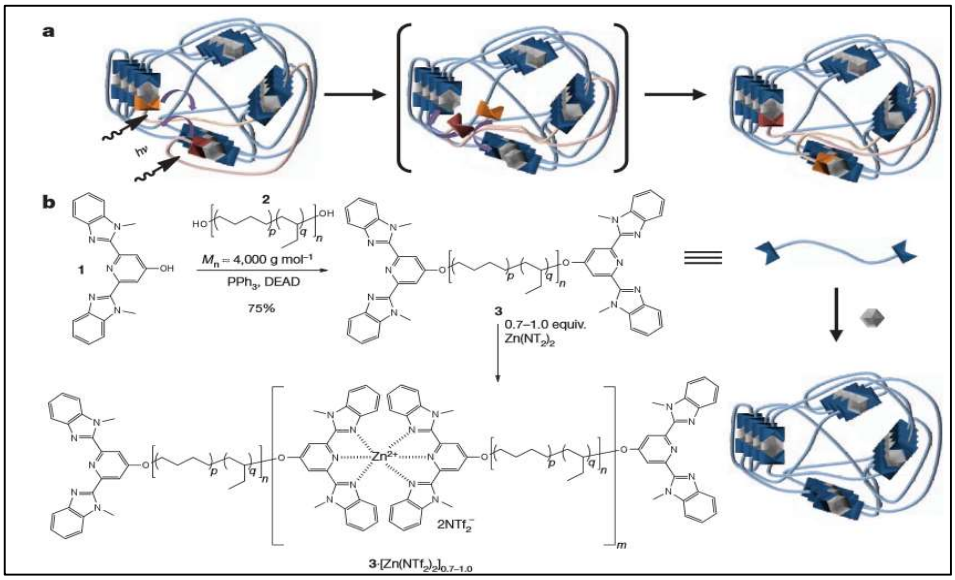


Figure 36 : **a** concept de la réparation et **b** synthèse du macro monomère et du matériau[80].

Lorsqu'il est exposé aux UVs, le matériau présente des propriétés de réparation de fissures. L'exposition aux UVs provoque une forte hausse de la température ce qui entraine une transition ordre-désordre, supprimant la séparation de phase et donnant de la dynamique au matériau permettant la réparation. Il est intéressant de noter que l'étude met en évidence une réparation facilitée avec le La^{3+} par rapport à Fe^{2+}. En effet, ce phénomène était prévisible car il est connu que la liaison ligand-La^{3+} est plus faible et donc plus dynamique que la liaison ligand-Fe^{2+}. Ce système présente de bonnes performances de réparation cependant l'élévation de température provoquée par la forte exposition aux UVs pour atteindre la réparation endommage probablement les chaînes macromoléculaires de façon irréversible et donc contribue à abaisser la durée de vie du matériau.

Un autre exemple [81] est un matériau aux chaînes de poly(éthylène amine) (Tg=-35°C) réticulées par du Cu^{2+}. En effet, lorsque les chaînes et le Cu^{2+} sont mis en présence, il y a immédiatement formation d'un matériau dont la tenue est assurée par la liaison C_2H_5N-Cu. Le matériau est réparable sous exposition UV modéré, avec une élévation de température n'excédant pas 5°C en surface du monolithe, ce qui garantit que la réparation n'endommagera pas drastiquement les chaînes et permet donc d'envisager des réparations multiples. La Figure 37 montre l'évolution d'une fracture avant réparation et après exposition aux UVs ; il apparait clairement que la réparation est efficace.

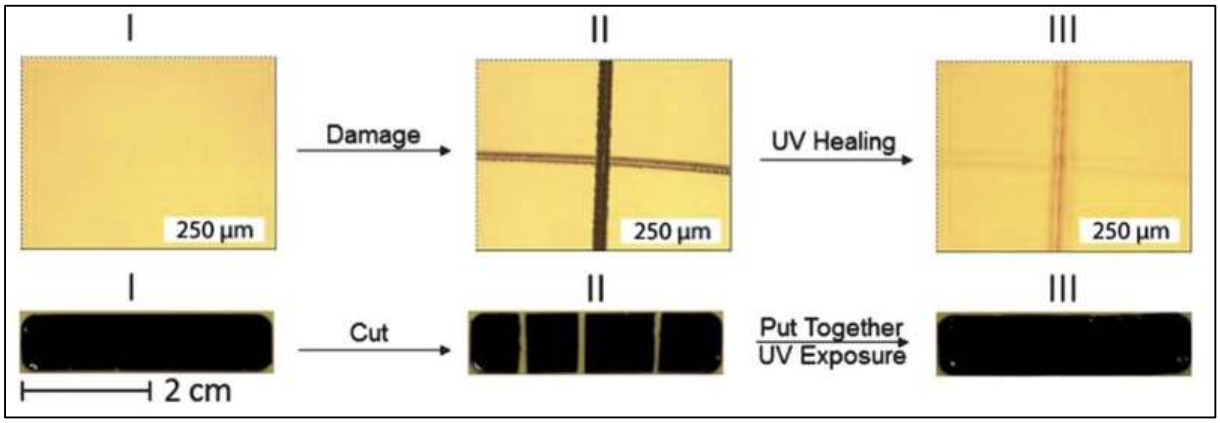


Figure 37 : évolution d'une échantillon avant impact (I), après impact (II) et après exposition aux UVs (III)[81].

Il existe également des matériaux réparables reposant sur une liaison métal/ligand mais ne nécessitant pas de stimulus pour la réparation. En effet, Yang et al[82] ont développé un matériau basé sur l'interaction entre des ligands bipyridine intégrés dans une chaîne macromoléculaire et des centres métalliques Zn^{2+}, Eu^{3+} ou Tb^{3+}. Les centres métalliques permettent la réticulation du matériau et la labilité de l'interaction supramoléculaire rend le matériau réparable. La réparation est parfaitement illustrée sur la figure ci-dessous. Par un effet d'antenne, sous exposition UV, selon le cation étudié la couleur du matériau est différente. Les auteurs prouvent ainsi de manière visuelle que deux matériaux réticulés par différents cations peuvent se réparer. Dans la partie i) de la Figure 38, il est clair que la rupture n'a pas lieu à l'interface donc que la réparation entre deux blocs est efficace.

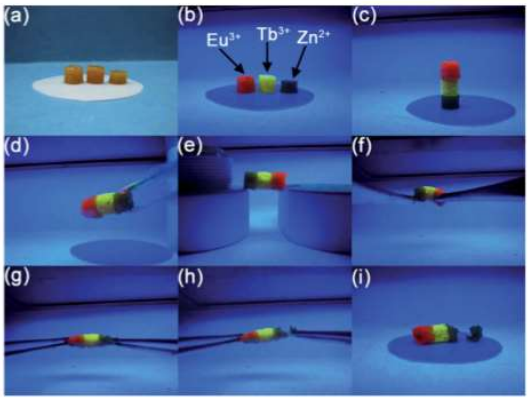


Figure 38 : Différentes étapes de la réparation du matériau de Yang et al[82]

Un autre matériau[83] basé sur des chaînes de polyacrylate avec des groupements pendants de type terpyridine réticulés par des ions Fe^{2+} met en évidence qu'il y a formation de

clusters ioniques (des agrégats de cations) qui seront un des moteurs de la réparation. De plus, l'étude met en évidence que la matrice polymère joue un rôle dans la réparation. En effet, pour une matrice PMMA (Tg=74°C), la réparation n'est pas efficace alors qu'avec des matrices poly(méthacrylate de n-butyle), Tg=-2°C, ou poly(méthacrylate de lauryle), Tg=-65°C, la réparation est efficace.

Bose et al[66], ont mis en évidence la possibilité d'obtenir des matériaux réparables en utilisant des ionomères basés sur l'interaction groupements complexants/cations : COO^-/Zn^{2+}, Co^{2+} ou Na^+.

Ainsi, le développement de matériaux aux propriétés mécaniques supérieures notamment en termes de module élastique est un défi car la nature dynamique des chaînes macromoléculaires est primordiale pour la réparation.

Une solution est apportée par Coulibaly et al[84]. Le matériau conçu est le même que celui de Burnworth[80] présenté au début du paragraphe à la différence qu'il y a dans le milieu des nanocristaux de cellulose (Figure 39). Les groupements OH en surface de ces cristaux peuvent servir de ligands aux ions Zn^{2+}. Le matériau est donc constitué de nanocristaux reliés par des chaînes polymères, et toutes les connections sont assurées par des liaisons métal/ligand. La présence de la cellulose permet d'obtenir un module de conservation de l'ordre de 60 MPa. La réparation mesurée par essais de traction est quasi-complète (contrainte et allongement à la rupture).

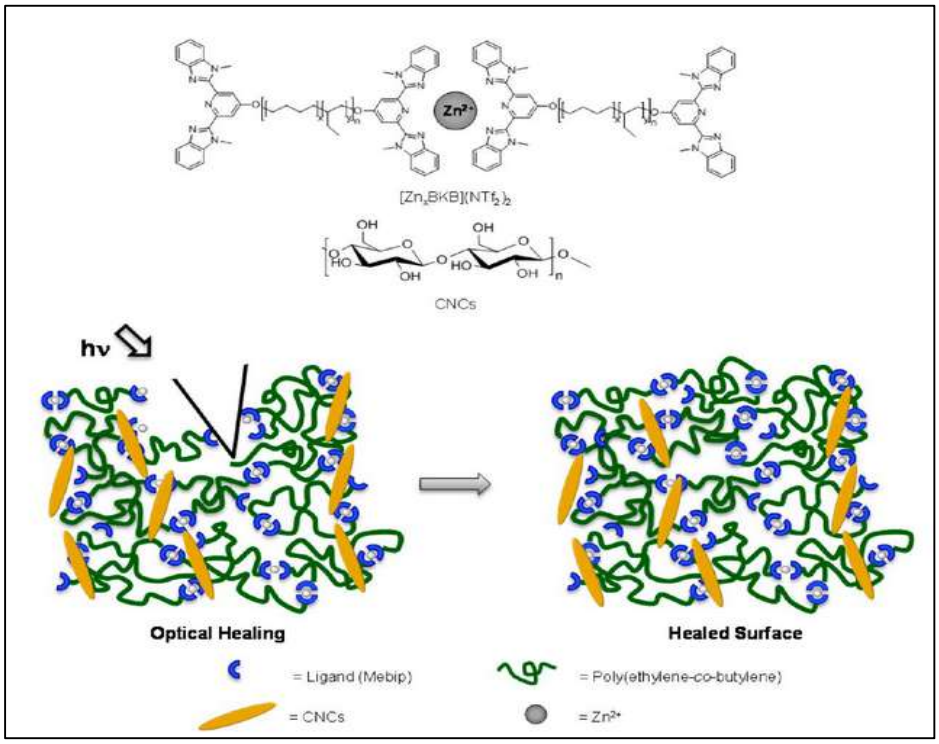


Figure 39 : Schéma de réparation du matériau avec cellulose[84].

Compte tenu du grand nombre de couples métal/ligand envisageables (Tableau 5) et la gamme de forces de liaison accessibles, les métallo-polymères sont de bons candidats pour la conception de matériaux réparables. Le processus de réparation se fait grâce à une simple exposition aux UVs. L'inconvénient de ces systèmes est la nécessité d'un stimulus pour déclencher la réparation et l'insertion des groupements complexants dans une matrice avec une grande dynamique.

Tableau 5 : différents matériaux réparables basés sur l'utilisation de liaisons métal/ligand.

Matrice	**Ligand**	**Metal**	**Stimulus**
Poly(éthylène-co butylène)[80]	benzimidazolylpyridine	Zn^{2+}/La^{3+}	UV
Poly(éthylène amine)[81]	C2H5N	Cu^{2+}	UV
Poly(butyl/lauryl méthacrylate)[83]	terpyridine	Fe^{2+}	UV
Poly(éhylène-cobutylène) +cellulose[84]	benzimidazolylpyridine	Zn^{2+}	UV
Polytétrahydrofurane[82]	Bipyridine	Zn^{2+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}	aucun
Poly(Acrylate de n-butyle)	COO^-	Zn^{2+}; Co^{2+}, Na^+	Température

II.2.3.2 Thiol-Nanoparticules

Les thiols ont la particularité de pouvoir créer une liaison avec certains métaux comme l'or ou l'argent. Cette liaison à également la possibilité d'être échangée, ces systèmes possèdent donc une interface dynamique propice à la création d'un matériau réparable.

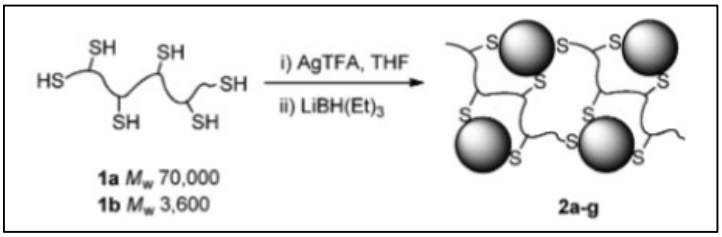


Figure 40 : Synthèse du matériau thiol-nanoparticules d'argent[85].

Odriozola et al [85] ont mis à profit ces propriétés en réticulant des chaînes siliconées, possédant des groupement pendants SH, par des nanoparticules d'argent de taille nanométrique (Figure 40). Le matériau ainsi obtenu est effectivement réticulé et possède des propriétés de réparation à température ambiante. La Figure 41 illustre parfaitement ce comportement, un échantillon est découpé en morceaux et lorsque ceux-ci sont remis en contact sous pression, ils se réassemblent pour former un monolithe.

Il s'agit d'un des rares matériaux hybrides où la réparation est introduite grâce à une interaction à la surface d'une nanoparticule.

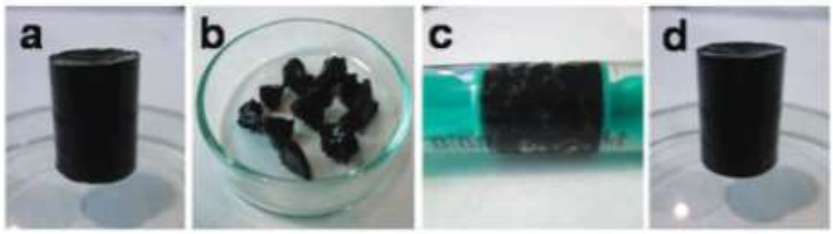


Figure 41 : a) matériau intact, b) matériau découpé c) matériau en cours de réparation d) matériau réparé.

L'interaction thiol nanoparticules est la dernière-née des composés soufrés. En effet, la chimie du soufre permet de créer des matériaux réparables de trois façons : par l'interaction particule/thiol, par métathèse et par génération de radicaux (cf II.1.1.1 et II.1.1.2). Les agents de réparation ne sont pas nécessairement les points de réticulation mais

pour que la réparation soit la plus efficace possible, il faut que chaque chaîne entre deux points de réticulation contienne un agent de réparation.

II.2.4 Liaison Ionique

Les liaisons ioniques permettent également de créer des matériaux réparables. Aboudzadeh et al[86,87] ont développé de tels matériaux basés sur des interactions ioniques entre des di- ou tri-amines chargés positivement et des di- ou tri-acide carboxylique chargés négativement. Les matériaux obtenus présentent deux transitions avec l'augmentation de température, tout d'abord une transition vitreuse, dont les valeurs sont comprises entre -29 et 10°C puis une transition de l'état réseau à l'état liquide dont les valeurs sont comprises entre -10 et 51.5°C.

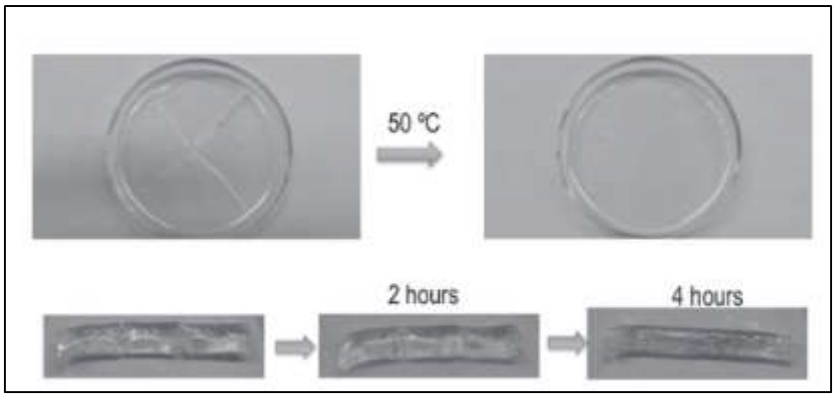


Figure 42 : Expérience de réparation d'un réseau ionique.[86]

La Figure 42 illustre la capacité de ces matériaux à se réparer, un film rayé puis mis à 50°C comble ses fissures et un cylindre coupé en deux puis recollé et traité à 25°C pendant 4h est réparé. La réparation semble dans les deux cas effective.

La même équipe[88] a également développé un réseau ionique basé sur l'utilisation de sulfone amide en tant qu'anions et de di-imidazolium en tant que cation (Figure 43). L'avantage de ces molécules est une tenue thermique améliorée autour des 100°C.

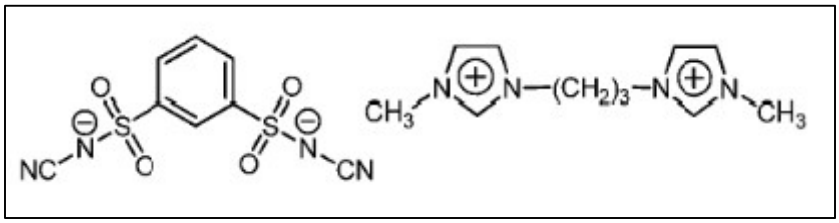


Figure 43 : Exemple de couple sulfonamide/imidazolium utilisé pour créer un réseau ionique[88].

Ces exemples valident le concept de créer des matériaux réparables en utilisant des liaisons ioniques. Compte tenu du grand nombre de systèmes ioniques, il est raisonnable de penser que de nouveaux matériaux réparables basés sur cette interaction seront développés dans les années à venir.

L'incorporation de liaisons supramoléculaires dans les polymères permet de concevoir des matériaux réparables performants. Il y une grande diversité de systèmes envisageables grâce au différents types de liaisons supramoléculaires disponibles. Les paramètres clés sont la bonne dispersion des liaisons supramoléculaires au sein des chaînes et une matrice permettant la mobilité et la redistribution de ces liaisons.

Ces matériaux présentent souvent un passage de l'état viscoélastique à l'état visqueux au-delà d'une certaine température qui correspond à la dissociation des motifs supramoléculaires complémentaires.

L'obtention d'un matériau réparable basé sur le supramoléculaire est plus complexe lorsque les modules mécaniques voulus sont plus haut que ceux des élastomères. Le renfort par des charges bien choisies ou l'utilisation de copolymères permet dans certains cas de contourner ce problème. Cependant, il semble difficilement envisageable d'obtenir des matériaux à module autour du GPa basés sur ces liaisons.

Conclusion

Il existe une grande diversité de systèmes polymères réparables. Les grands concepts de ces systèmes ont été décrits dans ce chapitre. Il faut distinguer deux grands types de matériaux polymères réparables: les matériaux à réparation irréversible et les matériaux à réparation réversible.

Les matériaux extrinsèques basés sur des microcapsules ou des réseaux vascularisés permettent d'obtenir des matériaux réparables de différents types. L'avantage certain de ces matériaux est de permettre une réparation immédiate et sans stimulus. Cependant, il nécessite une modification profonde de la structure du matériau et donc souvent des modifications des propriétés notamment mécaniques. De plus la réparation ne peut être qu'un phénomène unique car une fois les agents de réparation consommés, ils ne sont pas régénérés.

Les matériaux à réparation réversible permettent en théorie une réparation illimitée et s'avèrent de fait plus prometteurs concernant l'allongement de la durée de vie du matériau. Une grande diversité de matrices peut être envisagée : de l'élastomère au thermodurcissable en passant par le thermoplastique. Ici, encore deux grandes catégories peuvent être identifiées :

- Les systèmes basés sur des liaisons covalentes ont l'avantage de pouvoir être appliqués à des matrices aux propriétés mécaniques plus étendues mais nécessitent un stimulus pour déclencher la réparation.
- Les systèmes basés sur des liaisons supramoléculaires ne nécessitent pas en principe de stimulus et se réparent en continu. Il est cependant difficile d'obtenir des matériaux rigides avec de telles liaisons car la dynamique est bloquée pour des matrices vitreuses. Il existe toutefois certaines possibilités pour contourner ce problème en créant des matériaux multiphasés où l'agent de réparation se trouve dans la phase mobile ou bien en incorporant judicieusement des charges permettant d'augmenter les propriétés mécaniques des matériaux.

L'avenir des matériaux basés sur les liaisons supramoléculaires est certainement à chercher du côté des hydrogels[89] où plusieurs autres types de liaisons ont permis la création d'hydrogels réparables. Des systèmes basés sur les complexes d'inclusions[90] (cyclodextrine cucurbit [n] uryle…) ou bien les interactions ioniques vont certainement permettre la création de nouveaux systèmes réparables.

Certains matériaux ont en plus de leurs propriétés d'autoréparation, la capacité d'être thermoformés sans s'écouler. C'est le cas des vitrimères[62], de matériaux polyuréthane[23,68] et caoutchouc[69] où la réticulation est assurée par des ponts disulfures, ou certaines polyoléfines réticulés[47]. Le travail présenté dans ce manuscrit décrit l'utilisation d'une nanobrique hybride ionique afin de concevoir un tel matériau, avec une matrice élastomère puis une matrice multiphasée.

Chapitre 2: Elastomère réticulé par la nanobrique inorganique $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2$

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire la synthèse et d'étudier les propriétés d'un nouveau matériau auto-réparable et thermoformable. Parmi les différentes stratégies étudiées dans la littérature, la voie retenue est l'élaboration d'un matériau réparable de façon réversible, pouvant théoriquement se réparer une infinité de fois. Le matériau est un matériau hybride car son élément de base est une nanobrique hybride, organostannique, qui est incorporée dans une matrice polymère. La nanobrique a la particularité d'avoir un double rôle au sein du matériau. Tout d'abord, elle permet la réticulation des chaînes macromoléculaires et donc la cohésion mécanique du système sur toute la gamme de température d'utilisation. Le cœur organostannique, un macrocation, et ses ligands organiques, compensateurs de charge sont reliés par une interaction ionique. Cette interaction ionique est mise à profit pour son caractère dynamique et réversible. Cette propriété confère ainsi à la nanobrique son second rôle: introduire de la dynamique au sein du matériau pour permettre une réorganisation du réseau par une redistribution de liaisons en cas d'endommagement mécanique. La dynamique permet au matériau d'être auto-réparant et d'être thermoformable.

Le matériau a été caractérisé à l'échelle moléculaire à l'aide de la RMN du proton et de l'étain 119, ainsi que mécaniquement, notamment par des expériences en traction et rhéologie, permettant de déterminer les propriétés macroscopiques du matériau.

I Synthèse et caractérisation de la nanobrique inorganique : l'oxo-cluster d'étain $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6](AMPS)_2$

Parmi les différents oxo-clusters d'étain, et plus particulièrement les mono-organo-oxo-clusters d'étain, $[(RSn)_nO_x(OH)_yCl_z]$, décrits dans la littérature[92], notre choix s'est porté sur l'oxo-cluster d'étain le plus référencé de formule $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$.

Ce cluster est décrit dès 1989 par Puff[93] puis par Dakternieks en 1994[94]. Avec respectivement des groupements i-propyles $[(^iPrSn)_{12}O_{14}(OH)_6]Cl_2$ et n-butyles $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]Cl_2$, et largement étudiés par F. Ribot au LCMCP.

I.1 Structure des clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$

Le macrocation $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}$ se caractérise par un cœur oxo-métallique constitué de 12 atomes d'étain (Figure 44a), 6 atomes en coordinence 5 (pyramide à base carrée CSnO4) localisés à l'équateur d'une cage quasi-sphérique, et six autres en coordinence 6 (octaèdre distordu $CSnO_5$) sous forme de deux trimères de part et d'autre de l'équateur, les atomes d'étain sont liés par des ponts μ_3-O et par des ponts μ_2-OH. Chaque atome d'étain porte un groupement n-butyle, liés par liaisons covalentes Sn-C au cœur oxo-métallique. Pour compenser les charges, les anions localisés à l'extrémité du macrocation interagissent également par liaisons H avec les ligands μ_2-OH. Le cluster a une forme ellipsoïdale de dimension environ 4 nm * 2 nm[95] (Figure 44b). Les structures des oxo clusters ont été obtenues par résolution de structure par diffraction des rayons X sur monocristaux

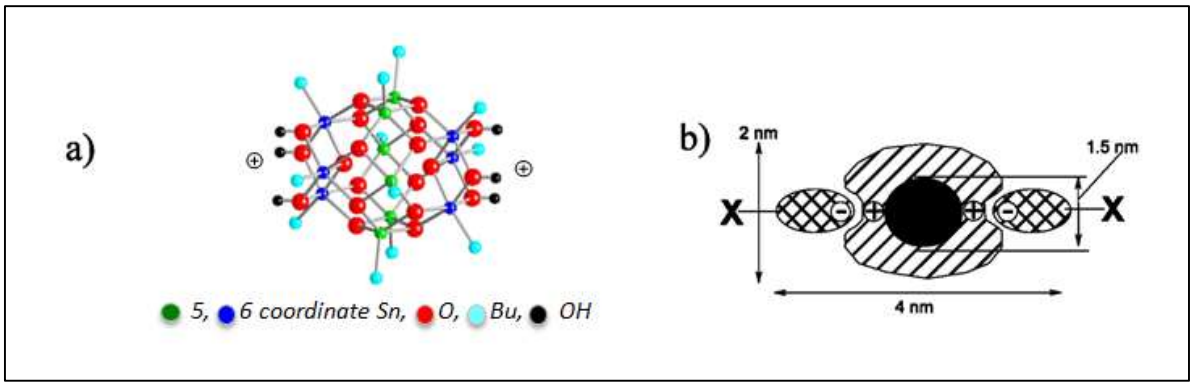


Figure 44: a) Structure du macrocation b) Représentation schématique du cluster. X schématise la versatilité de sa fonctionnalisation.[95]

En complément des données obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux, et par la bonne stabilité de l'oxo-cluster en solution, ce dernier présente une signature en RMN ^{119}Sn spécifique (Figure 45).[96]

Le spectre RMN ^{119}Sn-{^{1}H} de l'oxo-cluster $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ met clairement en évidence la présence des deux types de coordinences pour les atomes d'étain. Le signal vers -282 ppm correspond aux atomes d'étain pentacoordinés et celui vers -460 ppm aux atomes d'étain hexacoordinés. Les déplacements chimiques des deux coordinences sont peu affectés par la nature des anions, car ces derniers ne sont pas en contact direct avec des atomes d'étain, ou par le solvant. Le site de coordinence 5 varie seulement sur 2-3 ppm alors que le site en coordinence 6, qui constitue les pôles avec lesquels interagissent les anions, varie de 447 à 473 ppm[92].

La signature RMN ^{119}Sn de cette oxo-cluster comprend également plusieurs paires de satellites de couplage qui peuvent être associées aux différentes connexions entre sites ainsi qu'aux différents isotopes de l'étain (principalement le ^{119}Sn et le ^{117}Sn, qui représentent, respectivement, 8.6 et 7.6 % d'abondance naturelle). Le plus grand couplage (~400 Hz) correspond à la liaison par simple pont oxo entre un étain en coordinence 6 et un étain en coordinence 5. Le plus faible (~40Hz), qui donne juste lieu à un épaulement au pied de la résonance principale, correspond à la connexion par double pont oxo entre deux atomes d'étain de coordinence différente. Ces deux couplages inter-sites (*i.e.* entre sites non-équivalents) font intervenir les isotopes ^{119}Sn et ^{117}Sn, dont les facteurs gyromagnétiques ne diffèrent que de ~4%, ce qui explique l'éclatement observé sur la raie extérieure du plus grand couplage. Chaque site présente également un couplage intra-site (*i.e.* entre atomes d'étain équivalents) qui est visualisé grâce à l'isotope ^{117}Sn. Ces couplages, de valeur intermédiaire, correspondent à la connexion par double pont oxo entre deux sites de coordinence 5 (~160 Hz) et à la connexion par double pont oxo-hydroxo entre deux sites de coordinence 6 (~175 Hz).

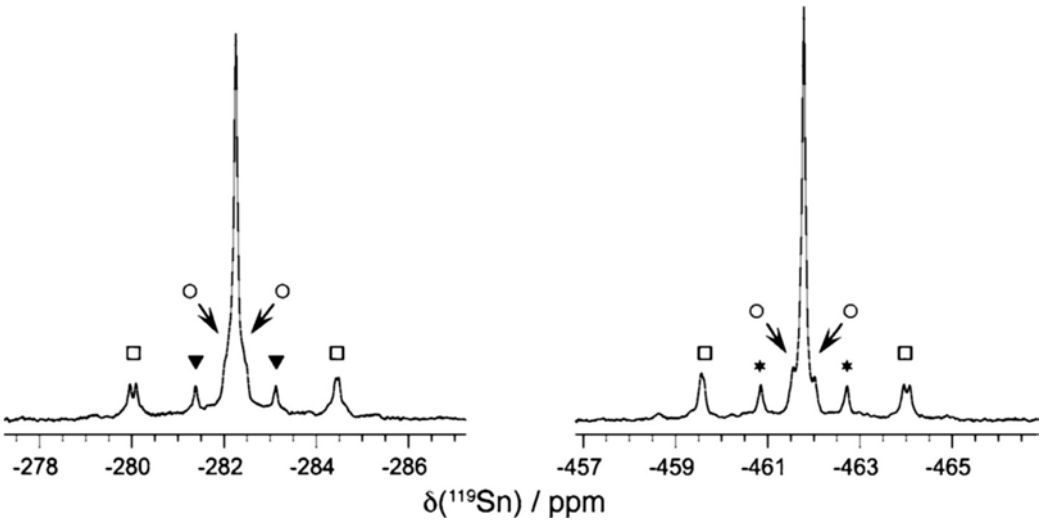


Figure 45 : RMN ^{119}Sn-{^{1}H} du $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6](pTs)_2$ ($CDCl_2$, 93.3 MHz). □: ^2J (^{119}Sn-$^{119/117}$Sn) entre un atome d'étain pentacoordiné et un atome hexacoordiné liés par un pont oxo-simple, ○: ^2J (^{119}Sn-$^{119/117}$Sn) entre un atome d'étain pentacoordiné et un hexacoordiné liés par un double pont oxo, ▫ : ^2J (^{119}Sn-^{117}Sn) entre deux atomes hexacoordinés liés par un double pont oxo, et ▼:^2J (^{119}Sn-^{117}Sn) entre deux atomes pentacoordinés liés par un double pont oxo[92].

I.2 Synthèses des clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$

Les mono-organo-oxo-clusters d'étain sont généralement obtenus par l'hydrolyse-condensation de précurseurs moléculaires comme des trihalogénures d'organo-étain ($RSnCl_3$, $RSnBr_3$), ou des alcoxydes d'étain ($RSn(OR')_3$). Dans le cas du $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$, il est synthétisé soit à partir de trichlorure $RSnCl_3$,[94] soit à partir d'alcoxydes[96] (triisopropoxyde ou tri-ter-amyloxyde de butyl d'étain, $BuSn(OR)_3$, R=^{i}Pr ou ^{t}Am)), ou encore à partir d'espèces condensées, hydroxylés: l'acide organostannonique $BuSnO(OH)$[97,98].

En ce qui concerne la nature de l'anion compensateur de charges, plusieurs molécules lui sont associés dans la littérature : des chlorures, Cl^-,[93,94] des hydroxydes OH^-,[96] des carboxylates COO^-,[97] ou des sulfonates SO_3^-.[98]

Des études ont été menées et mettent en évidence la labilité de la liaison ionique avec la possibilité d'échange de l'anion compensateur de charge. Les hydroxyles sont facilement échangeables par différents anions, en revanche lorsque l'anion à échanger dérive d'un acide fort (HCl ou RSO_3H), la réaction avec deux équivalents d'acide plus faible ne conduit pas à la formation du cluster attendu mais à la destruction partielle de celui-ci et la formation d'oxo-clusters de plus faible nucléarité. Cette modification du réseau oxo-metallique peut être évitée par l'utilisation des sels des acides faibles, c'est le cas lors de l'échange d'un groupement

sulfonate par l'acétate de sodium ou par des molécules comme l'hydroxyde de tétraméthylammonium dans l'isopropanol[97]. Dans le cas d'un excès d'acide, le réarrangement du réseau d'oxyde est également observé avec la formation d'un autre cluster de formule $[BuSn(O)O_2R]_6$ alors porteur de groupements carboxylates en interaction directe avec les atomes d'étain.

Les réactions d'échange ont été mises à profit soit pour fonctionnaliser la nanobrique soit pour l'élaboration directement de matériaux hybrides comme dans le cas de composés organiques dicarboxylates.

Certains oxo-clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$, sont décrits comme efficaces et sélectifs comme catalyseurs de réactions d'acétylation des alcool,[99] dû au caractère cationique de la nanobrique.

I.3 Matériaux hybrides basés sur les clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$

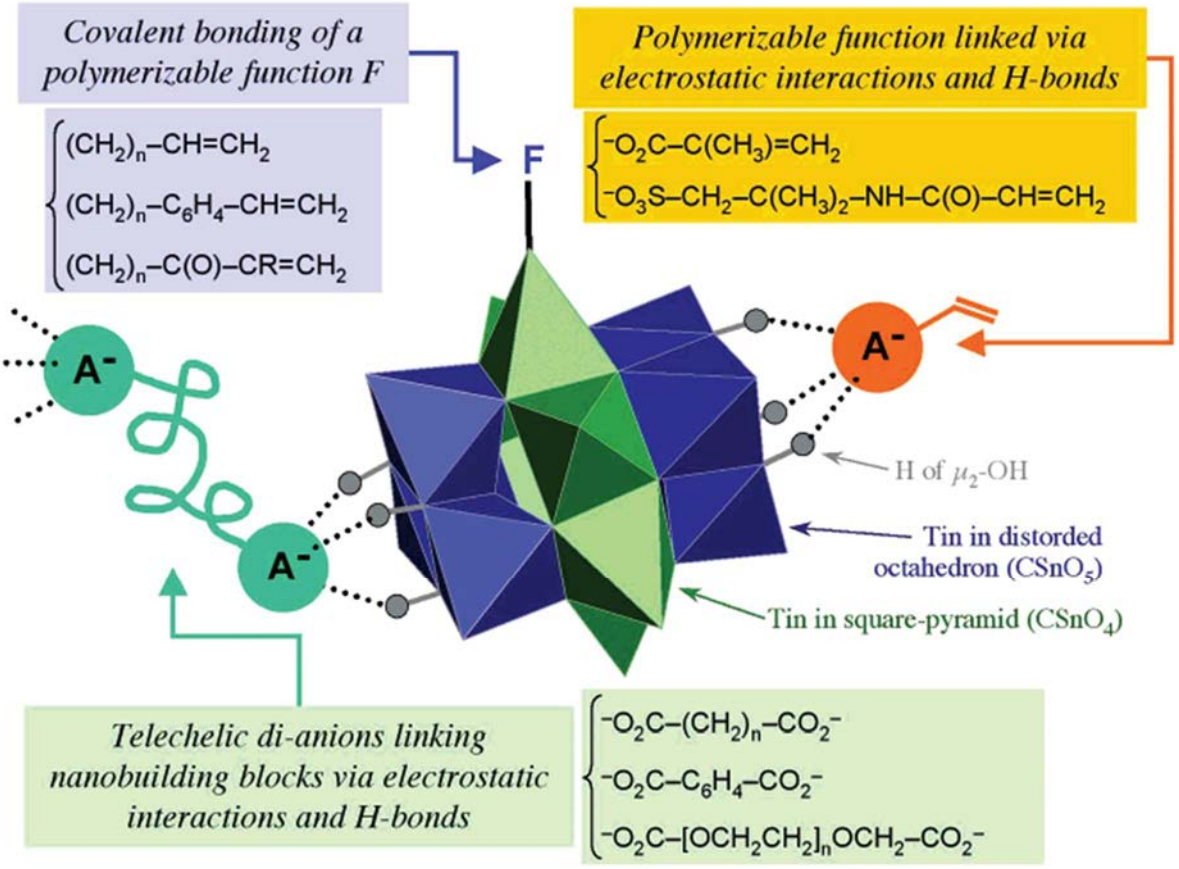


Figure 46 : Différentes utilisations du cluster d'étain en tant que NBB pour l'élaboration de matériaux hybrides.[10]

Les clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ ont été utilisés en tant que nanobriques[100,10] (NBB pour Nano Building Blocks) dans plusieurs matériaux. Pour cela, il est possible de mettre en évidence plusieurs types de fonctionnalisation (Figure 46).

Soit via une liaison covalente issue de groupements polymérisables en substitution des groupements butyles donc par la liaison covalente Sn-C[101].

Soit les charges du macrocation peuvent être compensées par des dicarboxylates courts[102,103], ou dicarboxylates avec des espaceurs[104] de type poly(oxyde d'éthylène) qui, une fois dopés par des colorants photochromes, conduisent à des matériaux hybrides qui présentent un photochromisme direct et rapide.

Une autre voie est basée sur l'utilisation d'anions polymérisables de type sulfonate/acrylamide[105,106] qui, par polymérisation radicalaire, peuvent être incorporés à une matrice organique. Les anions de type sulfonate/amine primaire issus de la synthèse du cluster en présence d'acide sulfanilique[95] ou amine secondaire, avec l'acide N-cyclohexyl-3-amino propane sulfonique[107,108,109], permettent l'élaboration de nanocomposites époxy-clusters d'étain. La nanobrique d'étain apporte au matériau un renfort mécanique et une bonne stabilité thermique.

I.4 Labilité des sulfonates des clusters $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$

François Ribot et al[110], ont mis en évidence la labilité de la liaison entre le cœur du cluster, le macrocation, et ses ligands sulfonates. Par RMN ^1H, ils ont effectué la mesure des coefficients de diffusion du cœur du cluster et des ligands du cluster dans deux solvants différents pour un cluster $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]PTS_2$ où le PTS est la base conjugué de l'acide paratoluènesulfonique. Les solvants sont un mélange C_6D_6+d6-DMSO (85 :15 v:v) qui est peu dissociant et le mélange aux proportions inverse C_6D_6+d6-DMSO (15 :85 v:v) qui est dissociant.

Dans le premier mélange, les coefficients du cœur du cluster et des ligands paratoluène sulfonates sont identiques ce qui correspond au comportement attendu dans un solvant peu dissociant. A l'inverse dans le second mélange beaucoup plus dissociant les coefficients de diffusion du cœur et des ligands sont différents prouvant qu'il y a une dissociation de la liaison entre les ligands et le macrocation. Cette expérience prouve que le couple ligand/cœur

peut être dissocié et que les clusters sulfonates peuvent être de bons candidats à la création d'un matériau réparable.

I.5 L'oxo-cluster $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2$

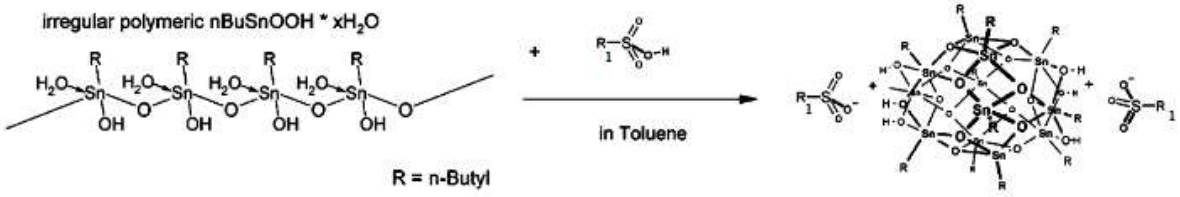


Figure 47: Synthèse du cluster d'étain, R_1 est le 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonate[95].

L'oxo-cluster utilisé dans cette étude est le $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6](AMPS)_2$ (noté $(BuSn)_{12}AMPS_2$); il est synthétisé en une seule étape à partir de l'acide butyl stannonique, BuSnO(OH), et un acide sulfonique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1propanesulfonique (HAMPS) dans le toluène à reflux (Figure 47). Les ponts μ_2-OH aux extrémités définissent les pôles positif du macrocation. Le macrocation est rendu neutre par une interaction ionique avec deux AMPS, via la partie sulfonate (Figure 48) ce qui rend le cluster fonctionnalisé par deux fonctions acrylamides qui vont permettre une copolymérisation avec une matrice organique directement à l'issue de la synthèse.

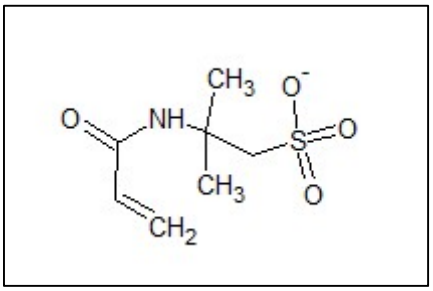


Figure 48 : formule semi développée de l'AMPS, 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonate

Le spectre RMN ^{119}Sn (Figure 49) du $(BuSn)_{12}AMPS_2$ est conforme à celui décrit en Figure 45, avec pour le ligand AMPS, un déplacement chimique des étain pentacoordinés à -283 ppm et -462 ppm pour les étains hexacoordinés.

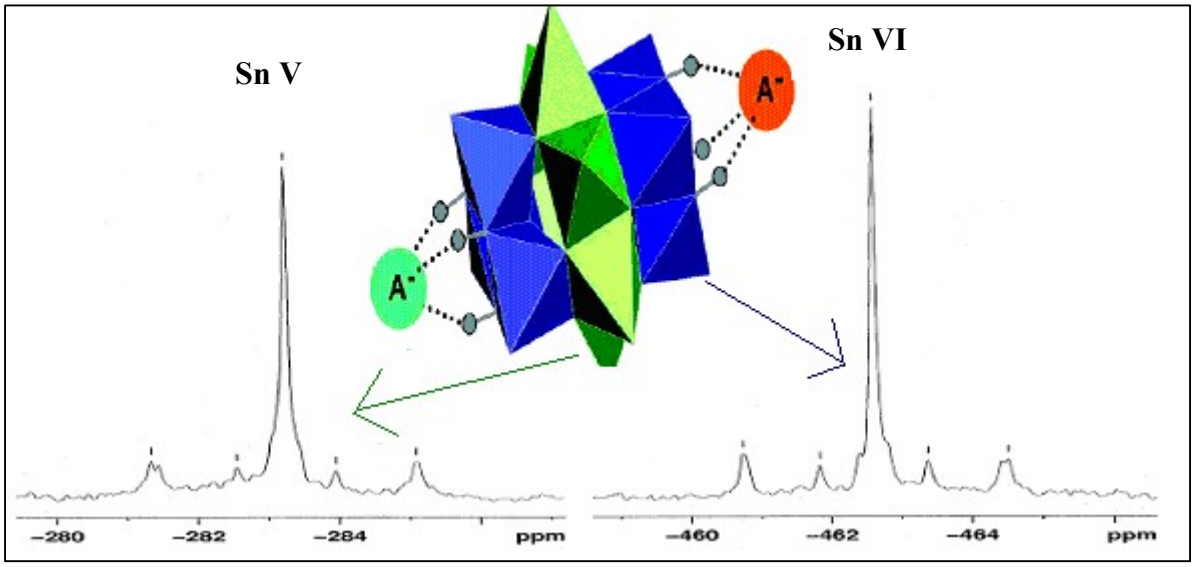


Figure 49: Spectre RMN ^{119}Sn-{^{1}H} du $BuSn_{12}(AMPS)_2$ ($CDCl_3$, 111,92 MHz)

Le spectre RMN ^{1}H est présenté en Figure 50. Le Tableau 6 ci-dessus rassemble des attributions des différents pics. En comparant l'intégration du pic à 3,04 correspondant au C$\underline{H}_2$ de l'acrylamide et celui correspondant au C$\underline{H}_3$ des butyles, en dessous de 1 ppm, il est possible de vérifier en routine qu'il y a bien deux molécules d'AMPS par cluster d'étain.

Tableau 6 : Attribution des pics observés par ^{1}H RMN du cluster $(BuSn)_{12}AMPS_2$

Déplacement chimique (ppm)	**Attribution**	**Déplacement chimique (ppm)**	**Attribution**

<1	C<u>H</u>$_3$ (butyle)	6.02	C<u>H</u>=CHH (AMPS)
1.3-1.65	C<u>H</u>$_2$ (butyle)	6.18	CH=C<u>H</u>H trans (AMPS)
1.72	C<u>H</u>$_3$ (AMPS)	6.78	μ2-O<u>H</u>
2	C<u>H</u>$_3$CN (solvant de recristallisation)	7.23	C<u>H</u>Cl3 (solvant de RMN)
3.04	C<u>H</u>$_2$ (AMPS)	7.85	N-<u>H</u> (AMPS)
5.5	CH=C<u>H</u>H cis (AMPS)		

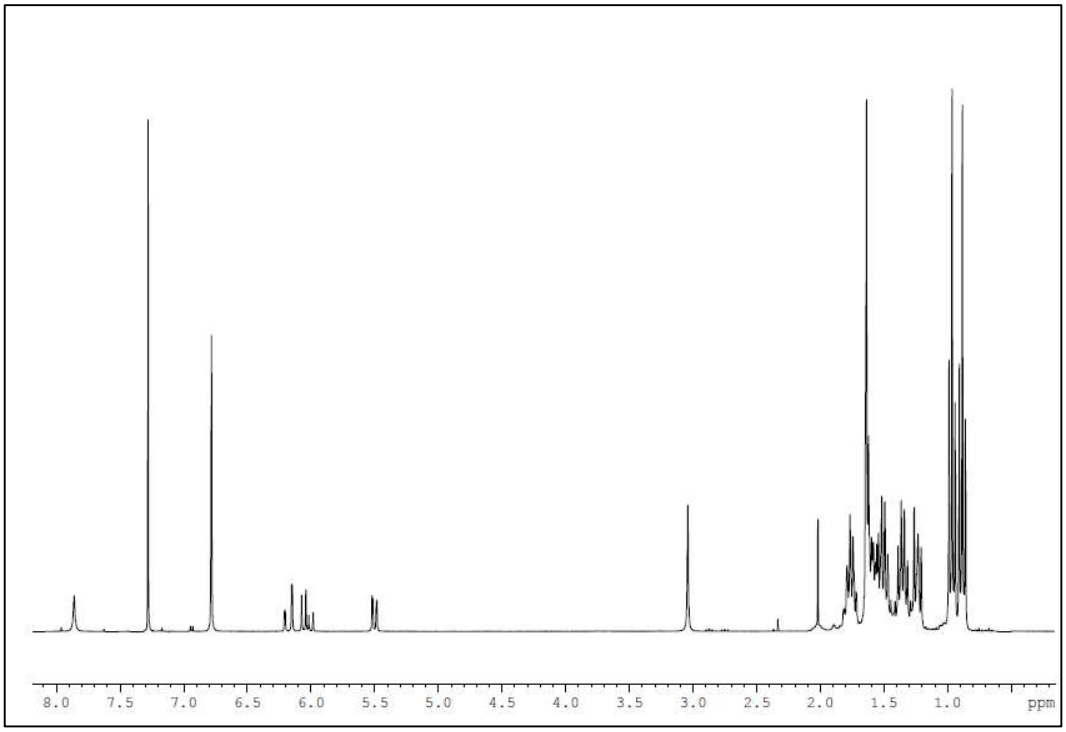


Figure 50 : Spectre RMN ^{1}H du cluster d'étain $(BuSn)_{12}AMPS_2$($CDCl_3$, 300,13 Mhz).

L'analyse du cluster par ATG sous air permet d'affirmer qu'il est stable thermiquement jusqu'à 250°C. En effet, aucune perte de masse n'est observable sur le thermogramme obtenu.

La nanobrique est donc composée d'un cœur organostannique qui est un macrocation dont les charges sont compensées par un ligand difonctionnel qui permet au cluster d'avoir une fonctionnalité 4 et donc d'être potentiellement incorporable dans une matrice organique.

Il est également essentiel de souligner que la liaison cœur/ligands est une liaison

ionique susceptible de s'échanger ou d'être dissociée. Ces deux aspects (fonctionnalité 4 et labilité des ligands) en font un candidat idéal pour la conception d'un matériau réparable. En effet, le cluster devrait permettre de réticuler les chaînes tout en permettant une réorganisation du réseau après endommagement essentielle à la réparation.

II Synthèse et caractérisation du matériau hybride poly(acrylate de n-butyle)/cluster d'étain

II.1 Synthèse et caractérisation structurale du matériau

L'objectif est de réaliser un matériau homogène dans lequel le cluster de taille nanométrique sera dispersé dans une matrice organique. Le polymère choisi pour l'élaboration du matériau est le poly(acrylate de n-butyle), il a été choisi car il présente une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante (Tg=-50°C), les chaînes auront ainsi plus de possibilités de mouvement que dans un polymère vitreux. De plus, le monomère est commercial et est liquide à température ambiante donc facilement manipulable. Il est polymérisable par voie radicalaire conventionnelle grâce à un amorçage thermique par l'azobisisobutyronitrile, (AIBN, 60-70°C) ou le péroxyde de benzoyle (PBO, 80-90°C). Il est important de noter que le caractère hybride dû à la présence de groupements butyles autour du cœur inorganique du cluster doit permettre de faciliter la dissolution de ce dernier dans le milieu organique, permettant ainsi de s'affranchir de l'utilisation d'un co-solvant.

La synthèse du matériau (Figure 51) se fait par simple dissolution de quelques pourcents en masse (1 à 10% en masse) de cluster dans le monomère puis polymérisation par voie radicalaire amorcée par l'AIBN à 70°C. Le cluster possède des ligands porteurs de doubles liaisons de type acrylamide polymérisables par voie radicalaire qui peuvent copolymériser avec l'acrylate de n-butyle. Le cluster étant porteur de plusieurs fonctions polymérisables, précisément deux, soit une fonctionnalité de 4, il doit donc assurer la réticulation du polymère. Il n'y a rien d'autre dans le matériau qui puisse assurer la réticulation, or les matériaux obtenus sont des monolithes (typiquement 0.3 cm d'épaisseur pour une surface d'environ 25 cm^2), ce qui confirme le rôle de réticulant du cluster, en effet sans cluster ni réticulant on obtient une pâte visqueuse qui s'écoule à température ambiante.

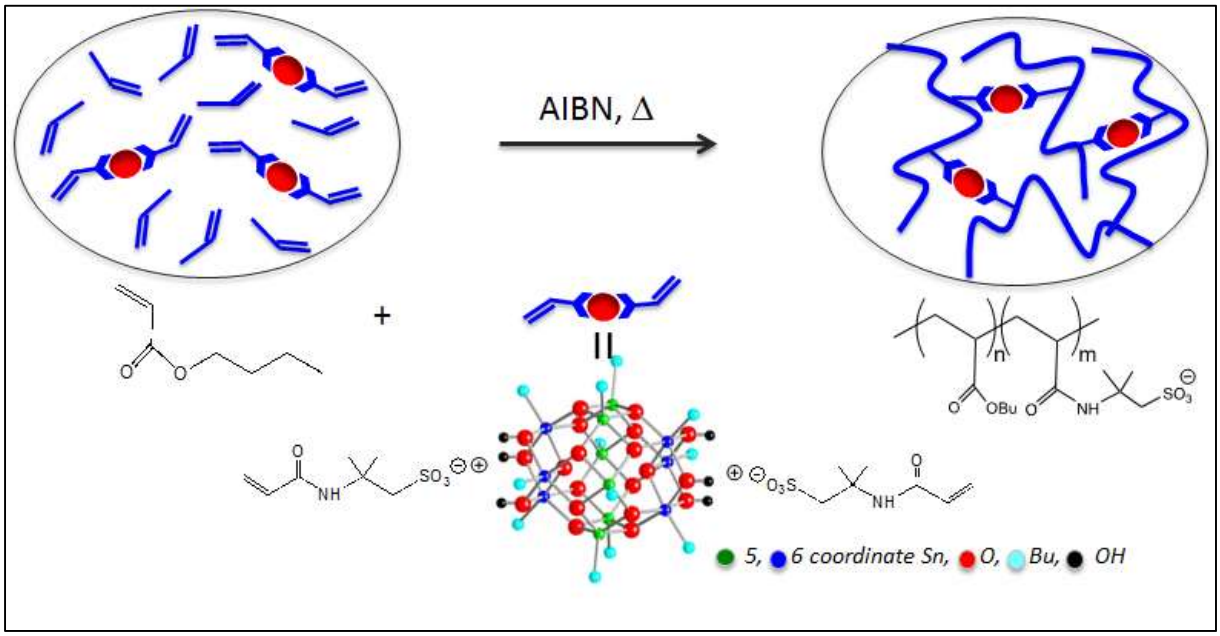


Figure 51: Schéma du principe de la polymérisation du matériau.[111]

Afin de comparer les résultats obtenus pour le matériau hybride, un matériau témoin a été synthétisé. Il s'agit d'un matériau obtenu selon la même procédure à la différence que le réticulant est organique : le 1,6-hexanediol diméthacrylate (Figure 52). Les deux fonctions méthacrylates assureront la connexion entre les chaînes de poly(acrylate de n-butyle) de façon covalente.

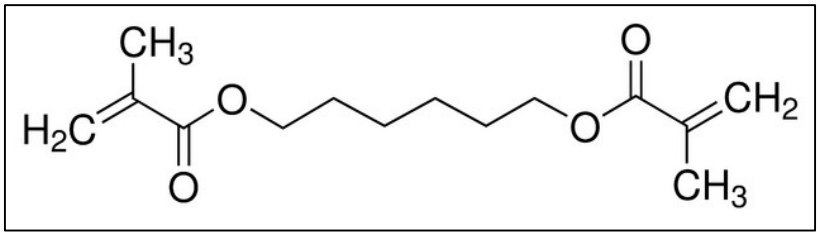


Figure 52 : réticulant organique, 1,6-hexanediol diméthacrylate

II.1.1 Compatibilité du cluster avec la décomposition thermique de l'AIBN

Avant de synthétiser le matériau, il convient de s'assurer que le mode de polymérisation choisi n'influe pas sur la structure du cluster, plus particulièrement que la génération de radicaux dans le milieu ne le détruit pas. Par RMN de l'étain, il est facile de vérifier l'intégrité du cluster et en particulier celle du cœur organnostannique. Cependant, il n'est pas possible de s'assurer de l'intégrité du cluster fonctionnalisé par l'AMPS après exposition aux radicaux. En effet, les doubles liaisons de l'AMPS vont polymériser, ce qui conduirait à la formation d'un échantillon qui pourrait se révéler insoluble et donc non analysable par RMN en milieu liquide. Pour s'en affranchir, le cluster utilisé est celui qui porte des ligands paratoluène sulfonate (PTS, Figure 54) qui ne présente pas de fonction polymérisables.

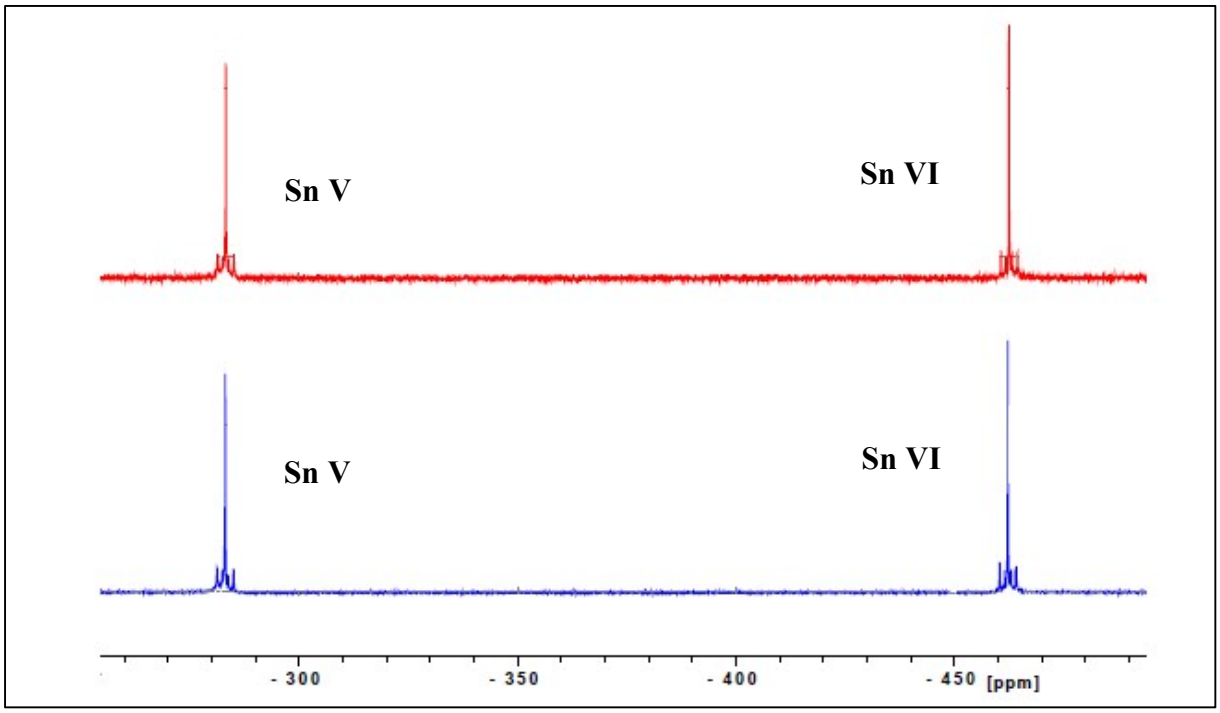


Figure 53 : Spectre RMN ^{119}Sn-{^{1}H}, du cluster d'étain avant exposition à la décomposition de l'AIBN (bleu) et après décomposition (rouge) de l'AIBN (une nuit à 70°C). (toluène-d8, 111,92 MHz)

Le spectre RMN ^{119}Sn (Figure 53) du cluster ($BuSn_{12}$)PTS_2 après avoir été exposé à la décomposition de l'AIBN (une nuit à 70°C dans le toluène avec un équivalent molaire d'AIBN) présente toujours les deux pics à -283 ppm et -462 ppm et les différents satellites de couplage caractéristiques de la structure particulière du cœur oxo du cluster. Il

apparaît donc que ce dernier reste intact, il n'est pas détruit par le procédé de polymérisation radicalaire. Ce résultat est en accord avec le travail de Ribot and al[106].

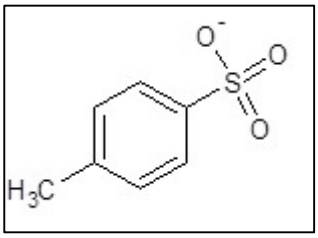


Figure 54 : Structure chimique du paratoluène sulfonate

II.1.2 Compatibilité du cluster avec le mode de polymérisation

Sachant que le cluster est compatible avec la décomposition thermique de l'AIBN, il convient également de s'assurer que le cluster est toujours intact dans le poly(acrylate de n-butyle). C'est-à-dire que la décomposition de l'AIBN suivi de la polymérisation de l'acrylate de butyle ne produit pas de réaction parasite qui détruirait le cœur organno-stannique du cluster.

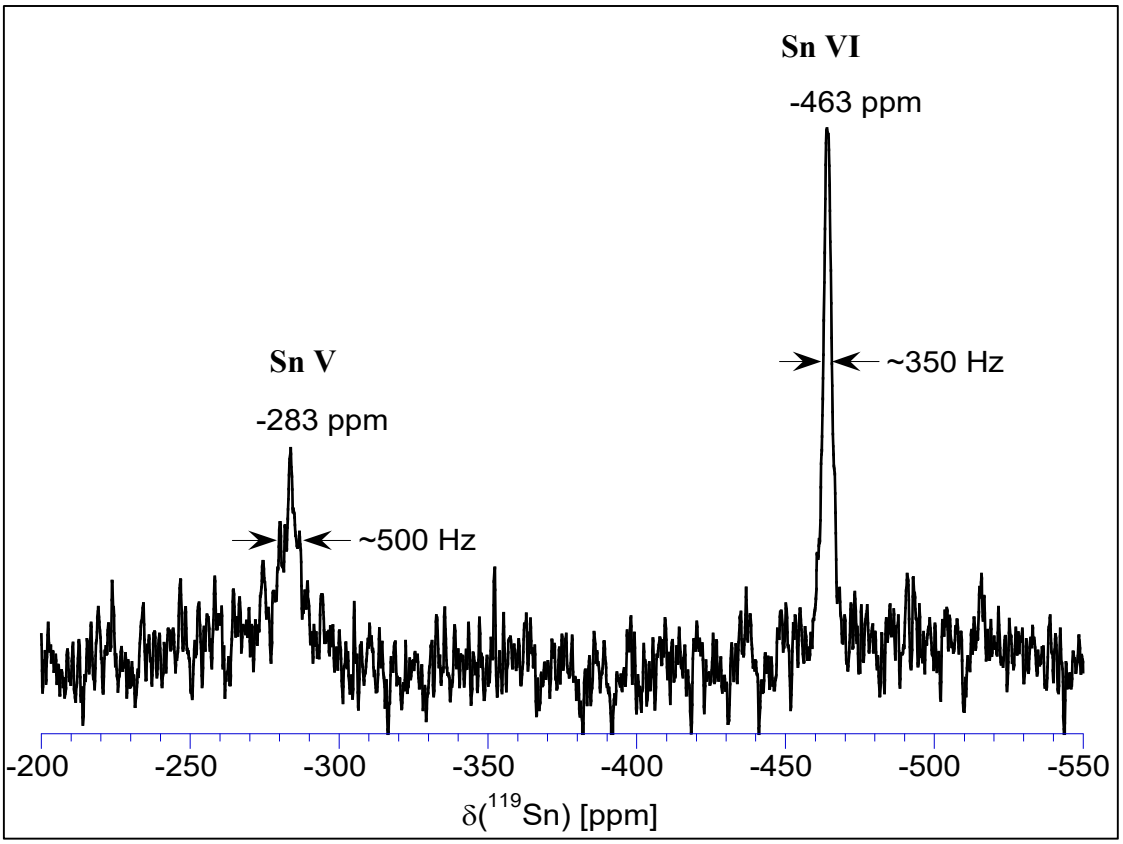


Figure 55 : Spectre ^{119}Sn-{^{1}H}, du matériau hybride avec 6% en masse de cluster d'étain gonflé ($CDCl_3$, 111,92 MHz).

L'analyse RMN ^{119}Sn (Figure 55) est effectuée sur le matériau solide réticulé, qui est gonflé par du solvant deutéré ($CDCl_3$). Il s'agit d'une mesure en RMN liquide.

Les deux pics caractéristiques du cluster sont bien présents, confirmant que l'intégrité du cluster est conservée. Néanmoins les résonances présentent un élargissement important comparé au cluster libre en solution (Figure 55). Ce phénomène s'explique par le rôle même du cluster dans ce matériau. La perte de mobilité rotationnelle du cluster, associée à sa fonction de réticulant, entraîne une diminution notable des temps de relaxation transverse

(T2) des atomes d'étain. La largeur d'une résonance en RMN liquide étant inversement proportionnelle au T2 du site correspondant (dans la limite où les inhomogénéités de champs magnétiques sont faibles en comparaison de la largeur due à la relaxation), la diminution de ce dernier entraîne un élargissement de la résonance. Dans le cas du cluster BuSn12, la relaxation de l'étain 119 se fait suivant un mécanisme lié à l'anisotropie de déplacement chimique[110,112]. Suivant ce mécanisme, plus l'anisotropie de déplacement chimique est importante plus la relaxation sera rapide. L'anisotropie de déplacement chimique étant plus forte pour les atomes d'étain en coordinence 5 que pour ceux en coordinence 6,[106] la résonance des atomes d'étain pentacoordinés est donc plus large (*i.e.* relaxation plus rapide) que celle associée aux atomes d'étain hexacoordinées.

II.1.3 Mise en évidence de la polymérisation.

La polymérisation étant une polymérisation radicalaire non contrôlée, il n'y a aucun contrôle sur l'avancement de la consommation de l'acrylate de n-butyle. Après polymérisation, le matériau subit une étape où il est mis sous vide afin d'éliminer les éventuels monomères résiduels. Avant l'étape sous vide, la conversion mesurée par RMN ^{1}H est de 98.5%. Après l'étape sous vide, il est ensuite possible de caractériser le matériau par IRTF afin de s'assurer qu'il ne reste plus de monomère. La Figure 56 représente en rouge le spectre IRTF du matériau réticulé par 2% de cluster $(BuSn)_{12}(APTS)_2$ dans la région entre 1600 et 1700cm^{-1}. La courbe verte représente le spectre du monomère. Il apparaît clairement que dans le matériau, il n'y a plus trace des pics caractéristiques (1640 et 1621 cm^{-1}) de la double liaison confirmant que le monomère résiduel a été éliminé.

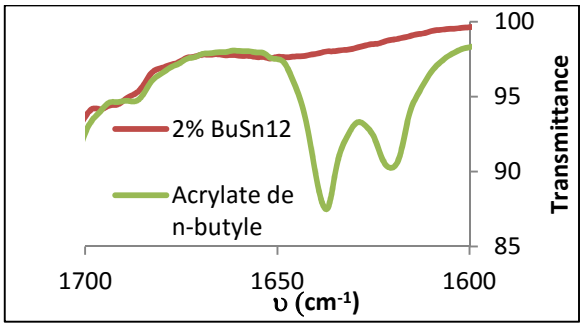


Figure 56 : spectre IRTF du matériau réticulé par 2% de cluster après traitement sous vide (rouge) et du monomère (Vert)

De même, la RMN ^{1}H (Figure 57) du matériau réticulé par 2% en masse de cluster d'étain gonflé dans le $CDCl_3$ ne comporte pas de traces de doubles liaisons résiduelles. Il n'y a en effet pas de signal dans la zone 5.5-6.5ppm où devraient apparaître les signaux des doubles liaisons de l'acrylate de n-butyle si certains monomères non polymérisés étaient encore présents dans le matériau.

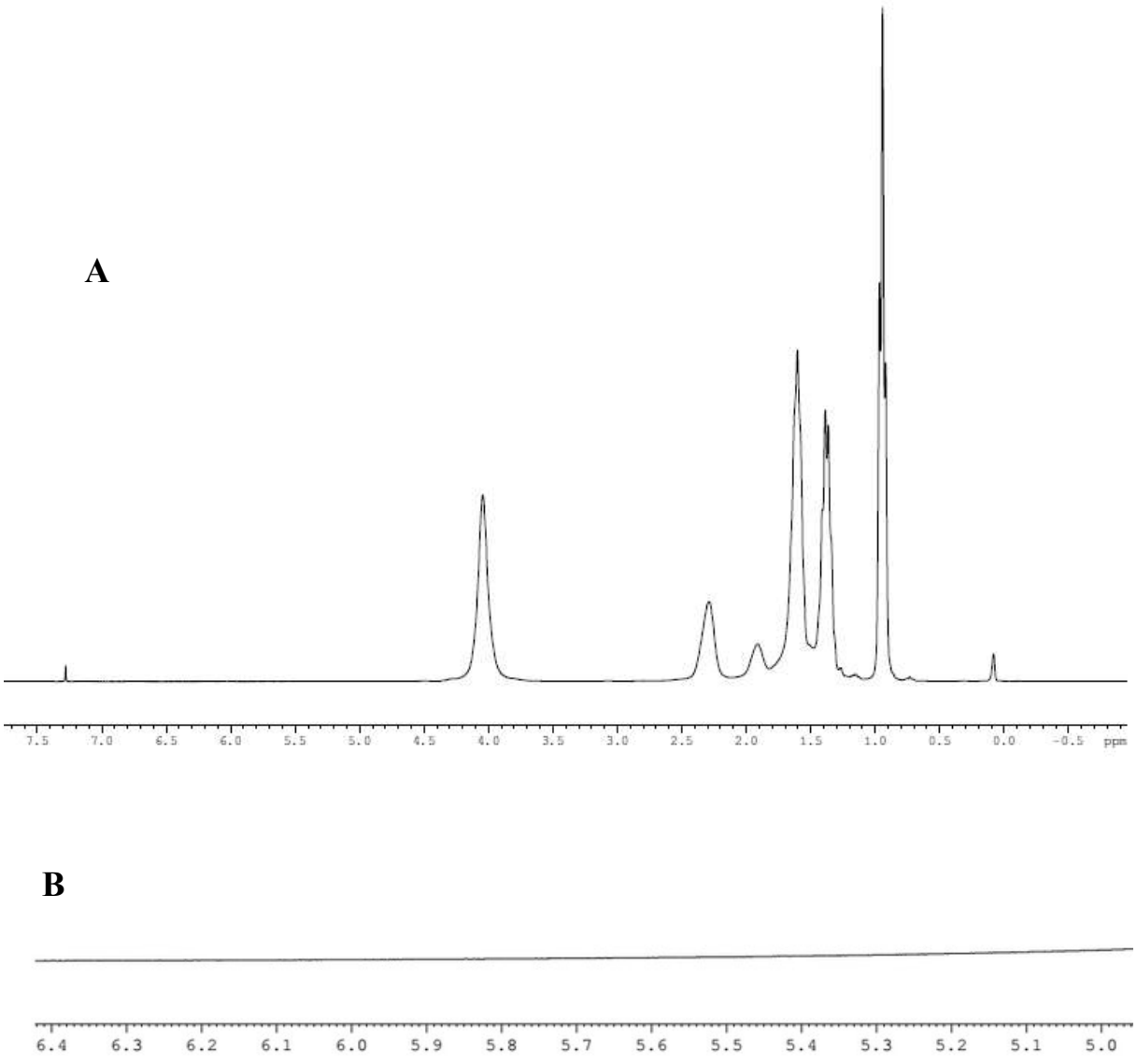


Figure 57 : Spectre RMN ^{1}H d'un matériau hybride réticulé par 2% de cluster d'étain ($CDCl_3$, 300,13 Mhz) A=-0.5-7.5ppm, B=agrandissement sur la zone 5-6.4 ppm

II.2 Propriétés du matériau hybride

II.2.1 Propriétés de gonflement

Si les chaînes macromoléculaires sont réticulées par le cluster, le matériau doit avoir un comportement vis-à-vis des solvants qui va être conditionné par de la nature ionique de la liaison ligand / cœur organostannique. En effet, il est attendu que le matériau forme un gel dans un solvant peu dissociant et un fluide dans un solvant dissociant. Cette possibilité de dissociation du cœur du cluster et de ses ligands a été mise en évidence via la RMN DOSY.[110]

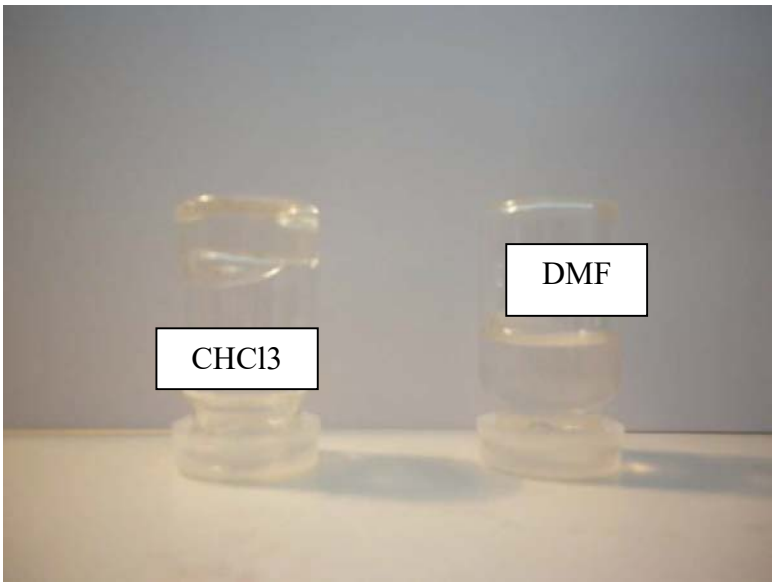


Figure 58: Matériaux hybrides à 2% en $(BuSn)_{12}AMPS_2$ gonflé dans du $CHCl_3$ (gauche) et du DMF (droite)

La Figure 58 illustre ce comportement. En effet, lorsqu'un échantillon (ici un hybride à 2% en masse de cluster d'étain) est immergé dans quelques millilitres de chloroforme (solvant peu dissociant ε=4.4), un gel est obtenu. Si le pilulier est retourné, le gel ne s'écoule pas, les ligands et le cœur du cluster sont liés, le matériau est réticulé. En revanche, dans le cas où le matériau est mis en présence de DMF (solvant dissociant, ε=38), un fluide visqueux est obtenu qui s'écoule si le pilulier est renversé, la liaison ligand/cœur est rompue, le matériau n'est plus réticulé. La Figure 59 schématise ce comportement.

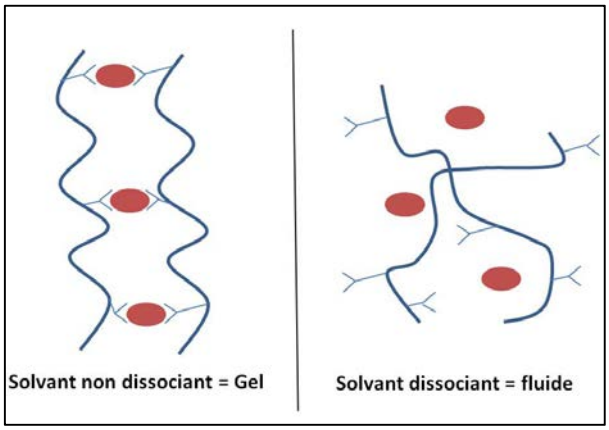


Figure 59 : Schéma de l'état de réticulation du matériau en fonction du caractère dissociant du solvant.

Le matériau témoin constitué de poly(acrylate de n-butyle) réticulé de manière covalente par du 1-6 hexanediol diméthacrylate gonfle indifféremment dans le DMF et dans le chloroforme (Tableau 7). Cette expérience met en évidence la nature ionique de la réticulation dans le matériau hybride et permet d'apporter une première preuve de la nature spécifique de l'interface hybride.

Tableau 7 : Tableau de solubilité de différents composés dans le chloroforme (peu dissociant) et le DMF (dissociant).

	Chloroforme (ε=4.4)	**DMF (ε=38)**
poly(acrylate de n-butyle)	Soluble	Soluble
Polymère réticulé de façon covalente	Gel	Gel
2% $BuSn_{12}(AMPS)_2$	Gel	Fluide

II.2.2 Propriétés thermiques du matériau

Un moyen d'évaluer la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes dans le matériau est de mesurer sa température de transition vitreuse, Tg par analyse enthalpique différentielle (DSC). Le polymère étant amorphe, la DSC va essentiellement permettre de déterminer la température de transition vitreuse et l'influence du taux de réticulation sur cette

dernière. En effet, la transition vitreuse est due à l'apparition de mouvement coopératif de relativement grande amplitude dans la chaîne principale du polymère, la réticulation pourrait contraindre ce mouvement et modifier les propriétés du matériau. La Figure 60 présente un thermogramme du poly(acrylate de n-butyle) seul et du matériau hybride, poly(acrylate de n-butyle) réticulé par le cluster d'étain. La température de transition vitreuse apparaît très nettement sur le thermogramme (Figure 60). Elle est d'environ -50°C pour le polymère non réticulé et est comprise entre -49 et -46°C (Tableau 8) pour les matériaux hybrides. La variation de capacité calorifique est également comparable entre le polymère et l'hybride. La Tg du polymère réticulé de manière organique et celle du matériau hybride au même pourcentage molaire (0,09%) sont identiques. Il semble donc que les chaînes de poly(acrylate de n-butyle) soient peu entravées par la présence du cluster, c'est-à-dire que la mobilité des chaînes principales du matériau peut être comparée à celle du polymère non réticulé.

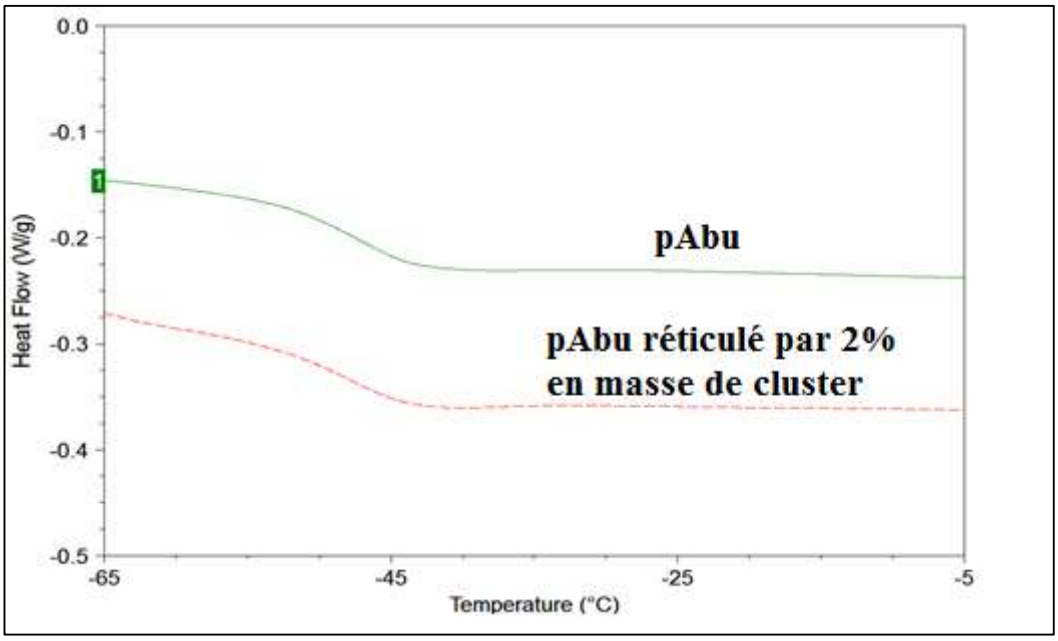


Figure 60: thermogrammes DSC 10°C/min, du poly(acrylate de n-butyle) seul et du matériau hybride (poly(acrylate de n-butyle) réticulé par 2% en masse d'oxo-cluster d'étain). Les courbes ont été décalées pour une meilleure lecture.

Il est intéressant de noter que plus le pourcentage de cluster augmente plus la Tg augmente, mais cette augmentation est peu importante (quelques degrés alors que l'on passe de 1 à 6% en masse de cluster).

Tableau 8 : Températures de transition vitreuse (Tg) des différents matériaux synthétisés.

Matériaux	0.09% (en mol) de réticulant organique	1% de $(BuSn)_{12}$ en masse	2% de $(BuSn)_{12}$ en masse (=0.09%en mol)	6% de $(BuSn)_{12}$ en masse	Poly(acrylate de n-butyle) non réticulé
Tg (°C)	-47	-49	-47	-46	-50

II.2.3 Comportement thermo-mécanique

Afin de s'assurer que le matériau est bien réticulé, il convient d'évaluer la variation de son module élastique en fonction de la température (par DMTA, Dynamic ThermoMechanical Analysis). De plus, la variation du module a été comparée au matériau témoin réticulé par le diméthacrylate.

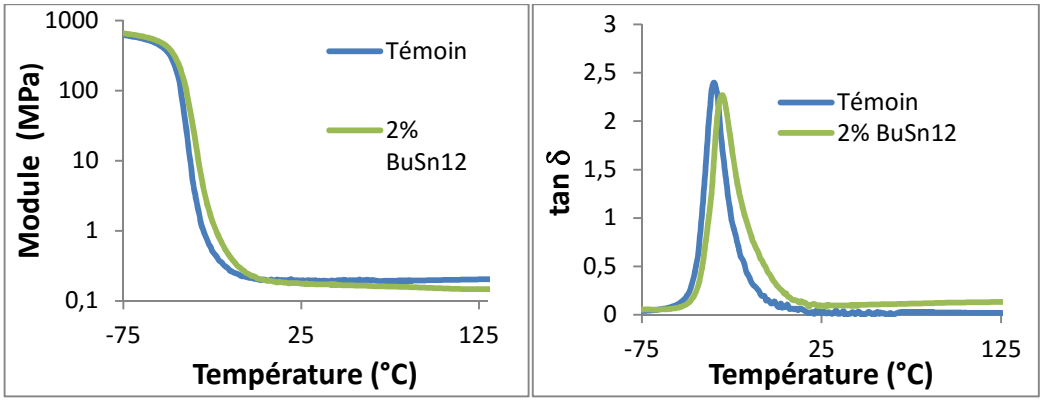


Figure 61: Evolution du module de torsion, G' et de tan δ en fonction de la température pour le matériau hybride (2% en masse de cluster) en vert, en bleu : matériau témoin (0.09% molaire). Déformation=1% f=1Hz, 2°C/min.

L'allure des courbes obtenue est la même pour les deux types de matériaux, il y a une chute du module aux alentours de -30°C, respectivement -34 et -30°C pour l'échantillon témoin et celui réticulé par 2% de BuSn12 (en se référant au maximum de tan δ), due à la transition vitreuse. La présence d'un plateau caoutchoutique après la Tg sans chute du module sur ce plateau, confirme le fait que le matériau soit réticulé. En comparant, les courbes de la Figure 61 qui correspondent à un pourcentage molaire proche ; 0.09% en mole d'1-6

hexanediol diméthacrylate, 2% en masse (soit 0.09% en mol) de $(BuSn)_{12}AMPS_2$, il apparaît qu'elles sont tout à fait comparables.

Au-delà de la Tg, le module au plateau caoutchoutique décroit légèrement avec la température contrairement au matériau témoin réticulé de façon covalente. Ce phénomène peut être attribué au fait que les points de réticulation sont dynamiques et que cette dynamique est augmentée par la température, ce qui contraint un peu moins le mouvement des chaînes et fait donc diminuer le module. Cependant, il n'y a pas de chute de module drastique suivi d'un passage du matériau à l'état visqueux, caractéristique dans les matériaux supramoléculaires de la dissociation des groupements supramoléculaires.[7] Il semble donc que dans le domaine de température étudié le nombre de points de réticulation soit constant.

L'évolution du module en fonction du pourcentage du cluster (Tableau 9) dans le matériau permet de conclure que les clusters se comportent comme des entités moléculaires et non comme des charges. En effet, dans la gamme de pourcentages de composantes inorganique considérée, le module augmente de manière régulière et le module à 2% en $(BuSn)_{12}$ est du même ordre de grandeur que celui du matériau réticulé par le réticulant organique (0.180 MPa contre 0.195 MPa pour l'organique à 25°C). Si le cluster se comportait comme une charge, il y aurait une augmentation de module au-delà d'un certain pourcentage et le module à quantité de matière équivalente serait bien supérieur à celui d'un matériau réticulé organiquement.

Tableau 9: Modules de conservation G' en fonction de la quantité de cluster

%wt $(BuSn)_{12}(AMPS)_2$	**G' à 25°C (MPa)**
1%	0.095
2%	0.180
6%	0.225
10%	0.5
0.09%en mol réticulant organique	0.195

II.2.4 Comportement en traction

Le matériau a le comportement en traction d'un élastomère. En effet, très proche de la déformation nulle, il y a une relation linéaire entre la déformation et la contrainte appliquée ; puis la déformation augmente énormément alors que la contrainte augmente faiblement. Ce phénomène est appelé hyper élasticité[113]. Il faut noter que dans ce domaine, la relation entre la déformation et la contrainte n'est plus linéaire.

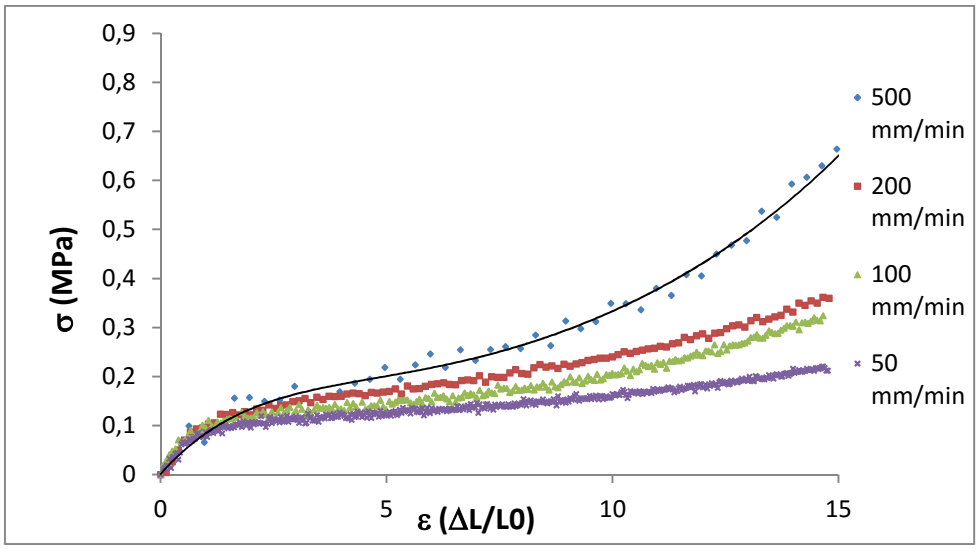


Figure 62: Courbes de traction d'un échantillon réticulé par 2% de cluster à différente vitesse de sollicitation (50, 100, 200, 500 mm/min)

La déformation maximale visible sur la Figure 62 est environ de 1500% (l'échantillon atteint une longueur de 15 fois sa longueur initiale), néanmoins elle ne correspond pas à la déformation à rupture du matériau mais à la limite de mesure de la machine de traction utilisée. En effet, le matériau présente des capacités de déformation tellement importante qu'il est impossible de quantifier la rupture avec la machine d'essais sur laquelle ont été faites les caractérisations.

Le matériau présente donc des caractéristiques semblables à un élastomère. Sollicité aux petites déformations (expérience de DMTA), il présente une chute importante de module élastique au passage de la Tg à une température bien inférieure à la température ambiante. (-30°C) ; et un plateau caoutchoutique au-delà de cette température. Aux grandes déformations (expérience de traction), le matériau présente un domaine élastique puis un domaine d'hyper élasticité qui se traduit par une forte déformation du matériau à faible contrainte. Enfin, la réticulation est assurée par le cluster qui est toujours intact suite à l'étape de polymérisation.

III Propriétés dynamiques du matériau

Dans cette partie, les propriétés dynamiques du matériau ont été évaluées. Tout d'abord les propriétés de réparation du matériau seront étudiées qualitativement puis la dynamique du réseau sera déterminée quantitativement d'un point de vue macroscopique via

des expériences de relaxation de contraintes et d'un point de vue moléculaire via la RMN DOSY. Enfin la possibilité de recycler le matériau sera analysée.

III.1 Propriétés d'auto-réparation.

Le matériau hybride est donc bien défini, il est constitué de chaînes macromoléculaires réticulées par le cluster d'étain. Le matériau se comporte comme un élastomère avec une Tg aux alentours de -30°C (déterminée par DMTA). La réticulation polymère/cluster est assurée par une liaison ionique qui doit permettre au matériau d'être réparable. En effet, le système est conçu pour qu'il y ait une dynamique en son sein permettant une redistribution des liaisons ioniques après endommagement permettant au matériau de retrouver ses propriétés d'aspect et mécaniques avant impact (Figure 63). De plus, le caractère ionique de l'interface hybride permet d'envisager que le phénomène de réparation puisse avoir lieu à température ambiante.

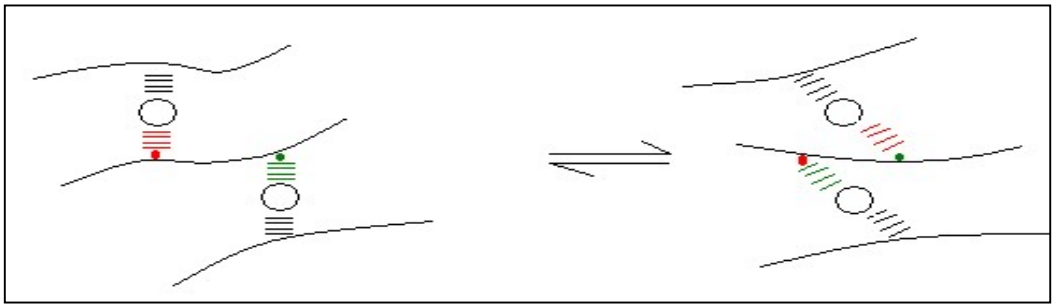


Figure 63: Schéma du probable mécanisme de réparation du matériau.

III.1.1 Réparation qualitative d'une pièce massive

Figure 64 : Mise en évidence qualitative de la réparation

Lorsque l'échantillon est coupé en deux puis réassemblé à 90°C pendant une durée de 24h, il apparaît assez clairement que le matériau est réparé. Les deux morceaux se tiennent

(Figure 64), et il faut y appliquer une certaine contrainte pour rompre l'échantillon de nouveau. Le réseau s'est reconstitué permettant ainsi au matériau de retrouver une tenue mécanique.

III.1.2 Mise en évidence qualitative par MEB du phénomène d'autoréparation

L'analyse par Microscopie Electronique à Balayage permet d'observer l'évolution de la surface du matériau de l'échantillon sur lequel nous avons effectué une rayure grossière au cutter. Ainsi sur la Figure 65, à gauche il s'agit de l'observation de la rayure à t=0, à droite à t= 48h. A température ambiante, l'endommagement est toujours visible mais il est considérablement réduit ; bien que la réparation soit lente, elle se fait bien à température ambiante.

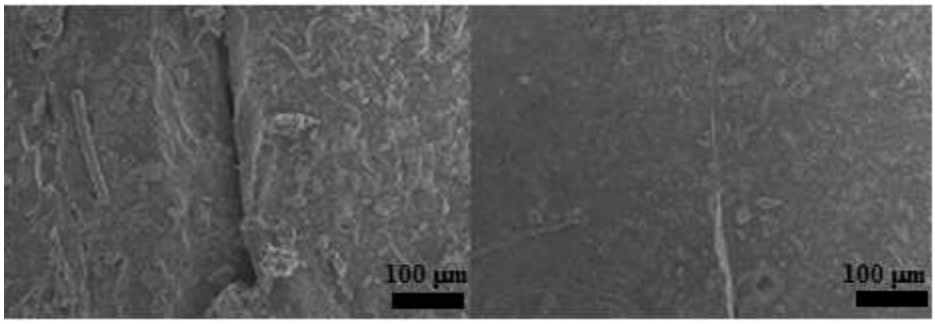


Figure 65 : Clichés MEB d'une rayure à t=0 (gauche) et t=48h (à droite).

Les clichés de la Figure 66 montrent le résultat d'un traitement à 90°C pendant 24h de l'échantillon pour un matériau coupé en deux puis réparé. L'endommagement n'est plus visible (à l'exception du point de départ de l'endommagement où le matériau a été recollé de manière décalée afin d'avoir un point de repère). De manière très visuelle, l'imagerie MEB met donc bien en évidence la réparation du matériau endommagé à température ambiante et de façon plus efficace après traitement thermique. Les essais en traction décrits au paragraphe suivant vont permettre une quantification du phénomène de réparation, à savoir la capacité du matériau à récupérer ses propriétés initiales en particulier en termes d'allongement à la rupture.

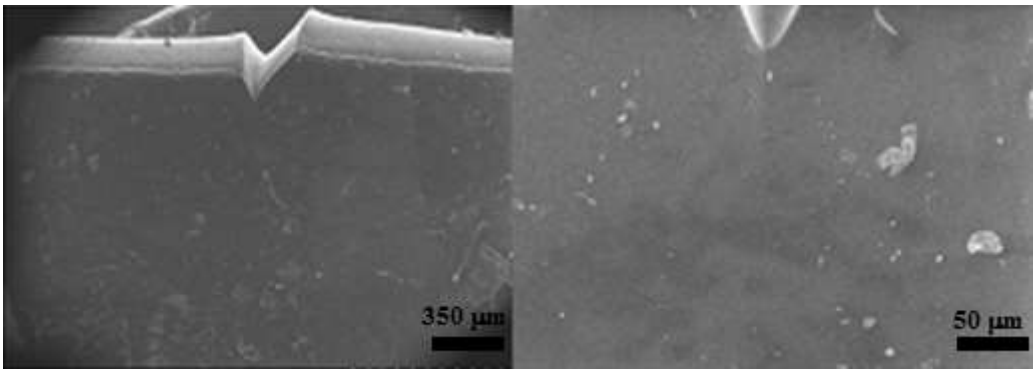


Figure 66 : Clichés MEB du matériau coupé puis réassemblé pendant 24h à 90°C.

III.1.3 Tests de traction, influence temps/température sur la réparation

Pour cette sous partie, le matériau analysé est le poly(acrylate de n-butyle) réticulé par 2% en masse de cluster d'étain $BuSn_{12}(AMPS)_2$. Les essais de traction ont été conduits à 10 mm/min à température ambiante. Les éprouvettes utilisées sont de type ISO 527-2 1BA.

Les essais en traction montrent que le matériau a bien une propriété de réparation. En effet, un échantillon coupé en deux, ce qui représente un endommagement drastique, puis réparé présente une élongation à la rupture d'environ 1400% (Figure 67), ce qui représente un allongement très important. Il est intéressant de noter que la courbe de traction de l'échantillon réparé a une allure tout à fait comparable à celle de l'échantillon témoin ayant subi le même traitement thermique. Pour la suite, la recouvrance est définie par :

$$\eta = \frac{\text{Allongement à la rupture échantillon réparé}}{\text{Allongement maximale d'un échantillon intact}}$$

L'allongement maximal est de 1700% pour le matériau réticulé par 2% de BuSn12 en masse. Ainsi, l'échantillon réparé 60h à 90°C (Figure 67) présente une recouvrance de 83%.

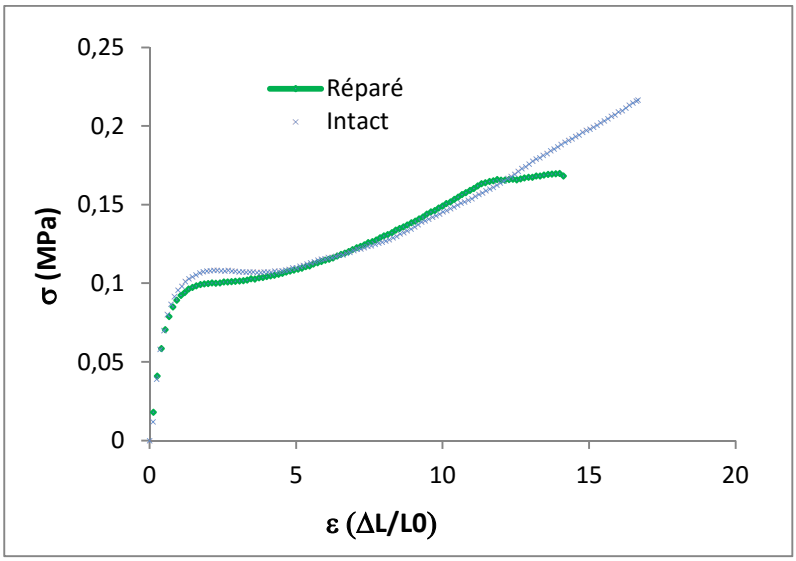


Figure 67: Courbe de traction d'un échantillon coupé/re-assemblé, traité à 90°C pendant 60h (vert) et d'un échantillon témoin intact traité à 90°C pendant 60h (bleu).

Le phénomène de réparation étant basé sur l'échange de liaisons ioniques, il n'est pas nécessaire de faire subir un traitement thermique au matériau afin de le réparer comme nous l'avons montré par MEB. La réparation à lieu à température ambiante, nous sommes bien en présence d'une propriété d'auto-réparation. Cependant, le temps comme la température peuvent influencer fortement la durée nécessaire à la recouvrance des propriétés initiales du matériau.

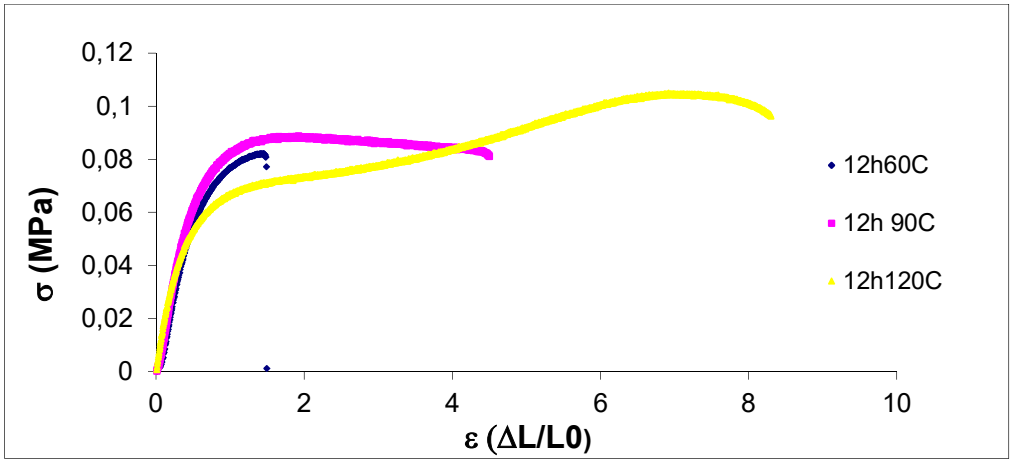


Figure 68: Courbes de traction pour des matériaux réparés pendant 12h à 60, 90, 120°C.

La Figure 68 illustre ce phénomène, trois échantillons ont été coupés puis recollés pendant 12h, la température de réparation à quant à elle été fixée à 60, 90 et 120°C. Il apparaît que l'allongement à la rupture augmente avec la température de réparation. Respectivement 7, 27 et 49% de recouvrance. Cela s'explique par une augmentation de la mobilité des chaînes dû à l'augmentation de la température. La mobilité accrue permet une réorganisation des chaines polymères et des points de réticulation ioniques plus rapide autour de la zone endommagée.

Dans la même logique, si la température de réparation du matériau est fixée (Figure 69), un temps plus long permet une meilleure récupération des propriétés originelles du matériau (contrainte et déformation à la rupture) non endommagé. En effet, dans le cas d'une température de réparation de 90°C, la recouvrance est de 27, 34 et 55% pour des temps de réparation de respectivement 12, 24 et 48h.

La mobilité est ici la même car la température est constante mais laisser le matériau se réparer pendant un temps plus long permet aux chaînes de diffuser plus longtemps au sein du matériau et permet un plus grand nombre d'échange de liaisons autour des points de réticulation. La diffusion est possible dans le matériau car le Tg est de l'ordre de -50°C. Ainsi, il y existe une équivalence temps/température sur la réparation. Il est possible d'atteindre un taux de récupération *x* des propriétés initiales pour un échantillon réparé à *t* et *T*. Ce même taux de réparation peut être atteint avec un couple *t'* et *T'* avec *T'* supérieure à *T* et *t'* inférieure à *t* ou alors avec un couple *t''* et *T''* où *t''* est supérieure à *t* et *T''* inférieure à T. Le processus de réparation n'est dans ce cas pas thermostimulé mais la température accélère la redistribution des liaisons en accord avec le caractère ionique de l'agent réticulant à l'interface hybride.

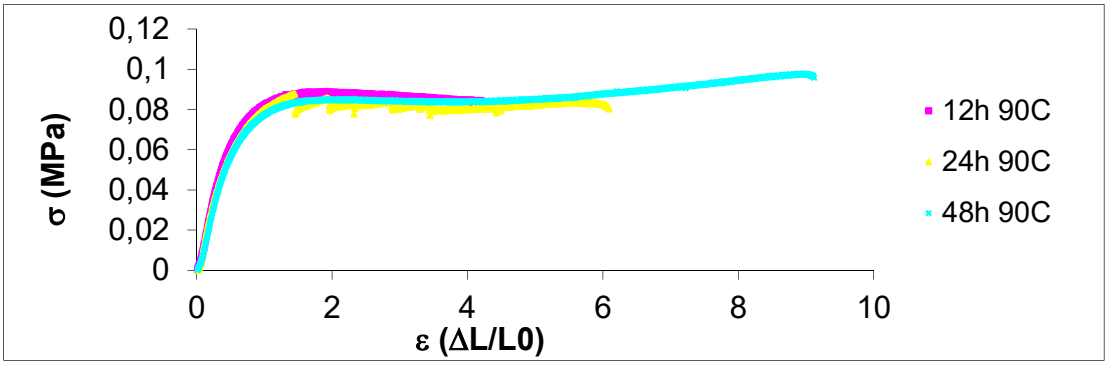


Figure 69: Courbes de traction pour des matériaux réparés pendant 12, 24, 48h à 90°C.

III.1.4 Influence du taux de cluster

Dans le paragraphe précédent, le taux de cluster était fixé à 2% en masse par rapport à l'acrylate de n-butyle. Ce taux était purement arbitraire, il est en effet possible de dissoudre jusqu'à 10% en masse de cluster d'étain $BuSn_{12}(AMPS)_2$ dans l'acrylate de n-butyle. Au-delà de 10%, le cluster n'est plus soluble dans le monomère et le matériau obtenu après polymérisation n'est plus homogène, c'est pourquoi dans ce paragraphe les analyses se limiteront à un taux de cluster de 10% en masse par rapport au monomère.

La Figure 70 représente le test de réparation en traction de trois matériaux à différents taux de cluster : 2, 4 et 10%. L'allure des courbes est toujours la même, on a toujours un comportement d'élastomère.

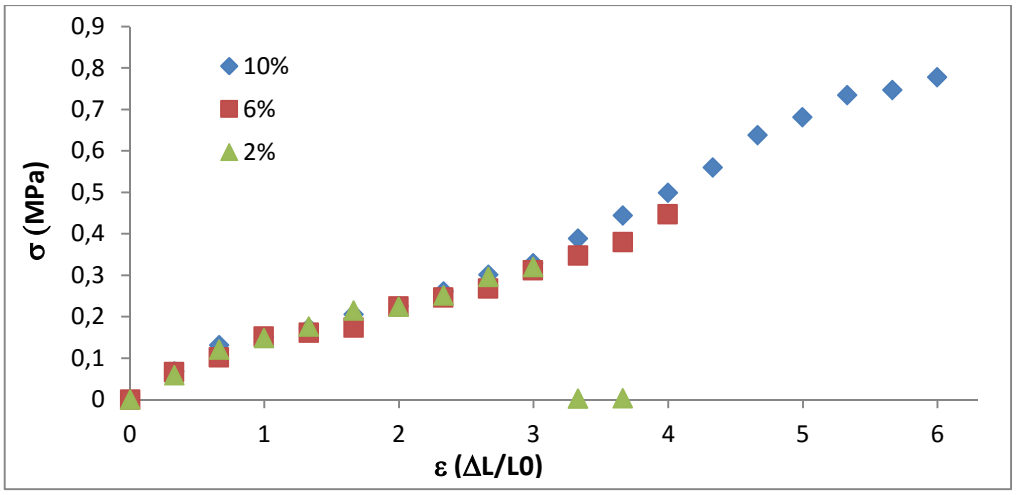


Figure 70 : courbes de tractions pour des taux de 2, 6 et 10% de $BuSn_{12}$ réparés pendant 24h à 90°C, vitesse de traction : 100mm/min.

A priori, l'augmentation du nombre de nœuds de réticulation peut provoquer deux phénomènes antagonistes : soit cela induit une augmentation de la contrainte des chaînes macromoléculaires et la réparation sera plus lente voire nulle. Les mesures de module par DMTA (cf II.2.c) prouvent que plus il y a de cluster plus le module est élevé et donc plus le réseau est contraint. Soit au contraire, l'apport de liaisons ioniques donc réversibles confère plus de dynamique en favorisant une réticulation plus importante des chaînes.

Expérimentalement, lorsque le taux de cluster augmente, l'allongement à rupture des matériaux réparés augmente pour un même traitement thermique. En effet, sur la Figure 70, il apparaît que pour un couple temps/température fixé (24h/90°C), la recouvrance est augmentée

avec le taux de cluster: respectivement 18, 24 et 36% pour des taux 2, 6 et 10%. L'augmentation du nombre de points de réticulation permet une réparation plus efficace (en terme de recouvrance de l'allongement à la rupture). L'augmentation du nombre de points de réticulation ioniques au voisinage de la zone endommagée favorise les possibilités d'échange de liaisons permettant de combler l'endommagement, ce qui favorise le processus de réparation des matériaux.

III.1.5 Impact de la réparation sur le module de conservation du matériau

Une caractéristique importante du matériau polymère est son module de conservation G' et notamment son évolution en fonction de la température. Dans la description du matériau non endommagé, il a été vu que le matériau hybride réticulé par le cluster d'étain $(BuSn)_{12}(AMPS)_2$, se comporte comme un élastomère (II.2.3). Il est intéressant d'observer la réponse du matériau réparé après avoir subi un endommagement drastique.

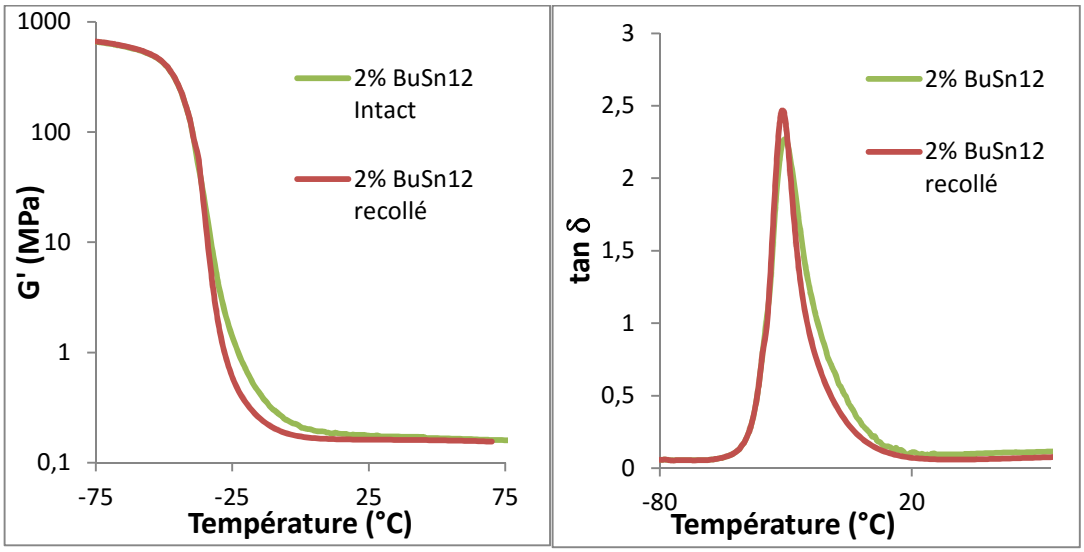


Figure 71: Evolution du module de conservation de torsion G' et de tan δ en fonction de la température, vert: 2%$BuSn_{12}$ intact, rouge: 2% $BuSn_{12}$ coupé/réparé à 90°C pendant 48h.

La Figure 71 présente l'évolution du module de conservation en torsion, G', en fonction de la température. Le matériau coupé puis réparé répond de la même manière que le matériau intact. La fracture ou les restes de microfissures qui n'ont pas été complètement réparés n'influent pas ou peu sur le module. Lors de l'endommagement, des liaisons covalentes comme les liaisons ioniques ont été détruites, seules les liaisons ioniques peuvent

se reconstituer et pourtant le module de conservation matériau n'est pas affecté. Malgré la coupure des liaisons covalentes, les points de réticulation ioniques permettent au réseau 3D de se reformer. Ainsi le matériau une fois réparé, peut toujours être utilisé dans cette gamme de température et pour ce type de sollicitation car il garde ses propriétés initiales.

III.2 Mise en évidence de la re-distribution des liaisons au sein du matériau

La partie précédente a mis l'accent sur les caractéristiques mécaniques des matériaux réparés notamment par DMTA et tests de traction. Dans cette partie, l'objectif est dans un premier temps de démontrer que le réseau au sein du matériau est dynamique et notamment qu'il est possible de remodeler le matériau dans n'importe quelle forme. Il s'agit d'apporter une preuve macroscopique de la mobilité de l'agent réticulant au sein du matériau. Dans un deuxième temps, via la RMN DOSY et la mesure des coefficients de diffusion de la nanobrique, l'objectif est de donner des éléments de compréhension du mécanisme de la dynamique du matériau à l'échelle moléculaire.

III.2.1 Mise en évidence du caractère dynamique par la relaxation des contraintes.

III.2.1.1 Observation qualitative du phénomène de relaxation des contraintes (thermoformage).

Un moyen de prouver qu'il y a bien une mobilité au sein du réseau polymère/cluster d'étain est de mettre en évidence la présence d'un phénomène de relaxation des contraintes. Pour ce faire, le matériau est soumis à une deformation fixe pendant un laps de temps donné. Ensuite le matériau est libéré de la déformation imposée (Figure 72). La déformation est apliquée de telle sorte à torsader une éprouvette de traction.

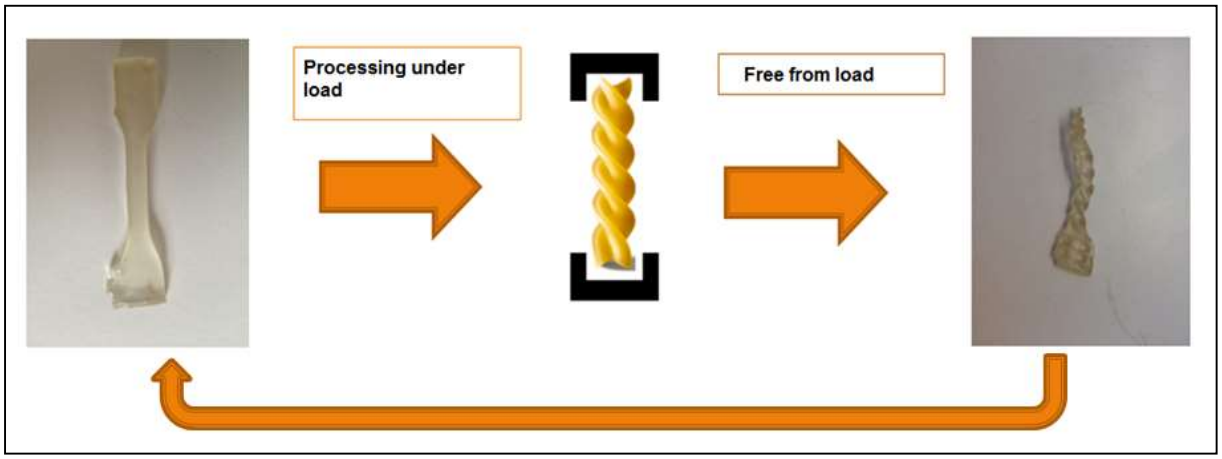


Figure 72: Expérience de relaxation de contrainte

Pour un échantillon de poly(acrylate de n-butyle) réticulé par 2%wt de cluster d'étain, la forme une fois libérée de la contrainte est toujours celle imposée par la deformation, c'est-à-dire un « fusilli ».

Il est intéressant de noter que le même résultat est atteint pour un traitement d'une nuit à 90°C et de 2 semaines à température ambiante. Cela confirme que le matériau possède des propriétés dynamiques à température ambiante. De plus, une fois la forme torsadée obtenue, il est possible par un traitement identique de se ramener à la forme de départ. L'expérience peut être répétée plusieurs fois sur un même échantillon et aboutit toujours au même résultat. Enfin, la forme obtenue en fin de traitement sous contrainte est une forme stable. Par exemple, si l'échantillon torsadé est traité à nouveau à 90°C pendant une nuit (ou 2 semaines à températures ambiante), cette fois-ci sans contrainte, sa forme ne va pas évoluer et sera toujours la même que celle obtenue à la fin du traitement sous contraintes. Pour que le matériau soit remis en forme une contrainte est impérative.

Dans le cas d'un échantillon de poly(acrylate de n-butyle) réticulé par le 1-6 hexane diol diméthacrylate la forme résiduelle n'est pas celle imposé par la contrainte, le matériau ne peut être remodelé à façon comme c'est le cas pour le matériau hybride. Le mouvement des chaînes entre points de réticulation est possible mais ceux-ci étant fixes, ils limitent le mouvement des chaînes.

Ainsi, la différence de comportement entre le poly(acrylate de n-butyle) réticulé par 2% en masse de cluster d'étain et le matériau témoin illustre bien que la capacité du matériau hybride à relaxer les contraintes ne peut être dû qu'à la présence de liaisons réversibles dans le matériau. Pour ce qui est du mécanisme de relaxation, l'hypothèse est que

lorsque le matériau subit une déformation constante, la contrainte induit une réorganisation des nœuds de réticulation jusqu'à un état stable.

III.2.1.2 Quantification du phénomène de relaxation.

Pour quantifier le phénomène de relaxation, il est possible de suivre la variation de la contrainte en fonction du temps résultant de l'application d'une déformation constante. Le protocole expérimental est le suivant : à t=0 une déformation est appliquée et maintenue constante jusqu'à la fin de la mesure et l'évolution du module avec le temps est mesuré.

La Figure 73 illustre les deux types de comportements classiques d'une telle expérience. Dans le cas d'un polymère réticulé, cas A, une contrainte élastique apparaît immédiatement, puis il y a une diminution de la contrainte jusqu'à une valeur non nulle à cause de la réponse viscoélastique du matériau. Dans le cas d'un polymère non réticulé, cas B, une contrainte élastique apparaît immédiatement et diminue de manière non linéaire jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle à temps très long. Cela est caractéristique de la réponse visqueuse de ce type de polymère.

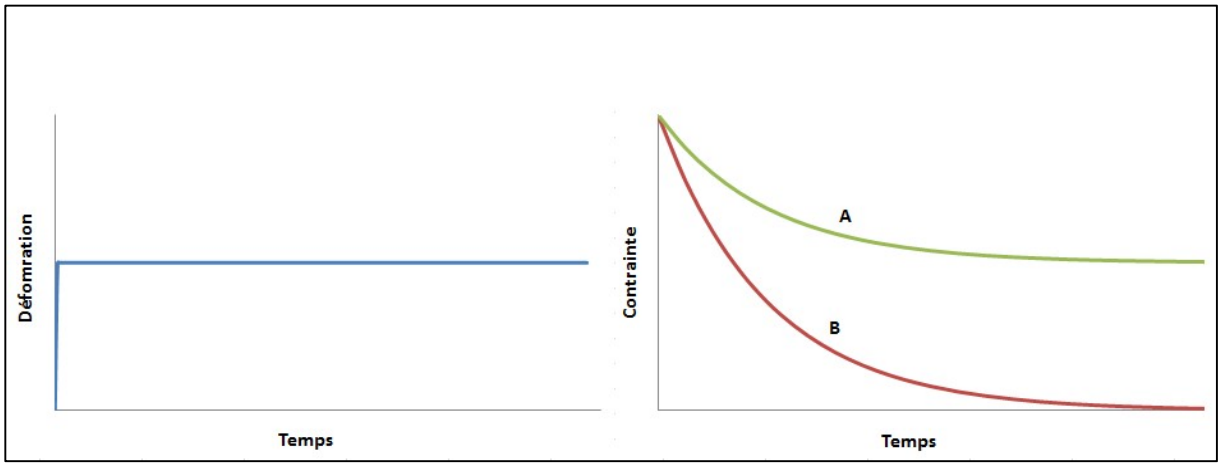


Figure 73: Consigne en déformation (gauche) et réponse en relaxation (droite) de contrainte A: réseau polymère B: polymère non réticulé[113].

Une expérience de ce type est donc réalisée sur le poly(acrylate de n-butyle) réticulé par 2%wt de $BuSn_{12}(AMPS)_2$. Le résultat est présenté en Figure 74. La courbe rouge est celle obtenue pour le matériau témoin (réticulé de façon covalente), la courbe bleue est celle obtenue pour le matériau hybride. La mesure a dans les deux cas été réalisée à 90°C pour

une déformation de 5% en torsion. Il apparaît clairement que dans le cas du matériau hybride la relaxation est beaucoup plus rapide et importante que dans le cas du matériau témoin. Cela conforte l'hypothèse d'un mécanisme de relaxation différent entre les deux matériaux. L'un étant conçu pour avoir un réseau dynamique et l'autre non. Dans le cas du matériau réticulé organiquement, le seul facteur permettant de relaxer est la mobilité des chaînes de l'élastomère mais cette mobilité est limitée par les points de réticulation covalents du réseau. A l'inverse dans le cas du matériau réticulé par le cluster, en plus de la mobilité des segments de chaînes, les points de réticulation sont labiles donc la relaxation est plus importante.

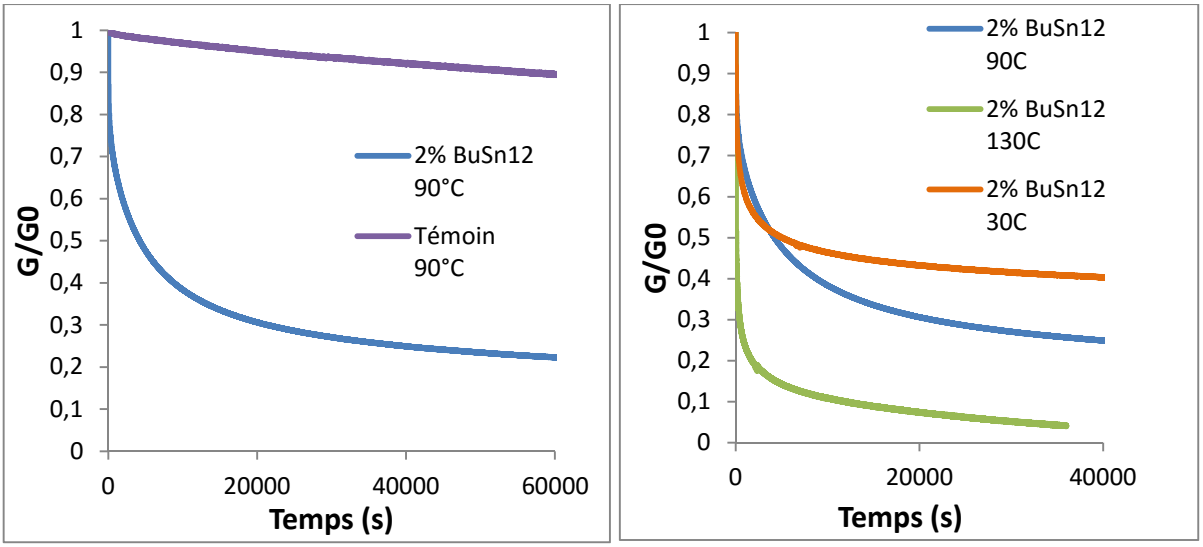


Figure 74: Essais de relaxation, gauche : bleu=matériau réticulé par 2% de $BuSn_{12}$, rouge : matériau témoin. Droite= matériau réticulé par 2% de $BuSn_{12}$ à 30 (orange), 90 (bleu) et 130°C (vert)

De plus, il est possible de mettre en évidence le fait que la température permet d'accélérer la redistribution de liaison. En effet la courbe verte représente la relaxation à 130°C de l'hybride réticulé par un même taux d'agent réticulant. Il est alors évident que la relaxation est plus rapide lorsque la température est plus élevée. Ce qui peut être expliqué par une plus grande mobilité des chaînes et par l'accélération de l'échange des points de réticulations avec la température. Il est intéressant de noter que la température joue un rôle d'accélérateur de la redistribution de liaisons mais que le phénomène est bien le même à température ambiante. En effet, la courbe orange représente l'expérience à une température de 30°C, l'allure de la courbe est la même que lorsqu'on augmente la température. Le comportement à 30°C est également très différent de celui observé pour un matériau réticulé de façon covalente prouvant bien que le réarrangement à lieu à plus basse température.

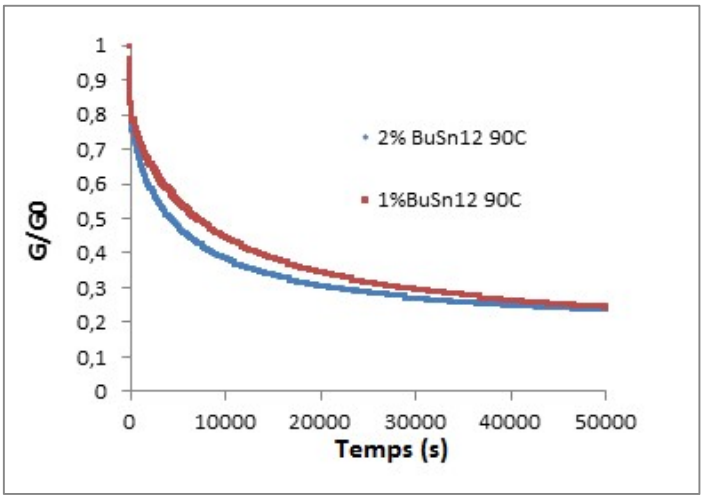


Figure 75: Essai de relaxation, à 90°C, différent % en cluster (rouge=1%, bleu=2%)

La Figure 75 permet de comparer la relaxation pour deux taux de cluster, en rouge 1% et en bleu 2%. Il apparaît que l'évolution est quasi-identique malgré 2 fois plus de points de réticulation dans le matériau. Une hypothèse pouvant expliquer cela est que l'augmentation de la densité de points de réticulation permet certainement plus d'échanges de ligands et donc ne gêne pas la redistribution du réseau.

En conclusion, ces analyses nous ont permis de mettre en évidence la redistribution des liaisons au sein de l'hybride notamment en démontrant de manière très visuelle (expérience du fusilli) qu'il y avait bien une redistribution de liaisons puis en quantifiant ce phénomène. Au niveau macroscopique, il ne fait plus aucun doute que le matériau possède une réticulation dynamique.

III.2.1.3 Modèle de Maxwell.

Afin d'extraire des courbes expérimentales des temps de relaxation, il est possible de modéliser les expériences à l'aide des équations de Maxwell[113] pour la relaxation d'un matériau viscoélastique.

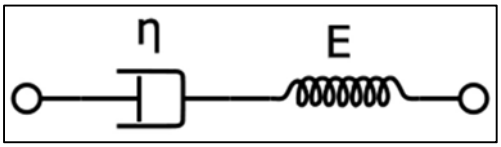


Figure 76 : Branche du modèle de Maxwell pour un matériau viscoélastique.

Le modèle de Maxwell assimile un matériau viscoélastique à un ressort, représentant la composante élastique et un amortisseur, pour la composante visqueuse, ces deux éléments étant montés en série. E représente le module du ressort et η la viscosité Newtonienne de l'amortisseur. La contrainte ressentie par les deux composants est donc la même et leurs déformations s'ajoutent pour donner celle du système. Dans le cas d'une expérience de relaxation de contrainte la réponse s'écrit :

$$G(t)= G_0 \exp(-t/\tau)$$

Dans le cas de matériau plus complexe, afin de modéliser le comportement du système il est possible d'associer plusieurs branches en parallèle. La réponse en relaxation de contrainte est donc :

$$G(t)= \Sigma\, G_i \exp(-t/\tau_i)$$

Le matériau hybride poly(acrylate de n-butyle) réticulé par le cluster d'étain peut être modélisé par deux branches de Maxwell.

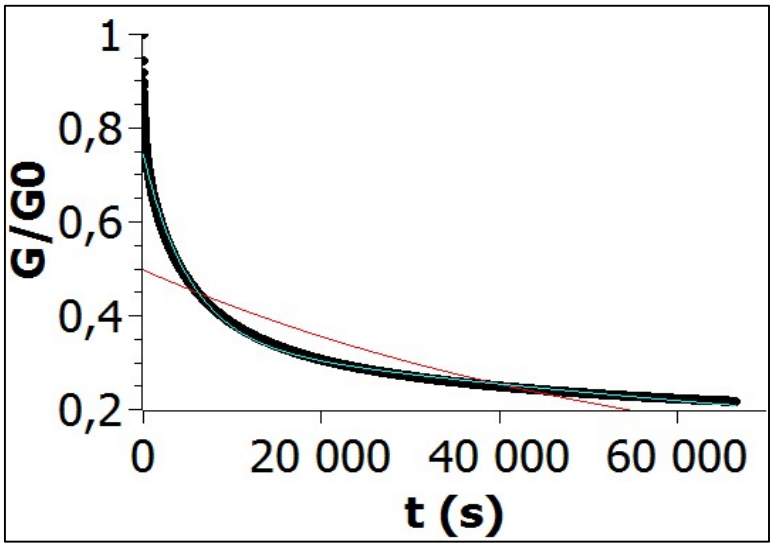


Figure 77: 2% $BuSn_{12}$ à 90°C et déformation=5% et ajustement avec une branche de maxwell (rouge) et deux branches de maxwell (bleu cyan)

La courbe d'ajustement correspondant au modèle de Maxwell apparaît en bleu cyan sur la Figure 77. La courbe rouge qui correspond à un matériau avec un seul temps caractéristique ne correspond pas à la réponse du matériau. La courbe bleu cyan correspond à un matériau avec deux temps caractéristiques, le modèle semble bien décrire l'évolution de la relaxation dans le matériau soumis à une déformation constante. Il y a donc deux temps de relaxation.

Comme pressenti via l'allure des courbes il apparaît que l'augmentation de la température diminue les deux temps caractéristiques du système (Tableau 10). L'augmentation de température accélère à la fois la vitesse d'échange des points de réticulation et la mobilité des chaînes qui sont deux phénomènes probables à l'origine de la relaxation ne permettant pas d'attribuer un temps à chaque phénomène.

Tableau 10 : Evolution des temps de relaxation de Maxwell avec la température pour un matériau à 2% en masse en $(BuSn)_{12}AMPS_2$ pour une déformation de 5%

Température	**t_1 (s)**	**t_2 (s)**
30°C	7390	966000
60°C	5130	133000
90°C	3310	61640
130°C	1680	49840
90°C Réticulant organique	73400	/

En faisant varier le taux de réticulant (Tableau 11) dans le matériau et en mesurant la relaxation à une température fixe, il apparaît que l'augmentation du nombre de points de réticulation tend à faire diminuer les temps de relaxation. Augmenter le nombre de points de réticulation dans un matériau classique revient à lui accorder moins de degré de liberté. Ici, les points de réticulation étant dynamiques, la mobilité semble accrue. Cette expérience va dans le même sens que l'expérience de réparation (III.1.4) où il a été montré qu'un matériau plus réticulé se réparait plus rapidement.

Tableau 11 : Evolution des temps de relaxation de Maxwell avec la composition à 90°C

Matériau	**t_1 (s) à 90°C**	**t_2 (s) à 90°C**
1% $BuSn_{12}$	4670	63410
2% $BuSn_{12}$	3310	61640
4% $BuSn_{12}$	2270	43880

Le travail de Leibler et al[62] apporte des informations quant à l'origine des temps de relaxation. En effet, le matériau qu'il décrit est un réseau époxy fortement réticulé qui répond avec un seul temps de relaxation. Ce temps de relaxation est attribué à l'échange des points de réticulation dans le matériau par transesterification. La réponse du matériau hybride réticulé par du $(BuSn)_{12}AMPS_2$ est décrit par deux temps de relaxation. Contrairement au matériau de Leibler et al, la réticulation est plus faible (0.09% molaire par rapport à l'acrylate de n-butyle dans le cas du matériau à 2%w, soit environ 1 motif réticulant toutes les 1000 unités de répétition). Les segments de chaînes entre points de réticulation sont donc mobiles et leurs mouvements contribuent certainement à la relaxation de contrainte. Les deux temps caractéristiques de la relaxation pourraient être liés à l'échange de ligands des clusters, ce qui correspond à la redistribution des points de réticulation, et à la dynamique des chaînes de faible Tg dans le matériau.

Le matériau témoin réticulé de manière organique (0.09% en mol soit l'équivalent du matériau réticulé par 2% de $BuSn_{12}$) peut être ajusté par une courbe à un temps de relaxation, ce temps ne peut être associé qu'à la relaxation des chaînes. Ce temps est de 73400 s à 90°C pour une déformation de 5% ce qui est du même ordre de grandeur que le t_2 (dans les mêmes conditions de mesure) du matériau hybride (61640 s). Cet élément permet de confirmer l'hypothèse attendue que la dynamique des chaînes est impliquée dans la relaxation du matériau.

Il n'est cependant pas possible d'attribuer chacun des temps à un phénomène, car les deux phénomènes sont intrinsèquement liés entre eux. En effet, la présence des points de réticulation ioniques influe sur le mouvement des chaînes et la mobilité des chaînes est essentielle pour l'échange des ligands autour des clusters (points de réticulation ioniques).

Les expériences de relaxation de contraintes montrent bien que d'un point de vue macroscopique, le matériau est dynamique. Le modèle de Maxwell a permis de quantifier cette dynamique en utilisant un modèle simple. Le matériau possède deux temps caractéristiques qui ont un lien avec les échanges de ligands des clusters et la mobilité des chaînes dans le réseau. A 90°C, les temps de relaxation sont de l'ordre de l'heure pour le plus court (t_1) et de la dizaine d'heure pour le plus long (t_2).

III.2.1.4 Estimation de l'énergie d'activation

Grâce à la mesure des temps de relaxation, il est possible d'estimer une énergie d'activation associée à chacun de ces temps. Les temps de relaxation diminuent avec la température. En effet, la loi d'Arrhenius relie les constantes de temps à des énergies d'activation des phénomènes associés :

$$1/t \; \alpha \; \exp(-Ea/RT)$$

La Figure 78 représente ln (1/t) en fonction de 1/T, les courbes sont ajustées par des droites d'Arrhenius de sorte que la pente correspond à Ea/R ou R est la constante des gaz parfait. Les énergies d'activations correspondantes respectivement à t_1 et t_2 sont 15kJ/mol et 30kJ/mol.

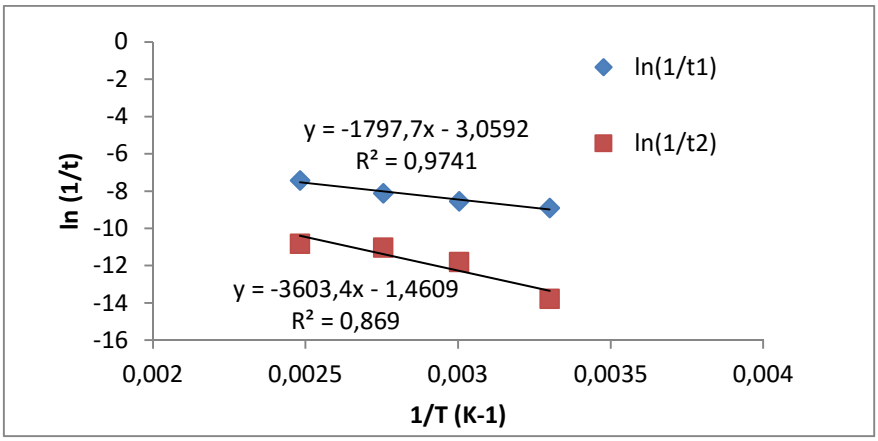


Figure 78 : Evolution de $\ln(1/t_1)$ en bleu et $\ln(1/t_2)$ en rouge en fonction de l'inverse de la température et droite d'Arrhénius.

A titre de comparaison, l'énergie de dissociation de liaisons H dans un système supramoléculaire a été évalué à 40-60 kJ/mol[63,65,64] et à 45-150 kJ/mol pour la dissociation des liaison métal/ligand dans certains ionomères,[66] dans le cas de la redistribution de liaison par transesterification[62], l'énergie d'activation est de l'ordre de 80 kJ/mol. L'énergie de dissociation d'une liaison C-C est de l'ordre de plusieurs centaines de kJ/mol. Les énergies estimées dans le cas du matériau hybride sont très faibles, ce qui est en accord avec des énergies de liaisons supramoléculaires.

III.2.2 Mise en évidence du caractère dynamique à l'échelle moléculaire via la RMN DOSY.

III.2.2.1 La RMN DOSY

La RMN DOSY[114,115] (Diffusion Ordered SpectroscopY) est une méthode d'analyse non-invasive qui permet de différencier des espèces chimiques selon leur coefficient de diffusion et donc selon leur taille dans le milieu où elles se trouvent. La RMN DOSY peut être vue comme une chromatographie effectuée par RMN.

La mesure du coefficient de diffusion par la RMN est possible via une séquence d'écho de spin à gradients de champs pulsés. La Figure 79 illustre le type de séquence utilisée. La séquence consiste à appliquer une impulsion 90° qui bascule l'aimantation dans le plan XY puis une première impulsion de gradient de champ de durée δ. Pendant la durée de cette impulsion, la fréquence de Larmor devient une fonction de la coordonnée spatiale du gradient, ce qui conduit à un déphasage dépendant de cette coordonnée : $\Delta\phi = \gamma G z \delta$, où γ est le rapport gyromagnétique, G l'intensité du gradient, z la coordonnée spatiale et δ la durée de l'impulsion de gradient. Il en résulte un codage spatial, au travers de la phase de l'aimantation, en fonction de la position le long de l'axe du gradient appliqué. Une impulsion de 180°, appliquée après un temps τ, permet de refocaliser l'évolution due aux déplacements chimiques. La seconde impulsion gradient, identique à la première, permet le décodage de la phase avant l'enregistrement de l'écho de spin au temps 2τ**.** Après le second gradient deux scénari sont envisageables. Soit les molécules n'ont pas subi de translation durant la période Δ qui sépare les deux impulsions gradient, alors le codage et le décodage spatial des phases se compensent exactement, et l'écho de spin est maximum avec une amplitude seulement gouvernée par la relaxation T_2. Soit les molécules en solution se sont déplacées le long de l'axe du gradient au cours de l'intervalle Δ, la seconde impulsion de gradient ne compense pas parfaitement la première et l'intensité de l'écho est atténuée.

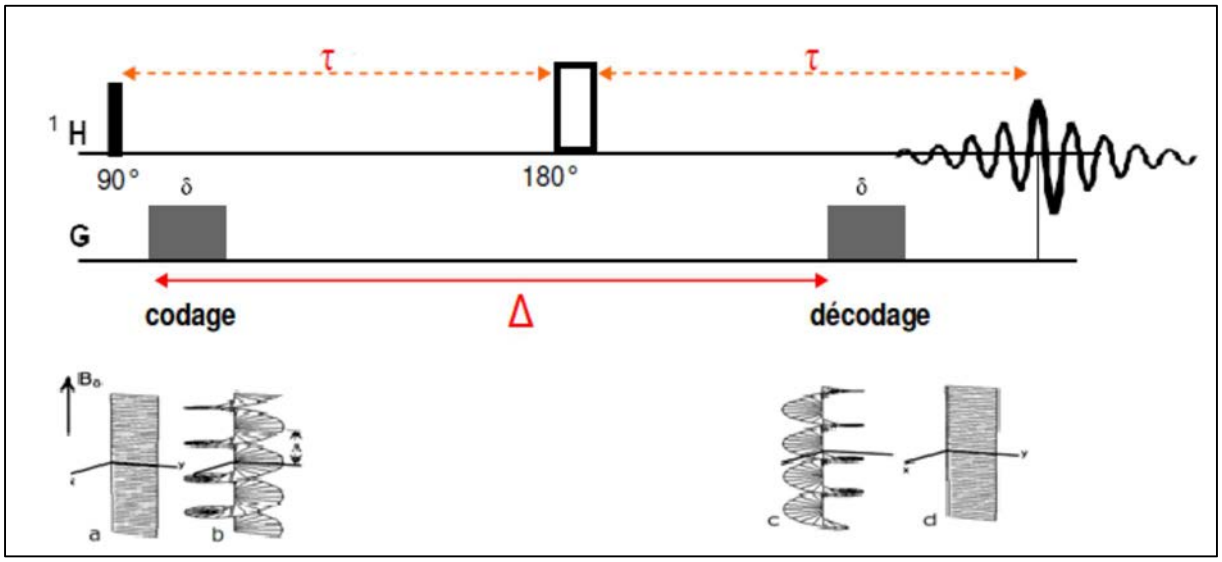


Figure 79 : séquence d'écho de spin à gradient pulsé[116].

Pour mesurer un coefficient de diffusion, une série d'expérience est effectuée en gardant la durée de l'écho constante et en augmentant progressivement l'intensité du gradient de 2% à 90% de sa valeur maximale. L'intensité de signal peut alors s'écrire (Figure 80) :

$$I = I_{(G=0)} \exp\left(\left(-D(\gamma G\delta)^2(\Delta - \frac{\delta}{3})\right)\right)$$

Figure 80 : équation reliant l'intensité de signal à la valeur du coefficient de diffusion.

Il suffit alors de tracer $\ln(I/I_0)$ en fonction de $(\gamma G\delta)^2(\Delta-\delta/3)$, le coefficient de diffusion est alors la pente de la courbe.

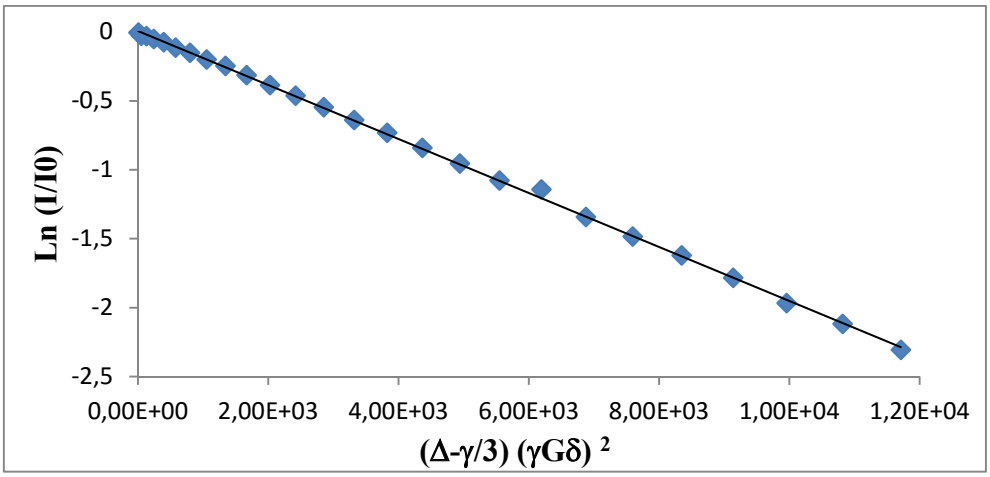


Figure 81 : Evolution du logarithme de l'aire du pic entre 7.7 et 7.8 ppm du CH aromatique du ligand du cluster $BuSn_{12}(PTS)_2$ en fonction du carré gradient.

La Figure 81Figure 80 est le résultat de l'expérience de diffusion du cluster $BuSn_{12}(PTS)_2$ dans du chloroforme. Le pic considéré est un des protons aromatiques du ligand paratoluène sulfonate, PTS (signal entre 7.7 et 7.8 ppm). Les points forment une droite dont il est possible d'extraire le coefficient de diffusion du cluster dans le chloroforme : 4 .9 10^{-10} m^2 s^{-1}.

Dans le paragraphe suivant, la séquence[117] pour mesurer la diffusion en proton est celle décrite par Wu et al (1995). Il s'agit d'une séquence LEDBPGP2S. Cette séquence inclut un échostimulé, un gradient bipolaire et un délai d'attente afin de limiter la relaxation en T_2 et minimiser les courants de Foucault. La séquence utilisée pour mesurer le coefficient de diffusion en étain[118] est celle décrite par Wu et al (1996). Il s'agit d'une mesure sur l'étain mais impliquant un transfert du proton vers l'étain ce qui permet d'augmenter l'intensité du signal et de diminuer la durée de l'impulsion gradient (car le rapport gyromagnétique de l'étain est trois fois plus petit que celui du proton).

III.2.2.2 Mesure des coefficients de diffusion

La RMN DOSY permettant la mesure des coefficients de diffusion, il est intéressant de les mesurer dans le matériau dans le cas d'un système dynamique. En effet, la mise en évidence de la mobilité des espèces au sein du matériau et notamment des clusters serait un argument fort en faveur du mécanisme de réparation proposé.

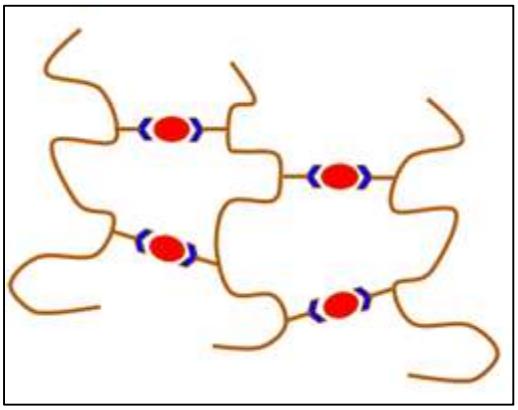


Figure 82 : Schéma du matériau

Il est difficile de travailler sur le matériau en RMN du solide car le taux massqiue d'étain étant faible, il n'est pas possible d'obtenir un signal. Une autre solution a dû être développée pour permettre d'obtenir des résultats. Ainsi, les mesures ont été effectuées via la RMN liquide dans le matériau gonflé par un solvant non dissociant. L'objectif est de mettre en évidence le mouvement des points de réticulation (Figure 82), ou la capacité de mobilité d'un cluster d'un point de réticulation à un autre. Les mesures du coefficient de diffusion des ligands via RMN ^{1}H et du cœur via RMN ^{119}Sn ont été tentées. Malheureusement la mesure directe des coefficients est impossible car les signaux sont trop faibles pour réaliser des acquisitions de qualité qui permettraient d'obtenir les coefficients de diffusion.

Afin de contourner ce problème, du cluster $BuSn_{12}(PTS)_2$ est introduit dans le milieu. Ce cluster possède des ligands paratoluène sulfonate non réactifs qui seront libres de s'échanger avec les ligands AMPS qui associés au cœur organostannique constituent les points de réticulation du cluster. Le milieu à considérer est alors un gel de matériau hybride gonflé par du $CDCl_3$ dans lequel sont introduits des cluster libre $BuSn_{12}(PTS)_2$.

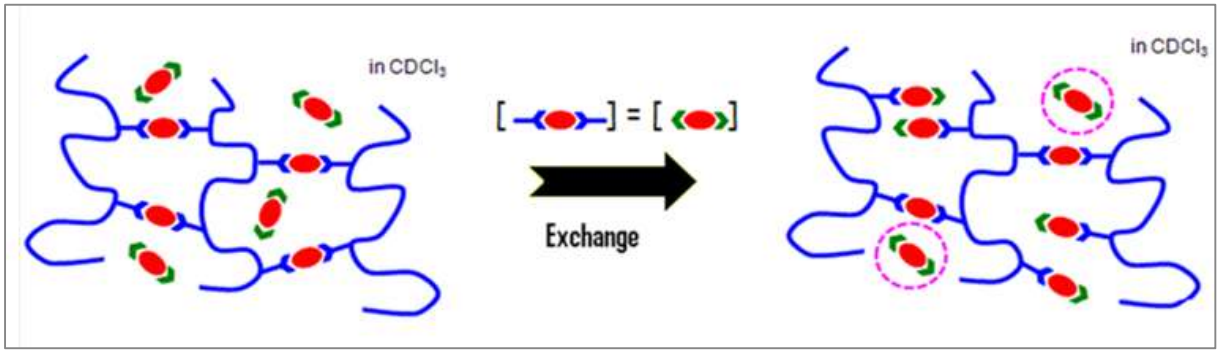


Figure 83: Schéma de l'expérience de diffusion

A t=0, deux populations de cluster coexistent dans le milieu, ceux possédants deux ligands PTS (en vert) et ceux possédants deux ligands AMPS (en bleu) qui assurent la tenue mécanique du matériau. Ensuite le milieu s'équilibre et trois espèces sont en présence, les clusters $(AMPS)_2$, les clusters $(PTS)_2$ et les clusters qui portent les deux ligands AMPS-APTS (Figure 83). L'objectif de la manipulation est de mettre en évidence des différences de comportement des coefficients de diffusion selon le milieu dans lequel se trouvent les clusters, un matériau réticulé par du $(BuSn)_{12}AMPS_2$ ou réticulé de manière covalente.

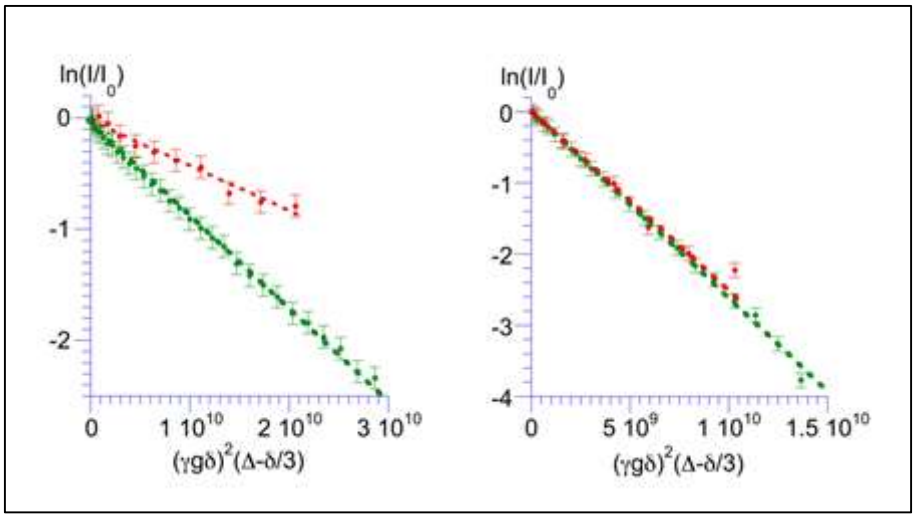


Figure 84: Résultats de la RMN DOSY, via la RMN ^{119}Sn en rouge et ^{1}H en vert, dans le matériau réticulé par 6% de $(BuSn)_{12}AMPS_2$ (gauche) et dans un matériau témoin réticulé par un diméthacrylate (droite).

La Figure 84 représente les résultats de la RMN DOSY, à gauche dans le matériau hybride et à droite dans le matériau réticulé organiquement (le témoin). La courbe verte correspond à la mesure via la RMN ^{1}H de l'évolution d'un signal correspondant à un proton aromatique du PTS lié au cluster (C<u>H</u>, 7.7-7.8 ppm). La courbe rouge correspond à la mesure via la RMN ^{119}Sn de l'évolution du signal des atomes d'étain en coordinence 6 (C<u>Sn</u>O_5, -463 ppm). La pente de la droite correspond au coefficient de diffusion. Ainsi dans le matériau témoin, les coefficients de diffusion mesurés via le proton et l'étain sont identiques, ils décrivent la diffusion d'une espèce qui n'interagit pas avec le matériau dans lequel elle circule. A l'inverse, la mesure du coefficient de diffusion dans le matériau hybride ne donne pas le même résultat selon la sonde proton ou étain. Le coefficient de diffusion mesuré via le proton est deux fois plus grand que celui mesuré via l'étain. Ce résultat semble tout à fait

surprenant, car le solvant ($CDCl_3$) n'étant pas dissociant le cœur du cluster et ligand ne sont pas séparés.

Le paragraphe suivant est consacré à une étude de l'échange qui permet de mieux comprendre ce phénomène.

III.2.2.2.1 Etude de l'échange

Afin de comprendre les résultats de la RMN DOSY, il convient d'étudier l'influence de la possibilité d'un échange de ligand entre cluster et de tenter de comprendre l'impact d'un tel échange sur la diffusion.

L'échange met donc trois espèces en présence, le cluster $BuSn_{12}(AMPS)_2$ soit avec deux ligands AMPS qui sont reliés aux chaînes macromoléculaires, le cluster $(BuSn)_{12}(PTS)_2$ soit avec deux ligands PTS qui sont non fonctionnels et donc non reliés au polymère et enfin le cluster $(BuSn)_{12}(AMPS)(PTS)$, qui porte un ligand PTS non lié et un ligand AMPS lié au polymère. La Figure 83 schématise la situation au sein du matériau. L'équation de cet échange peut s'écrire :

$$(BuSn)_{12}(AMPS)_2 + (BuSn)_{12}(pTs)_2 \rightleftarrows 2\ (BuSn)_{12}(AMPS)(pTs)$$

Les concentrations initiales étant :

$$[BuSn_{12}(AMPS)_2]_0 = C_1$$

$$[BuSn_{12}(pTs)_2]_0 = C_2$$

$$[BuSn_{12}(AMPS)(pTs)]_0 = 0$$

A l'équilibre les concentrations sont :

$$[BuSn_{12}(AMPS)_2] = C_1\text{-}x$$

$$[BuSn_{12}(pTs)_2] = C_2\text{-}x$$

$$[BuSn_{12}(AMPS)(pTs)] = 2x$$

L'hypothèse que les affinités de l'$AMPS^-$ et du pTs^- pour le $BuSn_{12}^{2+}$ sont identiques et indépendantes du second anion est raisonnable car il s'agit de sulfonate dans tous les cas, alors

$$K = \frac{(2x)^2}{(C_1 - x)(C_2 - x)} = 1 \quad \text{(Eq.1)}$$

Et

$$3x^2 + (C_1 + C_2)x - C_1C_2 = 0 \quad \text{(Eq.2)}$$

Soit C, la concentration totale en $BuSn_{12}^{2+}$:

$$C = C_1 + C_2$$

et u, la fraction initiale de $BuSn_{12}(AMPS)_2$:

$$C_1 = uC \quad \text{et} \quad C_2 = (1 - u)C$$

L'équation 2 peut se réécrire

$$3x^2 + (C)x - u(1 - u)C = 0 \quad \text{(Eq.2')}$$

La solution positive est

$$x = \frac{C}{6}\left[\sqrt{1 + 12u(1 - u))} - 1\right]$$

La Figure 85 représente ainsi les fractions molaires des trois espèces en présence en fonction de la fraction initiale en $(BuSn)_{12}(AMPS)_2$.

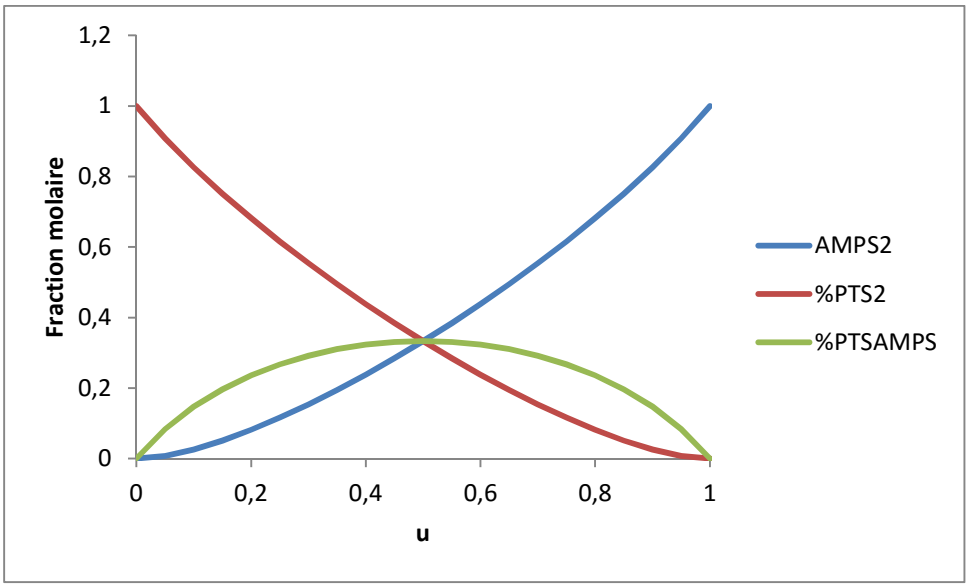


Figure 85: fraction molaire des trois espèces en présence en fonction de la fraction molaire initiale (notée u) de $BuSn_{12}(AMPS)$

III.2.2.2.2 Influence de l'échange des anions sur les coefficients de diffusion apparents.

Le système dans lequel la mesure a été effectuée est le réseau obtenu par copolymérisation du poly(acrylate de n-butyle) avec la nanobrique fonctionelle $BuSn_{12}(AMPS)_2$. Après gonflement de ce réseau par du $CDCl_3$ et addition de $BuSn_{12}(PTS)_2$, l'équation qui régit le système est donc :

$$(BuSn)_{12}(AMPS)_2 + (BuSn)_{12}(pTs)_2 \rightleftarrows 2\ (BuSn)_{12}(AMPS)(pTs)$$

Parmi les trois espèces en présences, seule l'espèce $(BuSn)_{12}(PTS)_2$ a la capacité de diffuser librement dans le réseau, son coefficient de diffusion sera noté D_F dans la suite. Les deux autres espèces sont liées au réseau polymère via le ligand AMPS. Ces deux espèces peuvent être considérées comme immobiles du point de vue de la diffusion translationnelle. (D_G=0).

Le coefficient de diffusion d'une espèce X présente sous deux formes A et B correspondant chacune à une vitesse de diffusion différente s'écrit :

$$D_X = X_A D_A + X_B D_B,$$

Avec X_A et X_B fraction molaires de A et B.

L'équilibre étant supposé rapide au regard de la mesure de la diffusion, les coefficients de diffusion peuvent s'écrire (f correspond à la fraction molaire d'une espèce):

$$D_1=Dapp(PTS/^1H\text{-}DOSY)=f(PTSmobile)*D_{F=}(C_2-x)/C_2 * D_F$$

Ce coefficient est le coefficient de diffusion du ligand PTS mesuré via la RMN du proton.

$$D_2=Dapp(BuSn_{12}/^{119}Sn\text{-}DOSY)=f(BuSn_{12}\ mobile)*D_{F=}(C_2-x)/C * D_F$$

Ce coefficient est le coefficient de diffusion du macrocation $BuSn_{12}^{2+}$ mesuré via la RMN de l'étain.

Les mesures des deux coefficients de diffusion conduisent à des coefficients de diffusion apparents différents dont le rapport est le rapport de la concentration totale en macrocations $BuSn_{12}^{2+}$ sur la concentration initiale en $BuSn_{12}(PTS)_2$

$$D_1/D_2=C/C_2$$

Ainsi en prenant en considération la possibilité d'un échange au sein du gel, il apparaît clairement que le coefficient de diffusion du signal du PTS mesuré via la ^{1}H-DOSY et le coefficient de diffusion du signal du $BuSn_{12}$ mesuré via la ^{119}Sn-DOSY sont différents. En particulier dans le cas où la quantité de $BuSn_{12}(PTS)_2$ ajoutée est égale à celle de $BuSn_{12}(AMPS)_2$ initiale, le rapport des coefficients de diffusion est 2.

L'étude de l'échange et en particulier l'étude de l'influence d'un échange sur la mesure des coefficients de diffusion a mis en évidence un accord entre la théorie et l'expérience. La différence de valeur des coefficients de diffusion mesurée via la ^{1}H-DOSY et la ^{119}Sn-DOSY est due à la possibilité d'un échange entre les différentes espèces de clusters.

D'un point de vue moléculaire, la RMN-DOSY permet de mettre en évidence la mobilité au sein du matériau et augmente la compréhension du phénomène de réparation au niveau structural.

III.3 Expérience de recyclage

Les paragraphes précédents montrent que le matériau n'est pas seulement capable de se réparer suite à un endommagement mécanique, mais qu'il peut également se réorganiser complètement sous contrainte. Il devient alors intéressant de mettre en place une expérience de recyclage (Figure 86) pour tester complètement le matériau du point de vue de la réparation.

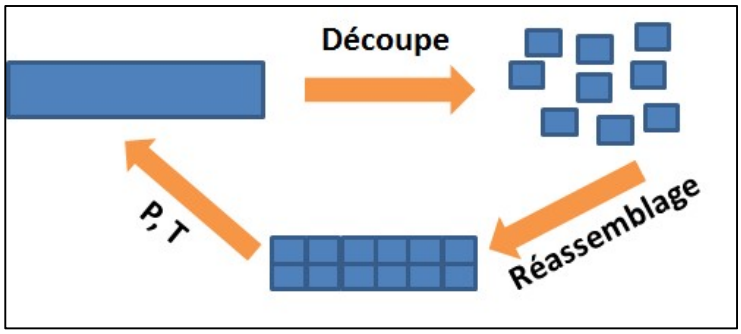


Figure 86: Schéma de l'expérience de recyclage

L'étude des propriétés thermo-mécaniques du matériau hybride a montré que le matériau se comportait comme un élastomère. Or, les élastomères étant réticulés de manière permanente n'ont pas la possibilité d'être recyclés. Il a été montré dans la partie III que le matériau possédait une réticulation dynamique donc son recyclage est envisageable. Le matériau hybride est donc un élastomère avec la propriété de recyclage, ce qui en fait un matériau unique.

Un échantillon est coupé en de multiples morceaux puis les morceaux sont remis en contact sous pression dans la forme désirée et subissent un traitement thermique afin d'accélérer le phénomène de réparation/réarrangement pour obtenir un matériau homogène. Les propriétés de ce matériau pourront alors être évaluées et comparées avec le matériau initial.

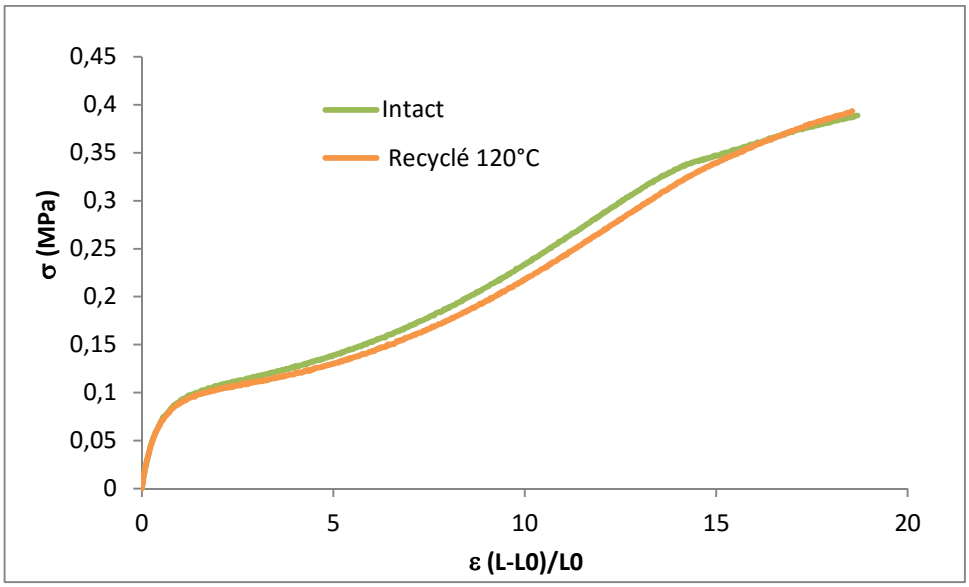


Figure 87: Comparaison de la courbe de traction d'un échantillon à 4% en masse $BuSn_{12}$ recyclé (une nuit à 120°C) et d'un échantillon à 4%wt $BuSn_{12}$ intact. Vitesse de traction= 200mm/min.

La Figure 87 permet de comparer la réponse en traction d'un échantillon à 4% en masse de $(BuSn)_{12}AMPS_2$ intact et du même échantillon après avoir été recyclé une nuit à 120°C. Cela correspond à la sollicitation aux grandes déformations. Il apparaît que l'allongement et la contrainte à la rupture de l'échantillon recyclé sont tout à fait comparables à ceux de l'échantillon intact. La recouvrance est de 100%. La DMTA (Figure 88) quant à elle permet de tester le comportement aux petites déformations. L'évolution du module, G' avec la température étant la même pour le matériau initial et le matériau recyclé, à l'exception d'un léger décalage de la Tg. La valeur du module n'est pas affectée par le recyclage (0.180 MPa pour l'intact contre 0.178 MPa pour le recyclé). Il est possible de conclure que dans la limite des petites déformations, le recyclage permet une récupération des propriétés mécaniques du matériau.

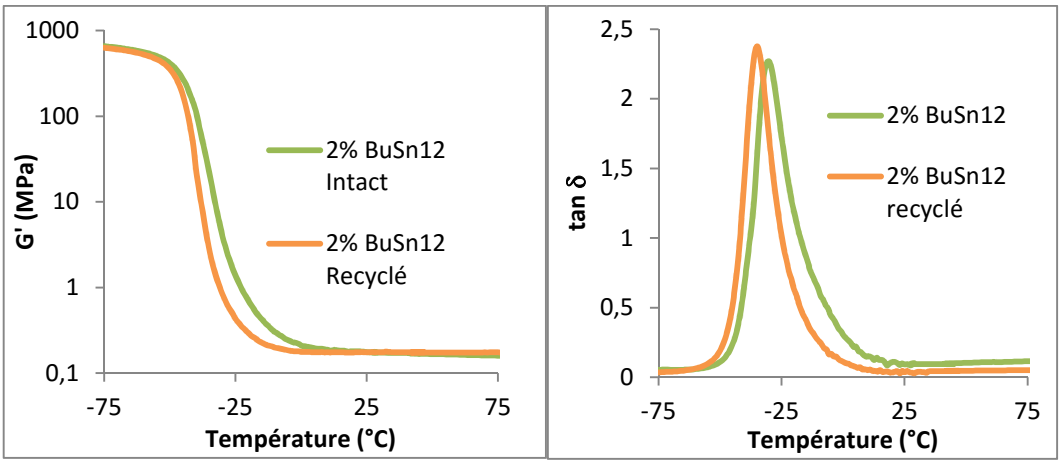


Figure 88 : Evolution du module de conservation et de tan δ en fonction de la température, vert: 2%$BuSn_{12}$ intact, orange: 2% $BuSn_{12}$ recyclé une nuit à 120°C.

Le recyclage permet de retrouver les propriétés initiales du matériau. Les multiples endommagements sont compensés par une redistribution du réseau et les propriétés mécaniques aux grandes et petites déformations ne sont pas affectées. Cela va dans le sens de l'hypothèse de l'III.1.e, à savoir que malgré les liaisons (covalentes comme ioniques) rompues lors de l'endommagement mécanique, la redistribution des points de réticulation permet de reconnecter toutes les chaînes du réseau, permettant de recouvrir ses propriétés initiales.

IV De l'oxo-cluster d'étain aux nanoparticules.

Les "Nanocale Ionic Materials" (NIMs) sont des nanoparticules de silice hybride décrites par Giannelis et al[119,120,121]. Il s'agit de nanoparticules inorganiques ayant une couronne de ligands organiques qui portent une paire d'ions. Les propriétés de ces matériaux dépendent de la nature du cœur de la particule et du couple couronne/contre ions. Les propriétés mécaniques peuvent aller du solide vitreux au liquide ionique[120]. Le contre ion choisi peut être un polymère et le matériau obtenu peut ainsi se comporter comme un matériau hybride où les nanoparticules jouent le rôle de réticulant entre chaînes polymères[121]. La Figure 89 illustre l'utilisation de nanoparticules greffées par des groupements sulfonates qui interagissent avec des poly(oxyde d'éthylène) fonctionnalisés par des amines afin de former un NIMs. La connexion des polyéthers entre eux par un diisocyanate aboutit dans une dernière étape à la formation d'un matériau réticulé.

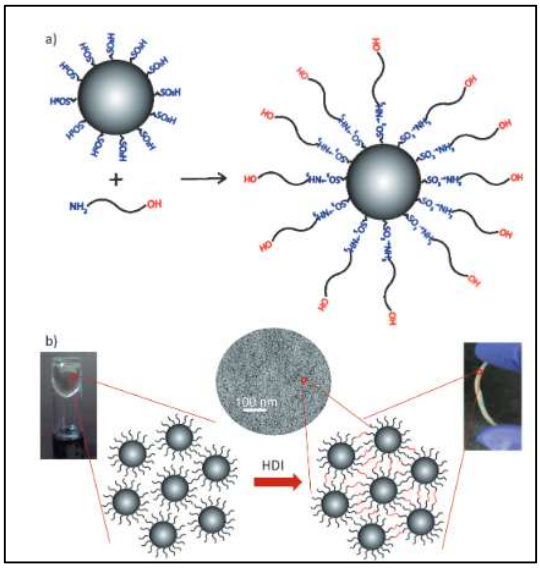


Figure 89 : NIMs basées sur des nanoparticules de silice[121], a) fonctionnalisation des nanoparticules, b) création du matériau hybride réticulé.

Ce dernier type de NIMs est particulièrement intéressant pour la conception de matériaux à la réticulation dynamique. En effet, si la réticulation est assurée par des liaisons ioniques, il est possible que le matériau ait des propriétés dynamiques de remise en forme et d'auto-réparation.

Cette partie est consacrée à la conception d'un élastomère réticulé par ces nanoparticules chargées. La particule hybride sera une nanoparticule de silice fonctionnalisée

par un ammonium quaternaire, le contre ion sera un sulfonate afin de compenser la charge qui portera un groupement méthacrylate afin de permettre la copolymérisation de la particule avec de l'acrylate de n-butyle pour former l'élastomère hybride réticulé de manière ionique.

Ce type de matériau est le pendant multifonctionnel du cluster d'étain qui ne comporte lui que deux liaisons ioniques par cluster. La nanoparticule peut porter plusieurs dizaines de liaisons ioniques. Il sera intéressant de comparer les propriétés dynamiques à la lumière de la différence du nombre de ligands et donc de la densité de sites dynamiques.

IV.1 Synthèse

IV.1.1 Fonctionnalisation des nanoparticules de Ludox

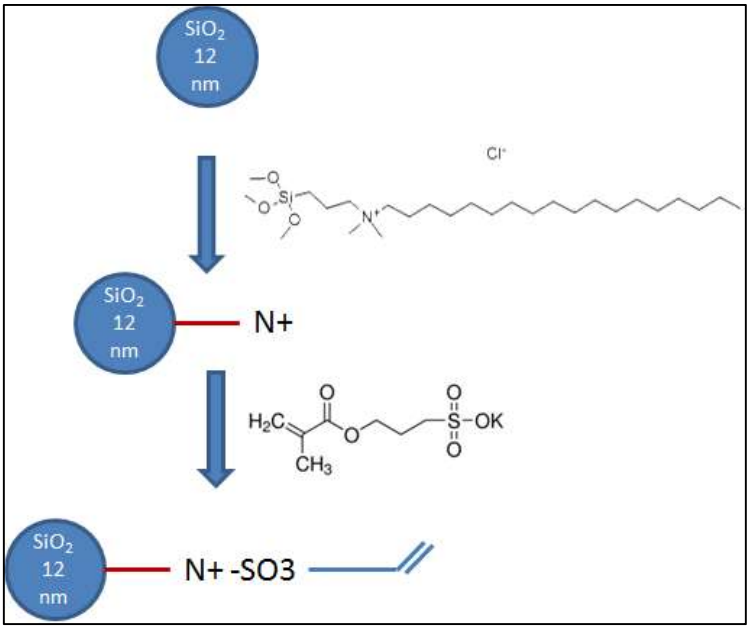


Figure 90 : Schéma de la synthèse des nanoparticules hybrides.

La première étape de la synthèse (Figure 90) consiste à greffer un ammonium quaternaire sur la particule. Ce greffage s'effectue par ajout du chlorure d'ammonium de diméthyloctadécyl 3-(triméthoxysilyl)propyl (ou NC18+) dans une solution de nanoparticules de silice de 12 nm de diamètre (Ludox HS-40) à 40% en masse dans l'eau (pH9). L'ajout du silane se fait à température ambiante, goutte à goutte, à pH4 afin de favoriser le greffage de l'organosilane sur les particules au détriment de l'homocondensation des silanes.[122,123] L'ajout du silane provoque un blanchissement de la solution. Une fois tous les silanes ajoutés la

solution est agitée pendant 20 min. La poudre issue de cette première étape est lavée afin d'éliminer les silanes en excès puis récupérée par centrifugation.

En comparant le spectre infrarouge (Figure 91) de la silice (Ludox HS40) et celui de la silice issue de la réaction avec le silane, il apparaît que la bande correspondant aux hydroxyles de surface des nanoparticules (ν_{OH}=3368 cm^{-1}) a disparu confirmant ainsi qu'il y a bien eu greffage du silane à la surface de la silice.

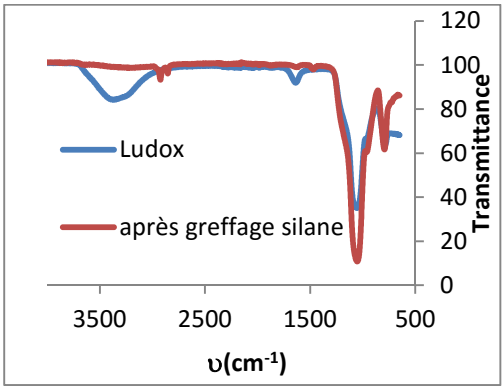


Figure 91 : Spectres IRTF des particules de silice seule (bleu) et après greffage du silane (rouge)

Dans la deuxième étape, l'ajout du contre ion fonctionnel (Figure 90), permet la formation d'une paire d'ions sulfonate/ammonium et la double liaison va permettre de connecter les particules avec le polymère. Les nanoparticules fonctionnalisées par l'ammonium quaternaire sont dispersées dans l'eau puis le sel de potassium de 3-sulfopropyl méthacrylate est ajouté, ce qui provoque une sédimentation des particules. Le précipité obtenu est lavé afin d'éliminer le réactif qui n'aurait pas réagi puis récupéré par centrifugation.

En comparant le spectre infrarouge des particules greffées issues de la première étape et celui après ajout du contre ion polymérisable après lavage et centrifugation (Figure 92), le pic caractéristique des carbonyles des groupements méthacrylate à $\nu_{C=O}$=1717 cm^{-1} est présent, confirmant ainsi qu'il y a bien interaction entre l'amine quaternaire et le sulfonate.

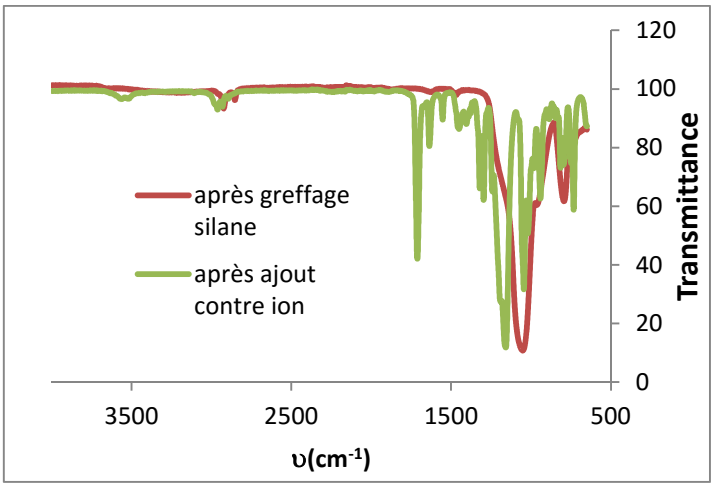


Figure 92 : Spectres IRTF des particules hybrides après ajout du silane (rouge) et fonctionnalisation par le méthacrylate (vert).

Une réaction témoin sans particule de Ludox a été effectuée dans les mêmes conditions (ajout du silane goutte à goutte dans l'eau à pH4 à température ambiante). Le mélange ne blanchit pas après l'étape 1, il n'est pas possible de récupérer de poudre en centrifugeant. L'étape 2 ne conduit également pas à la formation d'un précipité ; ce qui permet d'envisager que les organosilanes non ou partiellement condensés qui n'auraient pas réagis avec les particules de Ludox sont éliminés au cours des étapes de lavage et de centrifugation.

Il est possible de déterminer par analyses thermogravimétriques (ATG) le nombre de groupements fonctionnels à la surface des nanoparticules de silice (Tableau 12). Pour cela, une rampe en température de 30°C à 1200°C à 5°C/min sous air a été effectuée. La perte de masse Δw qui correspond à la dégradation de la partie organique de l'échantillon est mesurée. La matière restante dans le creuset est la silice SiO_2 pure (vérification par infra-rouge). On peut ainsi déterminer la densité de greffage $d=\frac{\Delta w}{M}$ avec M la masse molaire de la partie dégradée[124]. A partir de la densité de greffage, il est possible de calculer le nombre de groupements présents à la surface : $X=\frac{d\,Na}{S}$ avec $\mathcal{N}a$ le nombre d'Avogadro et S la surface spécifique. La surface spécifique[125] est définie comme la surface développée par la nanoparticule, considérée comme sphérique, à partir du volume de la nanoparticule; le tout divisé par la densité. Ce qui revient à ce que la surface spécifique correspond à $S=\frac{3}{R\,d}$ (R = rayon des particules, 6 nm).

Dans le cas des nanoparticules commerciales de silice utilisées de 12 nm de diamètre, la surface spécifique est en moyenne égale à 227m²/g. Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus après les deux étapes de greffage et de fonctionnalisation des nanoparticules de silice. Il y a donc 0,95 silane par nm^2 de silice (soit en moyenne 200 groupements chlorure d'ammonium par particule) et la seconde étape aboutit à 0,45 de groupements méthacrylate par nm^2 de silice (soit 90 groupements en moyenne par particule) et 45% de paires d'ions polymérisables. Ainsi parmi les silanes greffés dans la première étape, certains sont fonctionnels, c'est-à-dire que leur charge est compensée par un sulfonate polymérisable, alors que d'autres ne le sont pas, leur charge étant compensée par un ion chlorure.

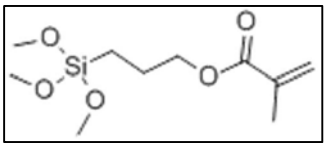


Figure 93 : Structure chimique du MPTES (3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane)

Des nanoparticules de référence ont également été fonctionnalisées à partir des mêmes particules de Ludox HS40 par du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTES). (Figure 93). Le lien entre la particule et la fonction polymérisable est dans ce cas covalent.

Tableau 12 : Résultats de l'ATG après l'étape de greffage et de fonctionnalisation des nanoparticules.

	Δw1	Silane/nm^2	Silane/particule	Δw2	Méthacrylate/nm^2	Méthacrylate/particule
N+-	17.5	0.93	200	20.37	0.44	90
Référence	2.25	0.575	110	_	0.575	110

IV.1.2 Synthèse du matériau hybride

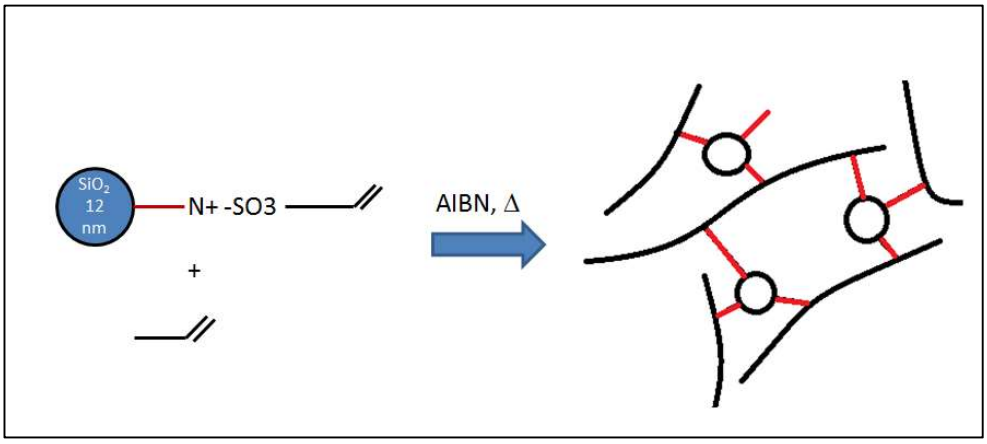


Figure 94 : Schéma de la synthèse du matériau

Le matériau est synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle, 2% en masse de silice hybride sont dissoutes dans l'acrylate de n-butyle puis 1% en mol d'amorceur thermique (AIBN) par rapport à l'acrylate de n-butyle est ajouté (Figure 94). Le mélange homogène est introduit dans un moule et après une nuit à la température de décomposition thermique de l'AIBN (70°C), un monolithe est obtenu. Dans la suite, le matériau considéré est toujours un matériau réticulé par 2% en masse de particule de silice décrite précédemment.

Le matériau témoin est synthétisé de la même façon en utilisant 2% en masse de nanoparticules de référence fonctionnalisées par du MPTES. Les nanoparticules et la matrice poly(acrylate de n-butyle) sont alors liées par des liaisons covalentes. Le taux de groupements polymérisables peut être considéré comme équivalent pour les deux types de nanoparticules (une centaine de groupements méthacrylate en moyenne). Les monolithes obtenus sont homogènes d'un point de vue macroscopique car transparents.

IV.2 Propriétés du matériau

IV.2. 1. Propriétés mécaniques

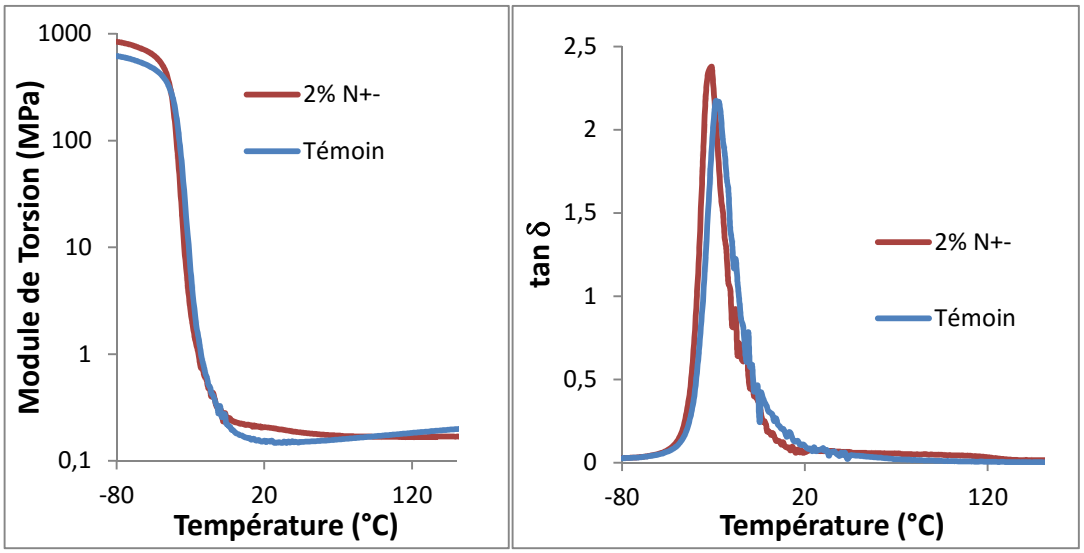


Figure 95 : Evolution du module de torsion de conservation, G' (gauche) et de tan δ (droite) avec la température pour le matériau réticulé de manière ionique et le matériau témoin

Les évolutions du module avec la température sont comparables à celle d'un élastomère (Figure 95). A basse température les deux matériaux sont dans un état vitreux puis au-delà de la Tg du poly(acrylate de n-butyle). Il y a une forte chute du module puis un plateau caoutchoutique qui confirme que les matériaux sont réticulés. Les Tg sont de -32°C pour le matériau réticulé de manière ionique et -29°C pour le témoin (mesurées au maximum de tan δ). Alors que dans le cas du matériau témoin, la valeur du module sur le plateau augmente avec la température, dans le cas du matériau réticulé de façon ionique, le module G' diminue légèrement avec la température. Ceci peut s'expliquer, comme dans le cas du poly(acrylate de butyle) réticulé par les clusters d'étain, par une mobilité autour des points de réticulation qui augmente avec la température, ce qui va dans le sens d'une réticulation dynamique.

Le module, G' du matériau réticulé de manière ionique par 2% en masse de nanoparticules est de 0.16 MPa à 25°C et celui du PABu réticulé par 2% en masse de $(BuSn)_{12}AMPS_2$ (cf II.2.3) est de 0.18 MPa. La masse molaire des nanoparticules étant plus élevée que celle du cluster d'étain, pour un même taux massique de points de réticulation (2%), le nombre de cluster est plus grand que le nombre de nanoparticules. Il y a donc plus de

points de réticulation dans le PABu/$(BuSn)_{12}$ que dans le PABu/nanoparticules. Ce facteur tend à favoriser un module plus élevé dans le cas du PABu/$(BuSn)_{12}$. Cependant, le cluster possède deux ligands polymérisables alors que la nanoparticule en possède 90, ce qui permet à la nanoparticule d'être connectée avec plus de chaînes. Ce facteur tend à favoriser un module plus élevé pour le matériau PABu/nanoparticules. Ces deux facteurs antagonistes font que les modules des deux matériaux sont comparables (0.16 MPa pour le cluster vs 0.18 MPa pour la nanoparticule).

Le module du matériau est également comparable à celui de l'élastomère témoin tout organique réticulé par l'1,6-hexanediol diméthacrylate dont le module est de 0.195 MPa à 25°C. Les nanoparticules n'apportent pas de renfort mécanique au matériau. En effet, la présence d'une couronne dense de ligands à la surface des particules empêche l'adsorption des chaînes en surface des particules, limitant le transfert de charge des particules vers le polymère. Il n'y a donc pas de renforcement du polymère par les particules qui se comportent alors comme les clusters comme des entités moléculaires[113].

Les expériences de gonflement conduisent à un matériau gonflé quel que soit le solvant (chloroforme ou DMF) contrairement au matériau PABu/$(BuSn)_{12}$ où le DMF provoque une dissociation des points de réticulation et donc une fluidification du matériau. La liaison ionique est donc plus forte dans le cas des nanoparticules que dans le cas du cluster d'étain. Lors de l'étape 2 de la synthèse, l'ajout du sulfonate dans l'eau (qui est très dissociant) provoque une précipitation confirmant que la liaison $N^+/SO3^-$ est forte.

IV.2. 2. Propriété de réparation

Figure 96 : expériences de réparation qualitative, à gauche : échantillon réparé 3h à 120°C au repos, au centre: échantillon réparé en extension, à droite : échantillon réparé rompu après extension maximum.

Le triptyque de photos (Figure 96) illustre une expérience de réparation qualitative. A gauche, l'échantillon est un échantillon réparé pendant 3h à 120°C. Cet échantillon est constitué d'une partie jaunâtre due à l'ajout, dans l'étape 1 du greffage de la

nanoparticule, d'un organosilane coloré (Figure 97) non fonctionnel permettant de différencier cette partie de l'échantillon de la partie qui est réticulé par les nanoparticules décrit en IV.1) et ainsi de visualiser la zone où a eu lieu la réparation. La partie centrale du triptyque montre que l'échantillon réparé peut être étendu sans rompre. Enfin, la photo de droite montre que la rupture n'a pas lieu à l'endroit de la réparation ce qui est une preuve qualitative que la réparation est effective.

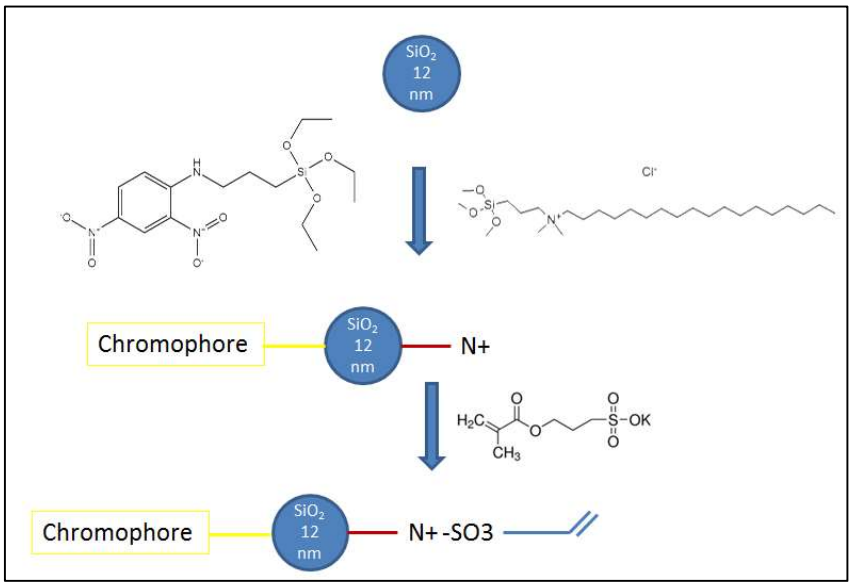


Figure 97 : Greffage de la nanoparticules « colorées » avec l'ajout du N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-2,4-dinitrophénylamine lors de l'étape 1.

Il est à noter la réparation est nécessairement thermostimulée, elle n'a pas lieu à température ambiante. Le matériau témoin une fois coupé en deux morceaux, ne présente pas de propriétés de réparation, indiquant que ces propriétés ne sont pas la conséquence de l'introduction de particules de silice dans les chaînes de poly(acrylate de n-butyle), mais que la nature du lien entre les chaînes et les particules a bien une influence sur la propriété.

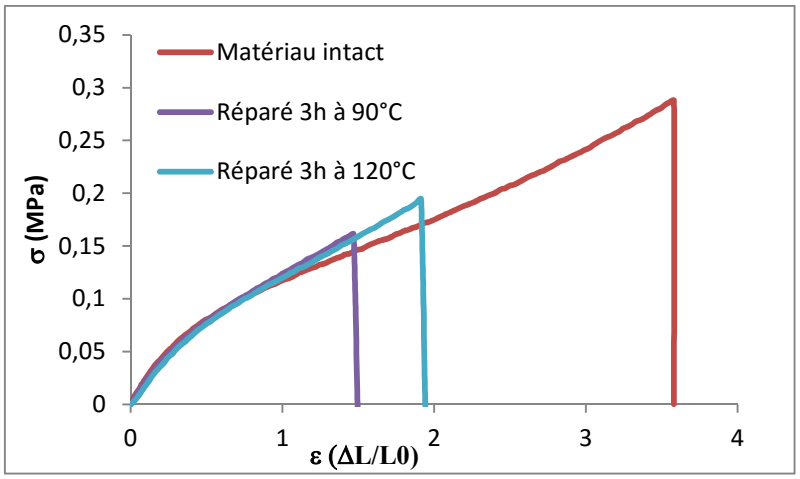


Figure 98 : Courbes contrainte/allongement d'un matériau intact (rouge), d'un matériau réparé 3h à 90°C (violet) et d'un matériau réparé 3h à 120°C (bleu cyan), v=50 mm/min.

L'analyse des courbes contraintes/allongements permet de quantifier la réparation (Figure 98). La courbe contrainte/allongement du matériau intact est la courbe rouge. L'allongement à la rupture est de 3.58 et la contrainte à rupture est de 0.287 MPa. L'allongement est nettement inférieur à celui du matériau réticulé par le cluster d'étain (II.2.4) qui est supérieur à 15. La contrainte est quant à elle supérieure, 0.287 MPa contre 0.11 MPa pour un allongement de 3.58 (à v=50mm/min) pour le matériau réticulé par 2% de cluster d'étain. Cette différence de comportement est à relier avec la différence de type de réticulation : un cluster avec deux ligands fonctionnels contre une particule avec 90 ligands fonctionnels. La force de liaison de la réticulation ionique est également un paramètre qui influe sur la différence de comportement en traction. La liaison étant plus faible dans le cas du cluster d'étain, il est possible que certains clusters s'échangent au cours de la sollicitation en traction. Si la force de liaison ionique est plus forte, la force de rappel élastique des points de réticulation sera plus importante, induisant un allongement à la rupture plus faible et une contrainte à la rupture plus forte.

Les courbes du matériau réparé ont la même allure que celle du matériau intact. Un matériau réparé pendant 3h à 90°C récupère 40% de l'allongement à la rupture et 56% de la contrainte à la rupture alors qu'un matériau réparé pendant 3h à 120°C récupère 54% de l'allongement à la rupture et 70% de la contrainte à la rupture. La température a un effet accélérateur de la réparation car pour le même temps de réparation, un traitement à une température plus élevée aboutit à une meilleure récupération des propriétés mécaniques en traction. Dans les conditions étudiées, il n'est pas possible de récupérer plus de 54% de l'allongement à la rupture. La réparation est moins efficace que dans le cas du $(BuSn)_{12}$ où la

récupération de l'allongement est de 83% (cf III.1.3). Une hypothèse justifiant ce résultat est la différence de mobilité entre la particule et le cluster. En effet, le cluster étant plus petit (4 nm pour sa plus grande dimension contre 12 nm pour la particule), sa diffusion dans le milieu n'en sera que facilitée. De plus, le cluster est lié à deux chaînes polymères alors que la particule est certainement liée à beaucoup plus de chaînes car elle possède 90 ligands fonctionnels. La migration des points de réticulation qui permet la réparation du matériau réticulé par la nanoparticule est possible mais moins efficace que pour le cluster d'étain.

Cette expérience prouve de manière quantitative qu'un matériau constitué de chaînes de poly(acrylate de n-butyle) réticulées de manière ionique par des nanoparticules de silice est capable de se réparer suite à un endommagement drastique (échantillon coupé en deux).

IV.2. 3. Propriété de relaxation des contraintes

Figure 99 : Photos du résultat d'un test de remise en forme pour le matériau réticulé par des liaisons ioniques et le matériau témoin.

La Figure 99 illustre le comportement d'un matériau réticulé de manière ionique par des particules de silice et d'un matériau témoin réticulé de manière covalente par des particules de silice après un test de remise en forme. Les matériaux sont torsadés sous contrainte puis chauffés toujours sous contrainte pendant une nuit puis la contrainte est relâchée. Le matériau réticulé de manière ionique conserve la forme torsadée qui lui a été imposée alors que le matériau témoin retrouve sa forme initiale de barreau. Dans le cas du

matériau témoin, le réseau n'est pas dynamique donc une fois la contrainte supprimée, la force de rappel élastique redonne au matériau sa forme d'origine. Le réseau du matériau réticulé de manière ionique peut quant à lui se réorganiser. Lorsqu'il est sous contrainte il adapte sa forme afin de minimiser les contraintes et conserve donc la forme torsadée qui lui a été imposée lorsque la contrainte est supprimée. Comme dans la cas de l'hybride $(BuSn)_{12}AMPS_2$/poly(acrylate de n-butyle), la forme torsadée est une forme stable : si le matériau torsadé est chauffé sans contrainte, il conserve sa nouvelle forme.

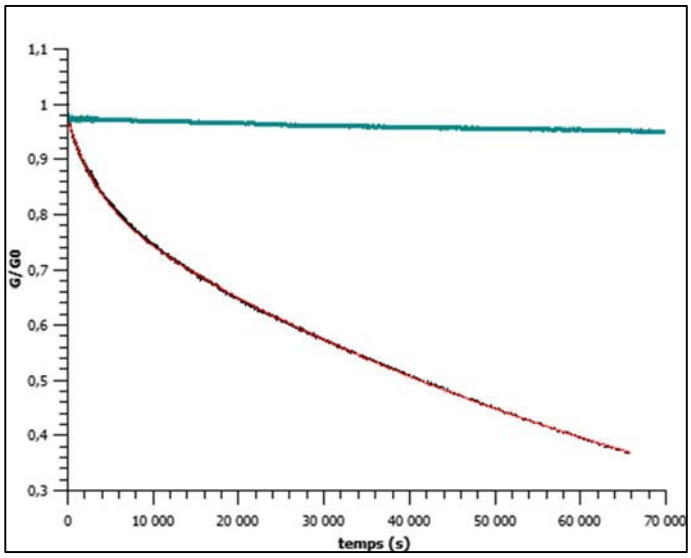


Figure 100 : Evolution de la contrainte avec le temps pour un test de relaxation de contraintes à 130°C, courbe verte du polymère réticulé par les nanoparticules de façon covalente, courbe noire du polymère réticulé par les nanoparticules de façon ionique et courbe d'ajustement (en rouge).

Sur la Figure 100, la courbe noire est la courbe de relaxation du matériau réticulé de manière ionique par les particules de silice, la courbe verte est la courbe de relaxation d'un matériau réticulé par des particules de silice de manière covalente**.** Il est clair que le comportement en relaxation diffère selon la nature des liaisons entre les particules et la matrice organique.

Comme pour le matériau réticulé par du $(BuSn)_{12}AMPS_2$, le matériau réticulé est capable de relaxer ses contraintes bien qu'il soit réticulé. La courbe rouge sur la figure est l'ajustement de la courbe de relaxation par un modèle de Maxwell à deux composantes. Ce modèle décrit bien l'évolution de la contrainte en fonction du temps pour le matériau réticulé

de manière ionique par de la silice. Le matériau réticulé de manière covalente relaxe très lentement comme un matériau réticulé de façon conventionnelle.

La comparaison du comportement en relaxation entre particule de silice et cluster pour un même nombre de points de réticulation n'est néanmoins pas possible directement car la masse molaire respective des points de réticulation est très différente. La comparaison sera donc faite pour une masse de points de réticulation identique, 2% en masse par rapport à l'acrylate de n-butyle.

Le Tableau 13 permet de comparer les temps de relaxation à 130°C des deux types de matériaux à 2% en masse de point de réticulation. Le matériau réticulé par le cluster d'étain relaxe plus vite que celui réticulé par les nanoparticules de silice. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette différence. Le nombre de ligands et donc de liens entre points de réticulation et matrice polymère est 100 fois supérieur dans le cas des particules, la possibilité de redistribution de liaisons autour d'un point de réticulation est plus importante. Néanmoins, les nanoparticules sont plus grosses que les clusters, ce qui doit limiter la diffusion des agents réparants dans le milieu et donc la possibilité d'échange de ligands entre deux particules différentes, en accord avec les données obtenues en traction. Enfin, bien que la liaison soit ionique, il ne s'agit pas exactement des mêmes interactions chimiques (paire d'ions sulfonate/ammonium *vs* sulfonate/macrocation) et donc la force de liaison est certainement différente.

Tableau 13 : Temps de relaxation à 130°C

matériau	**Nombre de ligands**	**température**	**t_1 (s)**	**t_2 (s)**
2% nanoparticules	200	130°C	3600	81500
2% $BuSn_{12}$	2	130°C	1680	49840

IV.2. 4. Recyclage

Le recyclage d'un matériau réticulé de manière ionique par des nanoparticules de silice a été envisagé. Un monolithe a été découpé en plusieurs morceaux puis mis sous pression à 120°C afin de reformer un monolithe homogène. Il n'est pas possible d'obtenir un matériau homogène sur lequel effectuer des tests mécaniques pour quantifier le recyclage. Le recyclage n'est pas possible pour ce type de matériaux.

IV.5. Conclusion

Cette partie décrit l'élaboration d'un matériau hybride basé sur la réticulation ionique de chaînes de poly(acrylate de n-butyle) par des particules de silice. Ce matériaux est un hybride appartenant à la famille des NIMs[119].

Le matériau a un comportement mécanique comparable à un élastomère : les nanoparticules réticulent les chaînes macromoléculaires, la Tg du matériau est largement en dessous de la température d'usage et il présente des propriétés d'élasticité caoutchoutique. Il possède cependant des propriétés dynamiques qui ne sont pas présentes chez les élastomères. Il est, en effet, capable de s'auto-réparer et de relaxer des contraintes qui lui sont appliquées. La réparation, bien qu'effective, n'est pas complète aux températures et aux temps étudiés et le matériau ne peut être recyclé. La taille des particules et le grand nombre de ligands par particules sont des limitations potentielles à la redistribution du réseau. La possibilité de redistribution locale autour d'un point de réticulation est augmentée par rapport aux oxo-clusters mais la redistribution à plus longue distance est limitée d'une part par la taille des nanoparticules et par le nombre de liaisons avec la matrice organique d'autre part. Il est en effet plus facile d'imaginer le déplacement d'une particule liée à deux chaînes plutôt que celui d'une nanoparticule liée à des dizaines de chaînes.

Conclusion

L'élaboration et les propriétés du poly(acrylate de n-butyle) réticulé par une nanobrique hybride, le cluster $BuSn_{12}(AMPS)_2$ ont été décrites dans ce chapitre. La liaison ionique est suffisamment forte pour réticuler les chaînes de poly(acrylate de n-butyle) et suffisamment labile pour assurer une redistribution de liaisons après endommagement mécanique même drastique. La liaison ionique reliant le cœur du cluster à ses ligands confère au matériau des propriétés de réparation allant jusqu'à la récupération d'un allongement à la rupture de 1400%. La réparation peut se faire à température ambiante, et est nettement accélérée par l'augmentation de la température. D'un point de vue mécanique, le matériau se comporte comme un élastomère, avec un module élastique G' autour de 0.1 MPa. Les expériences de rhéologie, par des mesures de relaxation de contraintes, ont permis de mettre en évidence la possibilité du réarrangement des liaisons à l'échelle macroscopique (thermoformage). Le matériau peut ainsi être remodelé à l'infini. La RMN et notamment les expériences de diffusion (RMN DOSY) montre qu'il y a bien une dynamique à l'échelle moléculaire due à la présence du cluster qui permet la réticulation des chaînes.

La dynamique dans le matériau repose sur des liaisons ioniques mais contrairement à la plupart des matériaux supramoléculaires dynamiques décrits dans le chapitre 1, il n'y a pas de dissociation des motifs supramoléculaires puis une réassociation permettant la réparation[7]. En effet, le matériau a un nombre de point de réticulation constant, le moteur de cette réparation est l'échange de ligands autour des cœurs des clusters. Il est possible d'établir un parallèle entre le matériau hybride et les vitrimères[62] où le nombre de points de réticulation est également toujours constant bien que le réseau soit dynamique, permettant d'éviter une chute drastique de la viscosité conduisant à des matériaux qui ont la capacité d'être post-formés.

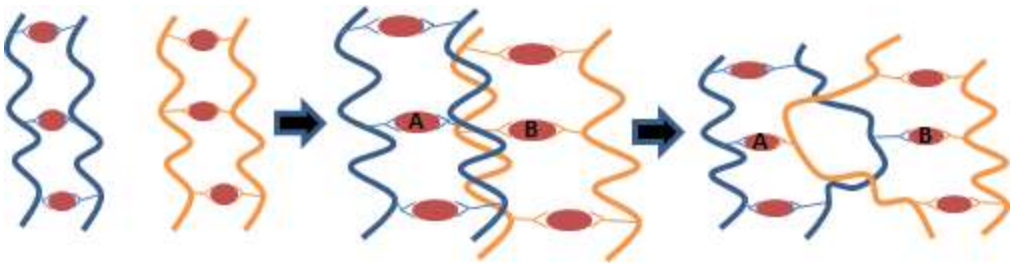


Figure 101 : Proposition de mécanisme de réparation

Le mécanisme de réparation probable est décrit dans la Figure 101; lorsque deux pièces du matériau sont mises en contact, il y a dans un premier temps diffusion des chaînes à travers les surfaces endommagées (entre les chaînes bleues et oranges de la figure) puis, conjointement, il y a échange de ligands entre deux clusters (ici les clusters A et B), ce qui permet d'établir un réseau continu et permanent dans toute la masse du matériau (les chaînes bleues et oranges sont alors connectées).

Le matériau est un bon modèle de réseau dynamique grâce à l'association d'une nanobrique possédant des liaisons réversibles et d'une matrice polymère ayant une forte dynamique car présentant une température de transition vitreuse bien en dessous de la température ambiante. Le matériau peut être considéré comme un vitrimère ionique.

La création d'un matériau réparable basée sur une nanobrique de type nanoparticule connecté à la matrice polymère de manière ionique a également été démontrée. Le matériau obtenu présente des propriétés de réparation et de postformage mais n'est cependant pas recyclable.

Chapitre 3 : Matériaux multiphasés réparables et thermoformables

Introduction

Le chapitre 2 décrit la synthèse et la caractérisation d'un matériau hybride réparable, constitué de poly(acrylate de n-butyle) réticulé par des liaisons ioniques via une nano-brique inorganique. Une des limitations, pour des applications éventuelles de ce matériau pourrait être son module élastique assez bas, de l'ordre de 0.1 MPa en torsion. Ce chapitre sera consacré à la conception et à l'étude d'un matériau basé sur la même nano-brique, le cluster d'étain, $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6](AMPS)_2$ avec pour objectif d'augmenter le module élastique tout en conservant une interface hybride ionique et des propriétés dynamiques.

L'observation de la nature étant toujours source d'inspiration pour le chimiste, le cas du byssus de moule est du plus grand intérêt. En effet, le byssus[126–128], *ensemble de filaments adhésifs sécrétés à la base du pied par certains mollusques bivalves (moule, pinne) qui leur sert à se fixer à un support*, est un matériau nanostructuré composé de protéines de collagènes appelées preCols, qui sont assemblées en triple hélice et qui constituent la partie rigide des fibres sous forme de bâtonnets d'environ 150 nm de long et 1.5 nm de diamètre (Figure 102b). A chaque extrémité des domaines rigides de collagène, se retrouvent des domaines élastomères, extensibles, non-collagéniques riches en groupements histidine et dopamine qui complexent des cations métalliques comme le Fe^{3+}.

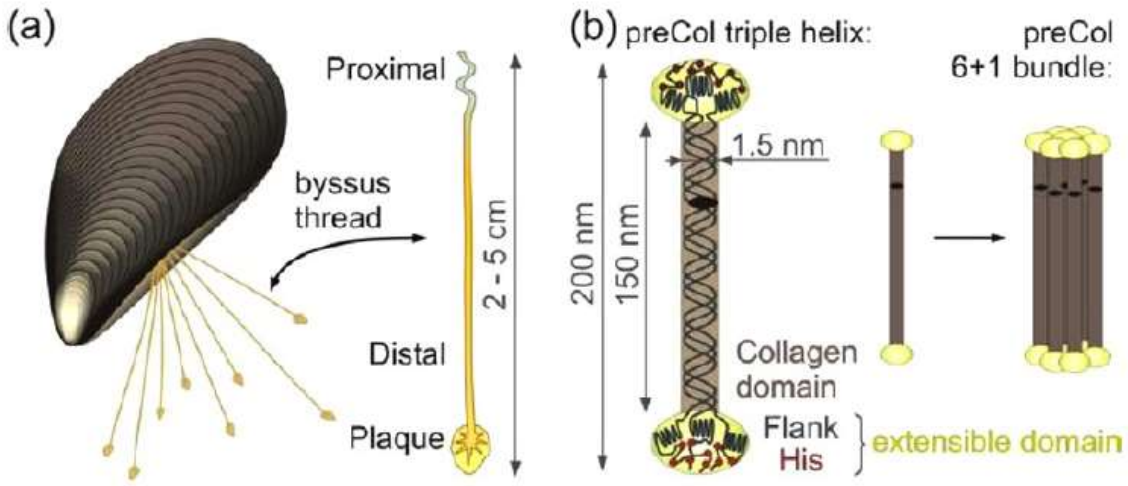


Figure 102 : a) Byssus de moule b) Structure du byssus de moule.[128]

Cette nanostructuration du byssus conduit à un module d'Young qui est de l'ordre de plusieurs centaines de MPa, ce qui est bien supérieur au module d'un élastomère. Lors de la déformation du byssus, les liaisons sacrificielles (Figure 103), de type métal-ligands (*liaisons entre histidine ou dopamine et* Fe^{3+}) sont rompues et sont capables de se redistribuer et de se reformer.

Figure 103 : Liaison sacrificielle dopamine-FeIII dans la zone élastomère du byssus[126].

La Figure 104 illustre ce comportement. La courbe A représente la courbe contrainte/allongement du byssus. La courbe B représente un second cycle effectué immédiatement après le premier, donc juste après déformation de la fibre. Il apparaît que la réponse est différente, la contrainte est plus faible ce qui peut être relié à un endommagement du byssus. La courbe C correspond au même échantillon après 9 jours de repos. L'allure de la courbe C se rapproche de la courbe initiale A, ce qui confirme la récupération des propriétés mécaniques du matériau interprétée par la reformation des liaisons sacrificielles métal-ligands.

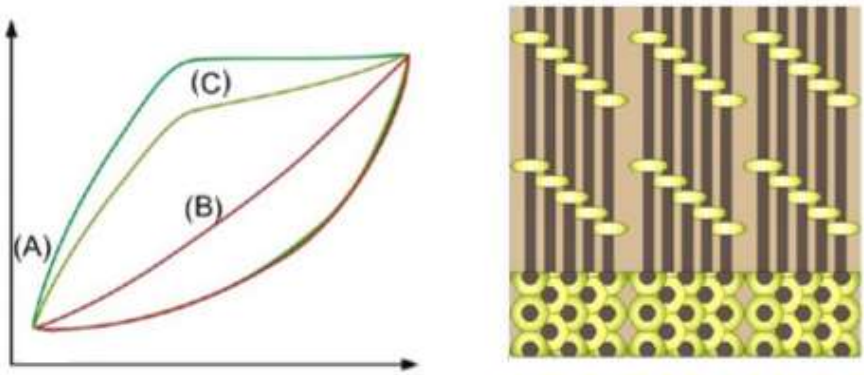


Figure 104 : Vision Schématique d'un cycle de traction et schéma de la structure du byssus de moule[128].

Le byssus de moule est donc un bon exemple de stratégie qui met en place des phénomènes locaux de réversibilité de liaisons pour obtenir un matériau macroscopique (fibres de 2 à 5 cm) réparable au module mécanique supérieur à celui d'un élastomère. Des matériaux réparables basés sur les interactions métal-ligands ont été décrits dans le chapitre 1 comme ceux développés par Burnworth[80], Urban[81], Coulibaly[84] respectivement basés sur l'utilisation de complexe de fer, complexe de cuivre et complexe de fer avec un renfort par des nano bâtonnets de cellulose.

Notre objectif a été de s'inspirer des phénomènes de bio-réparation et d'élaborer un matériau nanostructuré constitué d'une phase rigide, à l'instar des fibres de collagène, afin d'atteindre des réponses mécaniques plus élevées en terme de module élastique, et d'une phase souple dans laquelle sera intégré l'agent de réparation qui est susceptible de se redistribuer après un endommagement mécanique.

Afin d'obtenir un matériau nanostructuré, une solution est de concevoir un copolymère à blocs constitué de blocs incompatibles ou non miscibles : un bloc rigide et un bloc souple. Le bloc rigide sera constitué de polystyrène (PS) et le bloc souple de poly(acrylate de n-butyle) (PABu). Le PS est un polymère amorphe, vitreux à température ambiante, d'un module élastique en traction de l'ordre de 3GPa, la transition vitreuse apparaissant aux alentours des 100°C. Quant au PABu, comme décrit dans le chapitre précèdent, c'est un matériau caoutchoutique (Tg aux alentours de -50°C et module élastique inférieur à 1MPa). La nano-brique d'étain réticulera les parties souples du copolymère lui conférant ainsi des propriétés dynamiques et une tenue mécanique au-delà de la Tg du bloc rigide. La nano-brique d'étain étant incluse dans le domaine souple de PABu, le comportement du matériau pourra être analysé en suivant la même démarche que celle suivie dans le chapitre précédent.

Un des avantages bien connu de l'utilisation d'un copolymère à blocs est la possibilité de moduler le module élastique selon la composition du copolymère et plus particulièrement le rapport bloc souple/bloc rigide[76]. En raison de l'immiscibilité des blocs et de leur capacité à s'auto-organiser en mésophases, les copolymères à blocs présentent des propriétés cumulant au moins les performances d'usage des deux composants. La morphologie de ces assemblages mésophasiques dépend, de la nature des copolymères, de la longueur relative des blocs, de la dispersité, de la présence éventuelle d'homopolymères résiduels et de l'architecture des copolymères (à 2, 3, … n blocs). Pour les polymères séquencés AB, non cristallisables, les mésophases classiques à structure périodique sont, à faible fraction volumique de blocs A, des sphères de A assemblées sur un réseau cubique dispersées dans une matrice continue de B, qui évoluent vers une distribution de cylindres organisés en réseau hexagonal puis vers des structures lamellaires co-continues.[129] La Figure 105 met en évidence les différentes morphologies obtenues pour un copolymère diblocs AB en fonction de la fraction volumique en bloc A. A l'échelle nanométrique, cette différence de morphologie engendrée au sein de copolymères à blocs incompatibles en fonction de la composition permet de moduler les propriétés mécaniques : d'un module élastique se rapprochant de celui du bloc rigide lorsque ce dernier est sous forme de phase continue à un module élastique se rapprochant de celui du bloc souple lorsque celui-ci est la phase continue. Ainsi, concernant les applications des copolymères à blocs incompatibles, en fonction de la composition et des morphologies engendrées, le matériau peut jouer le rôle de thermoplastique résistant aux chocs ou d'élastomère thermoplastique. L'exemple de copolymères tri-blocs le plus connu est probablement le SBS (polystyrène-polybutadiène-polystyrène).[76]

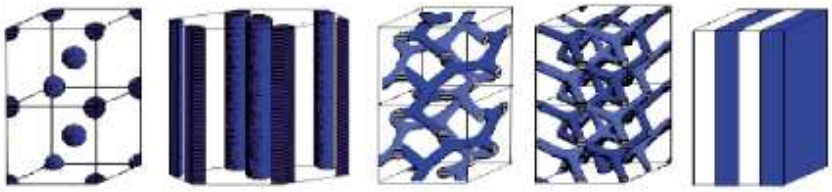
Nature of patterns	Spheres (SPH) (3D)	Cylinders (CYL) (2D)	Double gyroid (DG) (3D)	Double diamond (DD) (3D)	Lamellae (LAM) (1D)
Space group	$Im\bar{3}m$	p6mm	$Ia\bar{3}d$	$Pn\bar{3}m$	pm
Blue domains: A block					
Volume fraction of A block	0-21%	21-33%	33-37%		37-50%

Figure 105 : Morphologies d'un copolymère AB en fonction de la fraction volumique de bloc A[76].

Dans ce chapitre, un matériau avec des propriétés dynamiques basé sur un copolymère ABA de type PS-PABu-PS a été synthétisé dans un premier temps. Afin de pouvoir contrôler les paramètres structuraux des copolymères à blocs pour favoriser la séparation de phases entre les deux blocs, un procédé de polymérisation radicalaire vivante et/ou contrôlée doit être utilisé. Notre choix s'est porté sur une polymérisation RAFT. Dans ce matériau de type ABA, une matrice continue issue de la composante souple PABu avec des nodules issus de la composante rigide est attendue.

De même, afin d'obtenir un matériau réticulé où la matrice continue est la phase rigide PS contenant des nodules souples de PABu, un copolymère BAB, PABu-PS-PABu a également été synthétisé.

I Copolymères triblocs PABu-PS-PABu

La synthèse de copolymères triblocs ABA, avec A étant du polystyrène et B du poly(acrylate de n-butyle) est décrite dans la littérature. Plusieurs modes de synthèses ont été utilisés, notamment l'ATRP[130,65,131], la RAFT[132] ou la polymérisation contrôlée via les nitroxide[133]. Ces différentes voies de synthèses aboutissent toutes à la génération de copolymères de masses molaires contrôlées dont les chaînes macromoléculaires présentent des dispersités faibles. Plusieurs paramètres gérant la corrélation structure-propriétés de ces copolymères méritent d'être retenus.

I.1 la séparation de phases entre les deux blocs non miscibles

La faible miscibilité entre les blocs de nature chimique différente, PS et PABu, doit favoriser une séparation de phase entre les domaines rigides et souples ; néanmoins, cette séparation de phases n'est pas systématique et nécessite un taux minimum de PS pour apparaître.

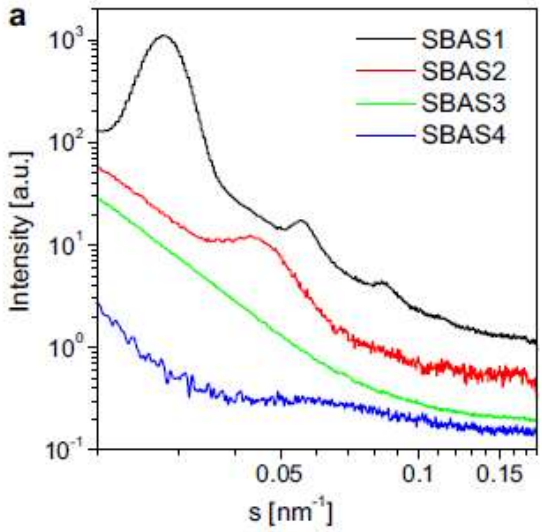


Figure 106 : Diagramme SAXS de différents copolymères[130], de SBAS1 à SBAS4 respectivement 47, 42.8, 28, et 16% en masse de polystyrène.

La Figure 106 représente le diagramme SAXS de plusieurs copolymères de différentes compositions. La courbe bleue étant celle avec le taux le plus faible en PS et la courbe noire celle correspondant au taux le plus important en PS. Il apparaît clairement par la présence de pics de corrélation de forte intensité que la séparation de phase n'apparait qu'à partir d'une quantité minimum de PS. Ainsi, il existe un taux minimal en dessous duquel il n'y a pas de séparation de phase.

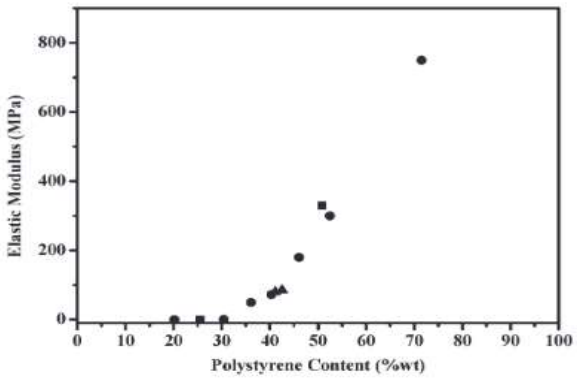


Figure 14. Elastic modulus versus PSt content of PSt−PnBA−PSt triblock samples cast from THF in Table 5. Key: (●) 30K−25K−30K, 30K−55K−30K, 30K−70K−30K, 30K−90K−30K, 30K−110K−30K, 30K−140K−30K, and 30K−240K−30K; (■) 15K−90K−15K and 45K−90K−45K; (▲) exp 15K−45K−15K and 45K−135K−45K.

Figure 107: Modules élastiques en fonction du pourcentage massique en PS[132].

La Figure 107 représente l'évolution du module élastique en traction en fonction de la fraction massique en PS, il apparait qu'en dessous de 30% en PS le module n'augmente pas de manière significative. Une explication proposée[132] est qu'il n'y a pas de séparation de phase en dessous de 30% (en accord avec les données obtenues par SAXS), le PS est solubilisé dans le PABu, le mélange homogène des deux composantes n'est pas impacté en termes de rigidité par la présence de blocs rigides. En revanche, au-delà de 30%, le module augmente de manière très importante avec la fraction massique en PS, ce qui va dans le sens d'un phénomène de séparation de phases, permettant de mettre à profit le caractère rigide d'un des blocs.

I.2 Effet de la longueur des blocs sur les propriétés mécaniques.

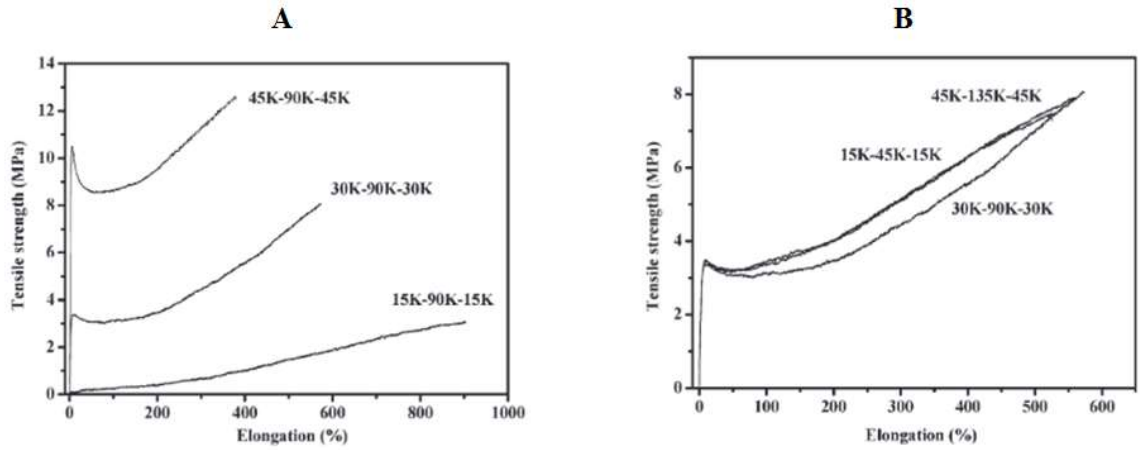


Figure 108 :Effet de la longueur des blocs sur les propriétés mécaniques des copolymères PS-PABu-PS [132].

La Figure 108 illustre l'effet de la longueur des blocs sur les propriétés mécaniques des copolymères, en particulier sur la réponse à un essai de traction. Sur la Figure 108A la masse molaire du bloc PABu est fixée à 90kg/mol, et la masse molaire des blocs PS varie de 15 à 45kg/mol. Il est clair que les propriétés mécaniques sont très différentes en fonction de la masse molaire de PS. Plus la masse molaire de PS augmente plus le domaine élastique et l'allongement à la rupture diminuent et plus la contrainte à rupture augmente en accord avec un taux de composante rigide croissant.

La Figure 108B représente des essais de traction avec différentes masses molaires de PABu et de PS (15-45-15, 30-90-30, 45-135-45). Le rapport molaire PS/PABu de ces trois copolymères est maintenu constant. L'allure des 3 courbes est assez similaire prouvant que le facteur qui influe sur les propriétés mécaniques est le ratio PS/PABu. Lorsque ce ratio est fixé, la longueur des blocs n'influe pas sur les propriétés mécaniques. Ainsi la courbe de traction du PS-PABu-PS de longueur 10 kg/mol-45 kg/mol-15 kg/mol est similaire à celle du copolymère PS-PABU-PS de long 45 kg/mol-135 kg/mol-45 kg/mol alors que la longueur des blocs de ce dernier est 3 fois plus importante.

I.3 Inclusion de particules inorganiques dans un copolymère.

L'addition de charges minérales à la plupart des polymères synthétiques est devenue courante aujourd'hui. Le gain de performances techniques et de coût présenté par les

polymères chargés est indéniable, et la volumineuse documentation décrivant les mélanges de polymères et de nanoparticules minérales met en évidence l'amélioration quasi systématique des propriétés d'usage. L'inclusion de composés inorganiques de taille nanométrique dans un copolymère à blocs a également été étudiée dans la littérature[134]. Nous ne considèrerons dans cette partie que le seul critère lié à la taille des objets inclus pour que la dispersion de composés inorganiques soit possible comparée à la taille des domaines constituant le copolymère.

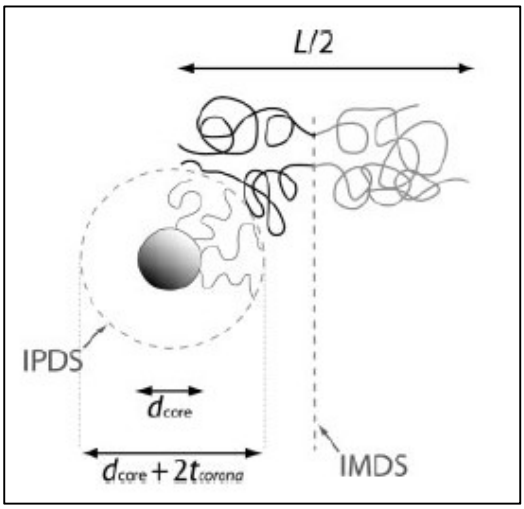


Figure 109 : Critère d'inclusion d'une particule inorganique dans un copolymère[134].

Pour qu'énergétiquement la dispersion des particules dans un des domaines du copolymère soit possible, il faut qu'une des dimensions du micro domaine du copolymère soit supérieure à celle de la particule. Ainsi, par rapport à la Figure 109, il faut que le diamètre du cœur de la particule, en incluant la couronne de ligands (D), soit inférieur à L/2, où L est la longueur de répétition du motif dans le copolymère.

En résumé, plusieurs paramètres méritent d'être retenus pour la conception d'un matériau hybride basé sur un copolymère PS-PABu-PS réticulé par un cluster d'étain :

- Il existe un taux de PS minimal pour avoir une séparation de phase (30% massique)
- Le rapport molaire PS/PABu gouverne la morphologie et donc les propriétés du copolymère, indépendamment de la longueur et de la masse molaire de chacun des blocs.
- Il existe un critère de taille sur l'inclusion d'une composante inorganique de type nanoparticule: D<L/2.

II Synthèse du copolymère PS-PABu-PS

Le copolymère PS-PABu-PS étudié est synthétisé en deux étapes (Figure 110). Dans un premier temps, les blocs rigides PS sont synthétisés par polymérisation RAFT du styrène, puis l'acrylate de n-butyle et le cluster d'étain sont ajoutés au PS ainsi synthétisé afin de former le bloc souple par copolymérisation. Le cluster doit permettre la réticulation du copolymère. Dans un premier temps, l'étude de la polymérisation du PS et de la copolymérisation PS-PABu a été menée sans ajout de cluster d'étain.

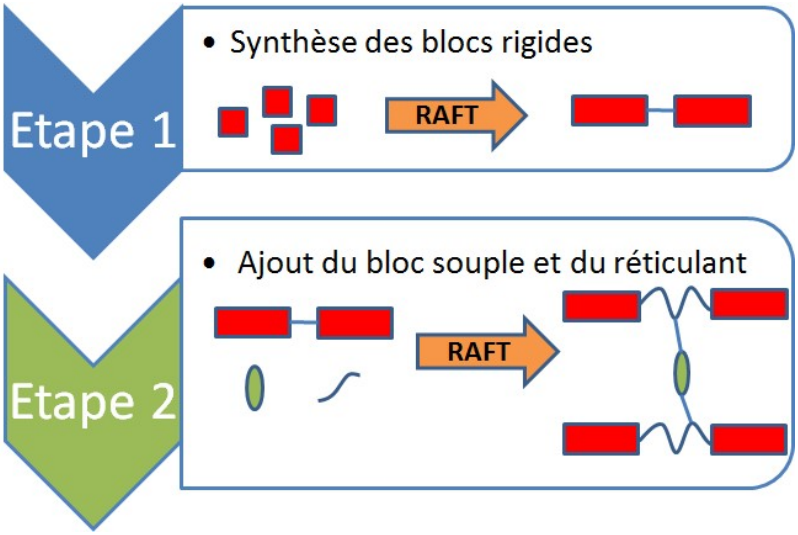


Figure 110 : Schéma de la synthèse du matériau hybride

II.1 Polymérisation RAFT.

La polymérisation RAFT[135] (Reversible Addition Fragmentation chain Transfer) est une méthode de polymérisation radicalaire vivante qui permet de contrôler la taille et la dispersité des polymères synthétisés. Elle repose sur un mécanisme réversible de transfert de chaine qui se compose de deux équilibres d'addition-fragmentation grâce à l'action d'un agent de transfert. L'amorçage et la terminaison sont identiques au cas d'une polymérisation radicalaire non contrôlée. Néanmoins, grâce à l'utilisation de l'agent de transfert, cette polymérisation vise à empêcher les réactions de terminaison irréversibles grâce au maintien d'un nombre limité de radicaux dans le milieu réactionnel afin de garder la polymérisation vivante.

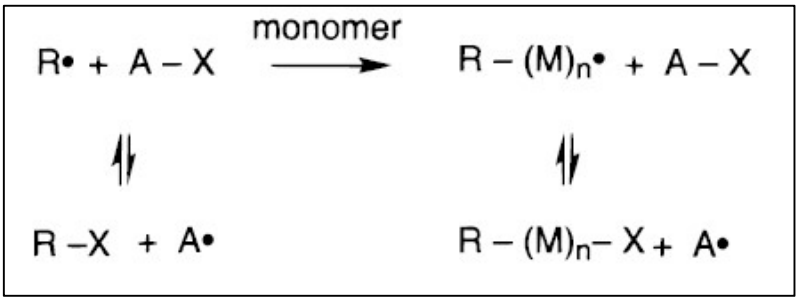


Figure 111 : Mécanisme de la polymérisation RAFT[135]

Le mécanisme d'action de l'agent RAFT est décrit dans la Figure 111. Un radical amorcé (R-Mn·**)** ou l'amorceur (R·) vient réagir avec l'agent RAFT, A-X, pour donner un agent de transfert (R-X) et une espèce capable d'amorcer la polymérisation (A·). Ce mécanisme limite ainsi la recombinaison des radicaux entre eux et permet à la polymérisation d'être vivante. Il faut que le nombre d'agents de transfert soit supérieur au nombre de radicaux libres dans le milieu pour que la polymérisation reste vivante. Cela implique un juste équilibre entre la quantité d'agents de transfert et d'amorceurs.

La polymérisation RAFT est certainement la plus versatile des méthodes de polymérisation vivante/contrôlée. Elle peut être utilisée avec de nombreux solvants, à différentes températures et avec différents types de monomères. En particulier, elle est efficace pour polymériser le styrène[136] et l'acrylate de n-butyle,[132] ce qui en fait une méthode idéale pour la synthèse des copolymères PS-PABu-PS.

II.2 Synthèse des blocs rigides PS.

Afin de synthétiser les blocs rigides de PS, un agent RAFT difonctionnel, le dibenzyle trithiocarbonate (TTC) a été utilisé. Cet agent étant bifonctionnel, le polymère obtenu est constitué de deux blocs de polystyrène séparés par le groupement trithiocarbonate (Figure 112).

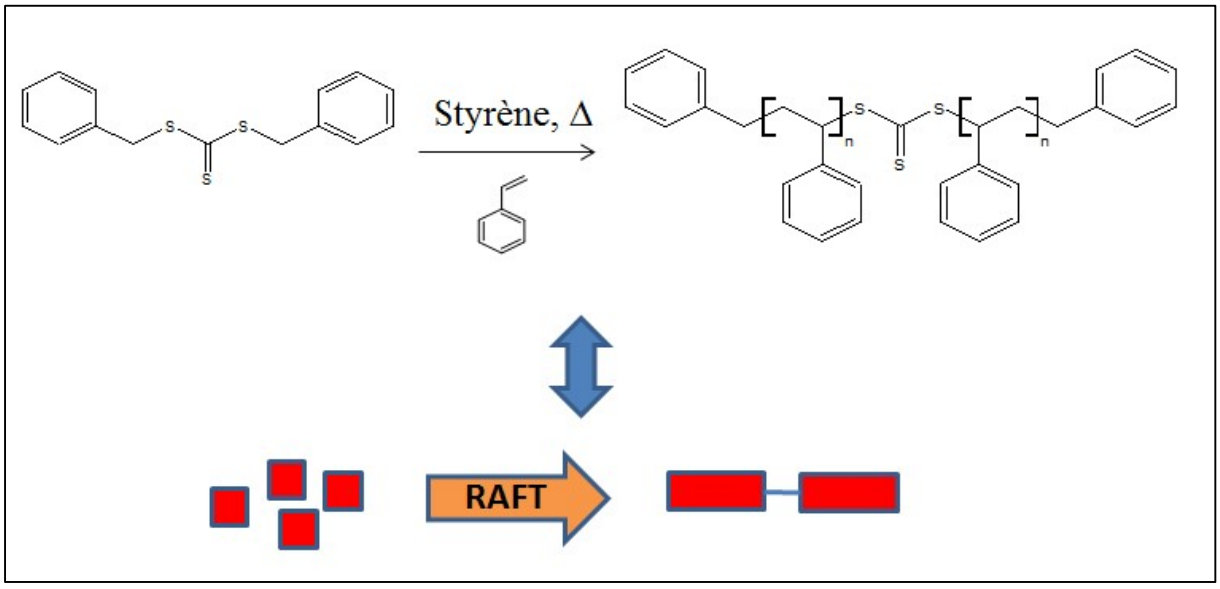


Figure 112 : Schéma de la réaction de polymérisation du styrène.

La polymérisation est effectuée en 22h à 110°C en masse par auto-amorcage du styrène selon la procédure décrite par Mayadunne et al[136]. La Figure 113 est le chromatogramme obtenu par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) d'un PS ainsi synthétisé, après précipitation dans un large excès de méthanol puis séchage. La masse molaire moyenne en nombre est de 37800g/mol, la masse molaire moyenne en masse de 45200g/mol, soit une dispersité de 1,197. Ces masses molaires sont déterminées grâce à un étalonnage en PS, elles sont donc absolues. Le polystyrène obtenu peut donc être considéré comme monodisperse. La conversion du styrène dans ces conditions de polymérisation, calculée par RMN ^{1}H, est de 45%.

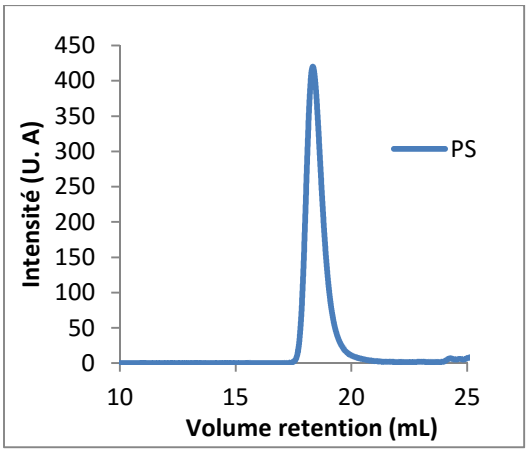


Figure 113 : Chromatogramme obtenu par CES dans le THFdu polystyrène synthétisé par RAFT.

II.3 Ajout du bloc souple

L'ajout du bloc souple (Figure 114) ne peut être fait en solution car lorsque le cluster sera ajouté, le matériau obtenu sera réticulé, et il sera donc compliqué d'éliminer le solvant pour obtenir le matériau sous forme de monolithe. L'objectif est alors de synthétiser le copolymère directement sous forme monolithique où il ne restera plus qu'à éliminer les monomères résiduels. La polymérisation a été faite directement en masse, les chaînes de PS déjà synthétisées étant solubles dans l'acrylate de n-butyle, ont été ajoutées au monomère puis le mélange coulé dans un moule afin d'effectuer la copolymérisation.

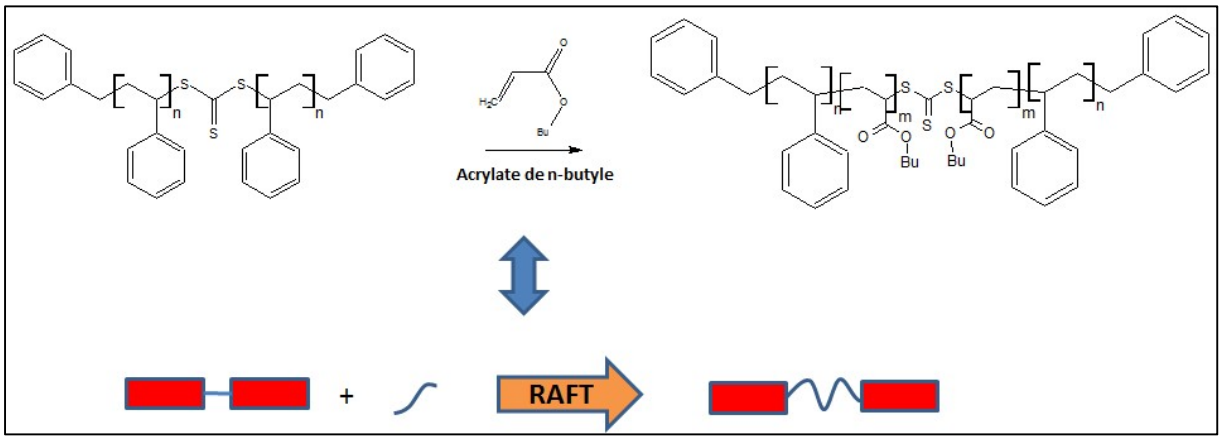


Figure 114 : Schéma de la réaction d'ajout du bloc souple, PABu.

Afin d'obtenir une dispersité faible du PABu, il est nécessaire d'utiliser un amorceur dans des quantités inférieures à la quantité d'agent RAFT. Typiquement, il faut que le rapport [amorceur]/[agent RAFT] soit inférieure à 0,2.[132] Pour ce faire, une polymérisation est effectuée avec l'AIBN comme amorceur, à 70°C, avec un taux AIBN/TTC = 0.2. Le Tableau 14 résume les résultats de ces polymérisations. PS0 correspond au ratio molaire de PS introduit dans le mélange avant polymérisation, la conversion est calculée par ^{1}H RMN après polymérisation.

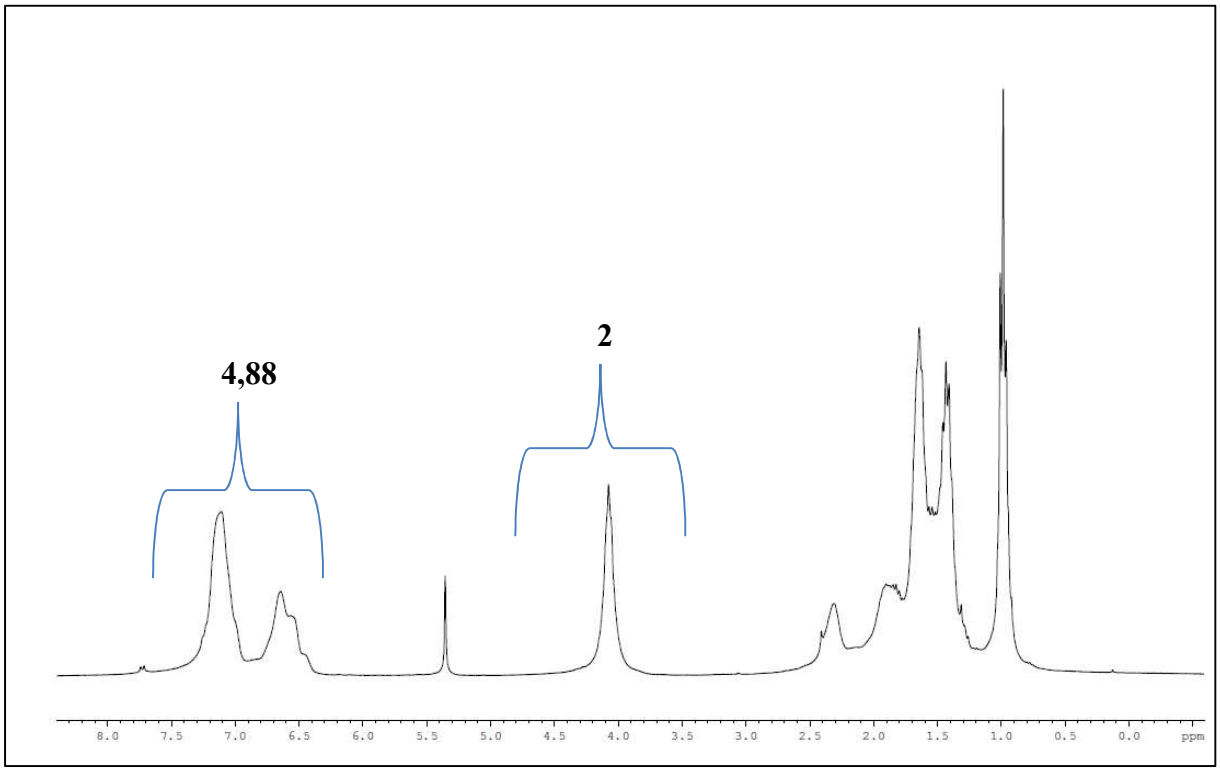


Figure 115 : RMN ^{1}H d'un PS-PABu-PS et intégration des H aromatiques du PS et des O-C$\underline{H}_2$ du PABu (CD_2Cl_2, 300.13 MHz)

Le calcul de la conversion et du taux de PS dans le copolymère se fait grâce à la RMN ^{1}H dans le dichlorométhane. La Figure 115 est le spectre proton d'un copolymère après élimination des monomères d'ABu résiduels. Le taux de PS est calculé en comparant l'intégration des H aromatiques du polystyrène (5H par unité de répétition, signal entre 6.4 et 7.4 ppm) avec l'intégration des protons O-C$\underline{H}_2$ du PABu (2H par unité de répétition, signal entre 3,6 et 4,6 ppm. Le taux de PS est donc de $\frac{4.88/5}{\frac{4.88}{5}+1} * 100 = 49\%$. La conversion s'obtient en comparant le taux de PS dans le copolymère au taux de PS initial dans le mélange non polymérisé. Par exemple pour ce matériau le %PS0=47% et %PS=49% (qui correspond au taux de PS dans le copolymère) donc $\tau = \frac{\%PS0(1-\%PS)}{\%PS(1-\%PS0)} * 100 = 92\%$.

Tableau 14 : Polymérisation de l'acrylate de n-butyle

Echantillons	**Amorceur**	**Conditions**	**%PS0 molaire**	**Conversion en ABu RMN (%)**
A	AIBN/TTC=0.2	24h 70°C	34.5	40
B	AIBN/TTC=0.2	60h 70°C	34.5	64
C	AIBN/TTC=0.2	60h 70°C	55	44

Avec l'AIBN comme amorceur (Tableau 14), la conversion n'excède pas 64% et les matériaux (échantillons A, B et C) obtenus ne sont pas homogènes. De plus ils sont très friables et il est donc impossible de faire des analyses mécaniques sur ceux-ci. Cette stratégie d'ajout du bloc souple ne conduit donc pas aux résultats espérés : l'obtention de copolymères à phase majoritaire PABu.

Lorsque la polymérisation en masse est conduite à des températures inférieures à la Tg du PS qui est de 100°C, le mélange réactionnel est très visqueux avant même l'étape de polymérisation du bloc souple. La synthèse du bloc souple augmente encore la viscosité et constitue certainement un facteur qui limite la polymérisation par une faible diffusion des monomères dans le mélange réactionnel. Une solution est de procéder à l'étape de synthèse du bloc souple à une température supérieure à la Tg du PS (100°C). Soroush et al[137] décrivent l'auto-polymérisation de l'ABu à 140°C dans un solvant. Nous avons voulu synthétiser le bloc souple par auto-polymérisation de l'ABu à 140°C en masse (Echantillon D).

Afin de s'assurer que l'agent RAFT n'est pas détruit à 140°C, une analyse thermogravimétrique sous air à cette température pendant 70h a été réalisée ; aucune perte de masse n'a été observée, l'agent RAFT ne semble donc pas se dégrader dans ces conditions.

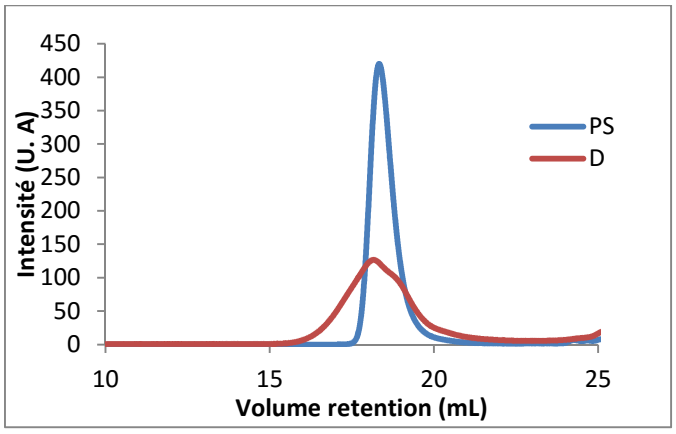


Figure 116 : Chromatogrammes du PS (en bleu) et de l'échantillon D (en rouge) dans le THF.

La Figure 116 représente les chromatogrammes obtenus via une détection UV à 265 nm en sortie de colonnes, ce qui permet d'analyser l'homopolymère, PS obtenu par RAFT (en bleu) et l'échantillon D (%PS0=18,7) obtenu après réaction auto-amorcée de l'acrylate de

n-butyle à 140°C pendant 60h (en rouge). Il apparaît qu'il y a un déplacement vers les plus grandes masses molaires (ce qui correspond à des volumes d'élution plus faibles), ce qui est cohérent avec l'incorporation d'un bloc PABu dans les chaînes de PS et donc caractéristique de la formation du copolymère. Cependant, les deux tracés se recouvrant en partie, il n'est pas possible de conclure quant à l'incorporation du bloc souple sur l'intégralité des chaînes de PS. La masse molaire n'est en effet pas représentative car l'étalonnage a été fait par des étalons de polystyrène.

Néanmoins, la RMN DOSY permet de mettre en évidence que le PS et le PABu sont bien contenus dans les mêmes chaînes. En effet, la mesure des coefficients de diffusion de l'échantillon D, pour les résonances correspondants aux deux protons aromatiques en ortho du groupements phényle du PS (signal entre 6,9 et 6,10 ppm) et celle des protons méthylènes en α de la fonction ester du groupements butyles O-C$\underline{H}_2$ donne respectivement 3,6 10^{-11} nm^2/s et 3,6 10^{-11} nm^2/s. Ces deux valeurs identiques de coefficient de diffusion confirment que ces deux signaux appartiennent à la même molécule et donc que l'acrylate de n-butyle vient bien s'additionner au centre des deux blocs de PS, excluant la formation d'homopolymères de PABu.

Le copolymère ainsi obtenu présente une dispersité élevée (>2) (Tableau 15) qui peut être expliquée par la forte viscosité du milieu réactionnel conduisant à un mauvais contrôle du nombre de radicaux. En effet, l'amorçage étant fait par auto-polymérisation de l'acrylate de n-butyle, ces conditions expérimentales ne respectent probablement pas les conditions classiques d'une plus grande quantité d'agent RAFT que de radicaux.

Le Tableau 15 présente les conversions et les dispersités atteintes pour différents taux initiales de polystyrène, %PS0, (de 18,7% en masse pour l'échantillon D à 50,7% pour l'échantillon G). La conversion en monomère, calculée par RMN ^1H, atteint des valeurs de 85-95% au bout de 60h et les matériaux monolithiques obtenus sont homogènes et facilement manipulables. Les copolymères ainsi synthétisés ont des dispersités assez élevées (aux alentours de 2) dues à la viscosité du milieu. Les monomères résiduels sont éliminés par un traitement sous vide à 130°C.

Tableau 15 : Polymérisation de l'acrylate de n-butyle auto-amorcé à 140°C,

Nom	Amorceur	Condition	%PS0 molaire	Conversion en ABu RMN (%)	Đ
D	Auto-polymérisation	140°C 60h	18.7	85	2.073
E	Auto-polymérisation	140°C 60h	31	95	2.091
F	Auto-polymérisation	140°C 60h	45	95	2.038
G	Auto-polymérisation	140°C 60h	50.7	85	1.672

Bien que les copolymères ainsi synthétisés présentent des dispersités relativement élevées, la polymérisation de l'acrylate de n-butyle par auto-amorçage à 140°C permet l'ajout du bloc souple au milieu des blocs rigides PS. Ces conditions de réactions ont été suivies dans la suite de l'étude.

II.4 Propriétés mécaniques des copolymères obtenus

II.4.1 Mn(PS)>20000 g/mol

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir des matériaux aux propriétés semblables au chapitre 2 tout en ayant des modules élastiques plus élevés. A des fins de comparaison, le module des copolymères non hybridés a été mesuré par DMTA. Dans cette partie, tous les copolymères étudiés sont issus d'un PS de Mn=37800 g/mol. Toutes les synthèses ont pour condition l'auto-amorçage de l'acrylate de butyle à 140°C pendant 60h, seul varie le pourcentage initial de PS (et donc d'acrylate de n-butyle). Les valeurs de Tg ont été déterminées au maximum de tan δ.

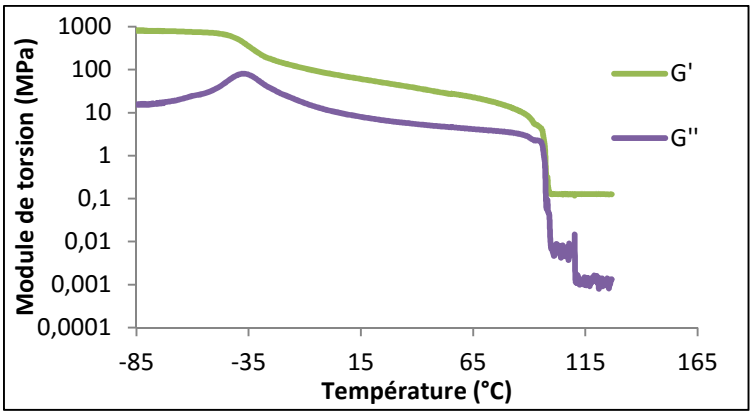


Figure 117 : Evolution des modules de torsion de conservation (G') et perte (G'') avec la température, 2°C/min, f=1 Hz et γ=0.1%, 47% molaire en PS.

La Figure 117 représente le thermogramme DMTA d'un copolymère à 47% en mol de PS. A basse température, le copolymère est dans son état vitreux, le module G' est de 800 MPa. Puis-à -30°C, il y a une première chute de module correspondant à la transition vitreuse du PABu suivi d'un plateau caoutchoutique, le module est de 49 MPa à 25°C, les chaînes de PABu étant réticulées physiquement par les nodules de PS. Enfin à 90°C, il y a une seconde chute de module correspondant au passage de la Tg du PS. L'analyse n'est plus possible au-delà de cette Tg car le polymère devient un liquide visqueux et s'écoule (le plateau de G' sur la Figure 117 au-delà de 98°C est une mesure aléatoire de l'appareil car, lorsque l'on ouvre le four de l'appareil, l'échantillon a coulé). L'absence d'un plateau au-delà de la Tg du PS exclut tout phénomène de réticulation chimique qui serait dû à des réactions secondaires comme des réactions de transfert au polymère en accord avec le procédé de polymérisation choisi ; est exclue également toute réticulation physique due à l'enchevêtrement des chaines, les masses molaires moyennes obtenues étant dans ce cas trop faibles pour qu'elles puissent s'enchevêtrer. La mise en évidence de la présence des deux Tg (celle du bloc souple et celle du bloc rigide) prouve qu'il y a bien une ségrégation de phase pour ce copolymère. En effet, les copolymères à blocs incompatibles présentent deux températures de transition vitreuse distinctes, très voisines de celles des homopolymères correspondants.

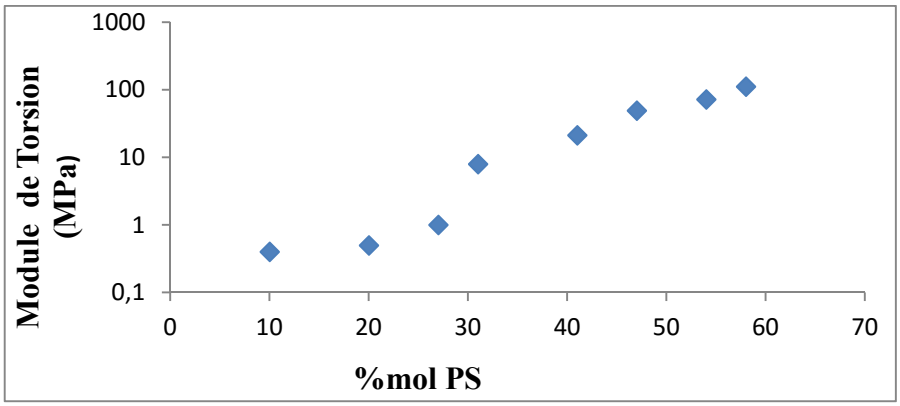


Figure 118 : Evolution du module de conservation de torsion, G' à 25°C, en fonction du pourcentage molaire en PS du copolymère.

La littérature[132] annonce une ségrégation de phase à partir de 34% molaire (30% en masse) de PS dans le copolymère PS-PABu-PS. La Figure 118 représente l'évolution du module élastique en fonction du pourcentage molaire de PS dans le copolymère. Le module augmente effectivement de manière significative au-delà de 27% molaire de PS et il y a une augmentation du module en fonction du pourcentage de PS plus importante au-delà de 50% en PS. Cela peut s'expliquer par le fait qu'au-delà de 50% molaire de PS, il est possible d'avoir une modification de la morphologie du matériau par la formation d'un réseau continu de PS avec des inclusions de PABu ce qui conduit à une forte augmentation du module. Pour des plus faibles taux en PS, on s'attend à une morphologie du matériau avec des nodules sphériques ou cylindriques de PS inclus dans une phase continue de PABu.

II.4.2 Mn(PS)<20000 g/mol

Tableau 16 : Comparaison des propriétés mécaniques de deux copolymères avec une taille de bloc PS différente.

Mn PS (g/mol)	Mn d'un bloc PS (g/mol)	%PS mol	G' à 25°C (MPa)
17400	8700	42%	0.5
37800	18900	41%	21

Le Tableau 16 compare le module de torsion G' de deux copolymères ayant le même pourcentage en mol de PS mais une masse molaire de blocs distincte (8700 et 18900 g/mol). La différence entre les deux modules G' est significative, 0.5 vs 21 MPa. Plus les blocs sont longs, plus la ségrégation de phase est facilitée[130]. Ainsi, avec un bloc de 8700 g/mol la

ségrégation de phase n'est pas effective, les chaînes de PS sont solubilisées dans les chaînes de PABu. A l'opposé pour un bloc de 18900 g/mol, il y a ségrégation de phase, ce qui conduit macroscopiquement un module de torsion G' plus élevé. Il y a une longueur ou une masse molaire critique au-delà de laquelle la ségrégation est possible. La masse molaire du bloc PS pour la suite est donc fixée à 18900 g/mol (soit 37800 pour les deux blocs) car il y a séparation de phase.

La polymérisation de l'acrylate de n-butyle à 140°C par auto-amorçage est donc une bonne méthode pour obtenir des copolymères PS-PABu-PS qui présentent différentes morphologies avec une plage de module accessible très étendue. Avec un bloc PS de M_n=37800g/mol, au-delà de 27% molaire de PS, les copolymères présentent une séparation de phase et leur module G' varie de 1 MPa pour 27% molaire à 112 MPa pour 58% molaire en PS.

III Matériaux hybrides PS-PABu-PS-BuSn$_{12}$

Ayant précédemment décrit la synthèse du copolymère PS-PABu-PS, cette partie traite de l'intégration du cluster dans ces copolymères afin d'obtenir un matériau réticulé aux propriétés de réparation et de mise en forme originales.

La synthèse du matériau hybride (Figure 119) est basée sur le même principe que celle du copolymère, en ajoutant le cluster d'étain dans l'acrylate de butyle. Les chaînes de PS (M_n=37800 g/mol, Đ=1.197) déjà synthétisées dans la première étape sont ajoutées à l'acrylate de n-butyle dans lequel le cluster d'étain a été préalablement dissout. Le mélange est versé dans un moule puis la polymérisation a lieu à 140°C par auto-polymérisation de l'acrylate de n-butyle.

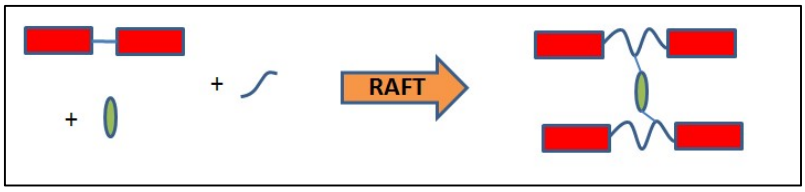


Figure 119 : Schéma de la synthèse du matériau hybride.

III.1 Intégrité du cluster dans les conditions de polymérisation

Avant de synthétiser le matériau hybride, il convient de s'assurer que le cluster n'est pas endommagé par le traitement thermique qu'il devra subir pendant la polymérisation. Pour cela, le cluster est soumis aux conditions de la polymérisation, c'est-à-dire mis à 140°C pendant 60h. Le suivi de telles conditions en ATG ne conduit à aucune perte de masse, ce qui permet d'envisager que le cluster est intact. Afin de s'assurer que la structure du cluster est conservée, une RMN ^{119}Sn a été réalisée. La Figure 120 est le spectre ^{119}Sn résultant de cette analyse. Les deux pics caractéristiques de l'étain en coordinence 5 et 6 et les satellites dus aux couplages sont toujours présents, ce qui permet d'affirmer que le cœur oxo-métallique du cluster est intact.

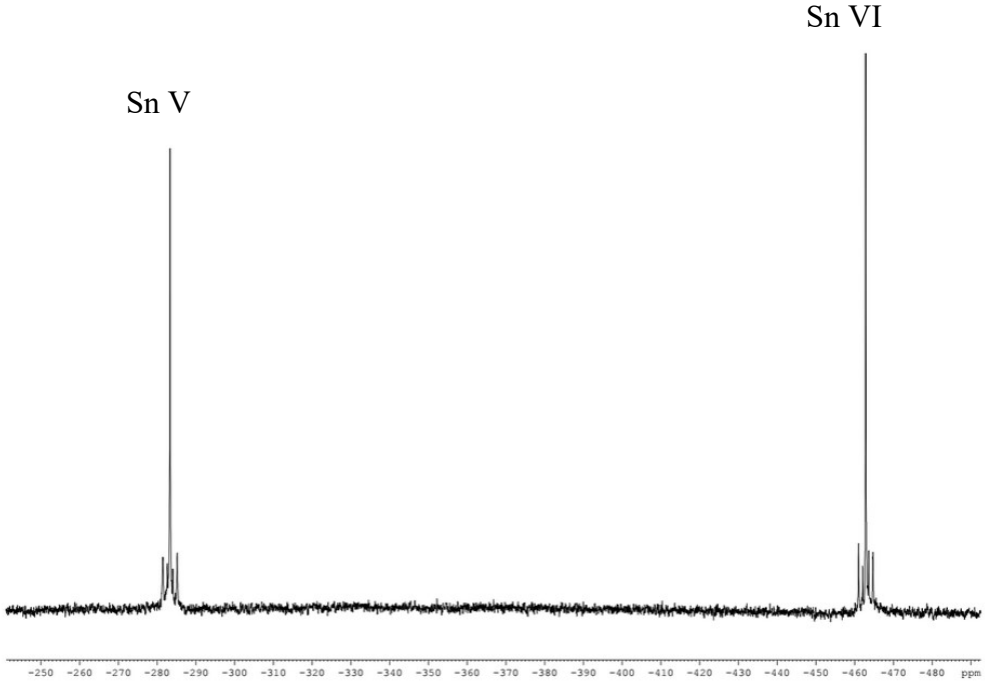


Figure 120 : Spectre RMN ^{119}Sn du cluster d'étain après 60h à140°C ($CDCl_3$, 111,92 MHz)

Le spectre RMN ^{119}Sn avant polymérisation renseigne sur la tenue du cluster à la température de polymérisation mais pas sur sa résistance aux radicaux suite à la polymérisation, il est donc nécessaire de faire un nouveau spectre RMN ^{119}Sn du matériau hybride afin de s'assurer de l'intégrité de la nano-brique après polymérisation.

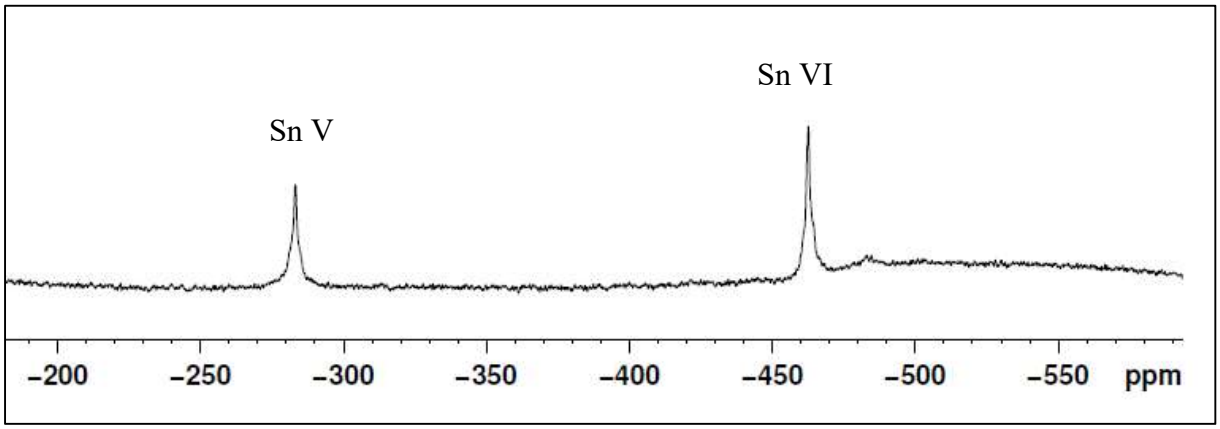


Figure 121 : Spectre RMN ^{119}Sn, copolymère à 41% en masse de PS et 4,5% en masse de BuSn12, ($CDCl_3$, 111,92 MHz)

La Spectre sur la Figure 121 est le spectre RMN ^{119}Sn d'un matériau hybride copolymère contenant 41%PS en mol et 4.5% de $(BuSn)_{12}(AMPS)_2$ gonflé par du $CDCl_3$. Les signaux correspondants à l'étain dans la coordinence 5 et 6 sont toujours présents signifiant que le cœur oxo-métallique du cluster n'a pas été altéré. Comme dans le cas du matériau hybride du chapitre 2 le signal à -283 ppm (coordinence 5) présente une largeur plus grande que celui à -462 ppm (coordinence 6). Une des raisons expliquant cette différence d'intensité peut être que le cluster est lié au polymère.

III.2 Réticulation des copolymères

Contrairement au cas de l'homopolymère hybride PABu/cluster d'étain obtenu par polymérisation radicalaire non contrôlée, le taux de cluster doit être strictement ajusté afin d'obtenir un copolymère réticulé. En effet, pour que le matériau soit complétement réticulé, il faut que chaque chaîne comprenne au moins deux points de réticulation, c'est-à-dire que pour chaque chaîne, il y ait au moins deux groupements acrylamide copolymérisés avec l'acrylate de n-butyle. Il faut ainsi une molécule de cluster par chaîne (chaque cluster portant deux groupements acrylamide polymérisables).

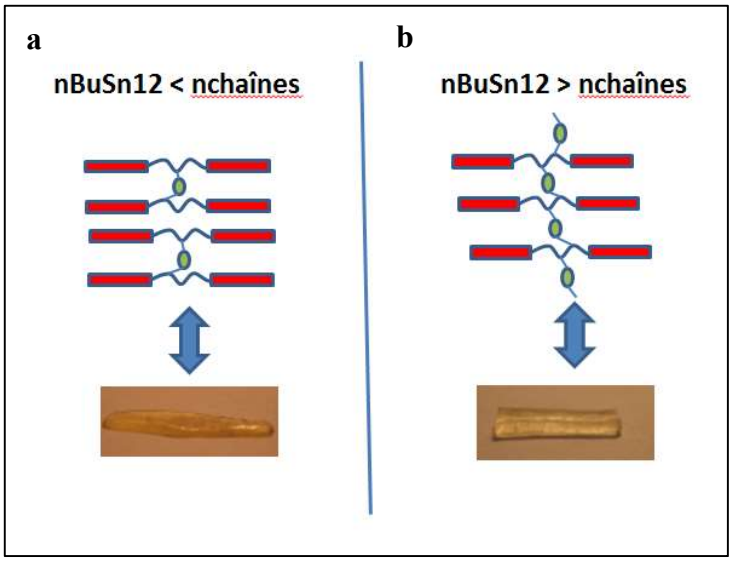


Figure 122 : Schéma illustrant la condition nécessaire à une bonne réticulation.

La Figure 122 illustre la condition nécessaire à la réticulation de toutes les chaînes. Si le nombre de cluster est inférieur au nombre de chaînes, le réseau 3D ne se formera pas et l'échantillon placé au-dessus de la Tg du PS, va couler, comme illustré par la Figure 122a. Inversement, si le nombre de cluster est supérieur au nombre de chaînes, alors le réseau sera réticulé. Ainsi, un échantillon soumis à une température supérieure à la Tg du PS doit conserver sa forme et ne pas s'écouler (Figure 122b). Expérimentalement, il apparaît qu'il faut deux clusters par chaîne pour obtenir une bonne réticulation.

Compte tenu de ce critère de réticulation et de la possibilité de solubiliser une quantité limitée de cluster (10% en masse par rapport à l'acrylate de n-butyle), trois copolymères de différentes compositions en PS (27, 41 et 47%) ont été synthétisés (Tableau 17). La M_n (PABu) est calculée en prenant en compte le fait que les chaînes de PS ont 360 unités de répétition et en utilisant le rapport PS/PABu déterminé par RMN ^{1}H. Par exemple, pour le copo1, le PS représente 27% en mol du copolymère donc M_n (PABu) peut être calculée comme 360/0.27*0.73=973 unités de répétition ABu soit M_n (PABu) =973*128.17 g/mol= 124800 g/mol.

Ces trois copolymères, notés copo1, copo2 et copo3, ont été étudiés d'un point de vue mécanique, morphologique et leurs propriétés dynamiques ont été testées.

Tableau 17 : Caractéristiques structurales des copolymères étudiés

Nom	M_n PS (g/mol)	%mol PS dans le copolymère	M_n PABu (g/mol)	$BuSn_{12}$/chaine
Copo1	37800	27	124800	2.21
Copo2	37800	41	66400	2.21
Copo3	37800	47	52000	2.21

III.3 Caractérisation des copolymères hybrides

III.3.1 Test de gonflement

La réticulation dans le matériau doit être assurée par le cluster d'étain. Le cœur oxo-métallique qui constitue le centre du point de réticulation est relié à ses ligands via une liaison ionique, et les ligands sont copolymérisés avec l'acrylate de n-butyle. La liaison susceptible d'assurer le caractère dynamique du matériau est donc la liaison ionique entre le cœur oxo-métallique et ses ligands. Une observation qualitative du comportement du matériau dans un bon solvant du copolymère PS-PABu-PS peut permettre de mettre en évidence le rôle de cette liaison.

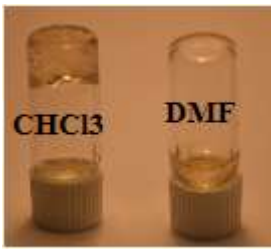


Figure 123 : Tests de gonflement du Copo2 dans le $CHCl_3$ et dans le DMF.

Sur la Figure 123, il apparait clairement que dans le chloroforme le matériau forme un gel alors que dans le DMF, le mélange est un liquide visqueux. Cela peut s'expliquer par le fait que le DMF, solvant plus dissociant que le chloroforme impact la force de la liaison ionique. Le copolymère témoin PS-PABu-PS non réticulé (copo E, Tableau 15) est solubilisé par les deux solvants (Tableau 18). Cette expérience confirme que la liaison ionique cœur oxo-métallique/ligand joue un rôle dans la réticulation. Le comportement du copolymère hybride en milieu solvant est, comme attendu, identique à celui de l'homopolymère PABu/cluster d'étain.

Tableau 18 : Comportement des copolymères en solvant

Echantillons	Chloroforme	DMF
Copo1	gel	liquide
Copo2	gel	liquide
Copo3	gel	liquide
CopoE	liquide	liquide

III.3.2 Propriétés mécaniques des copolymères.

III.3.2.1 Petites déformations.

L'objectif de ce chapitre étant de réaliser des matériaux avec un module mécanique supérieur à ceux dont la matrice est le poly(acrylate de n-butyle), il convient de tester les propriétés mécaniques des copolymères hybridés en DMTA afin de déterminer les valeurs de modules élastiques, G'. D'autre part, l'évolution des thermogrammes permet de justifier de la bonne ségrégation de phases entre les blocs organiques par la présence des deux Tg lors de l'ajout de la composante inorganique, comme de la réticulation chimique des chaînes macromoléculaires par la présence d'un plateau caoutchoutique au-delà de la Tg du PS.

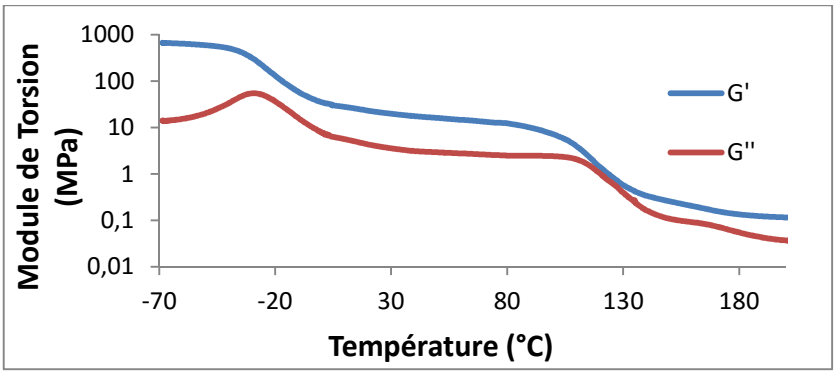


Figure 124 : Evolution des modules de torsion de conservation, G' et perte, G'' en fonction de la température pour le copo2, 1Hz, γ=0.1%, 2°C/min.

L'évolution du module de torsion avec la température (Figure 124) est typique d'un copolymère : en dessous de la Tg du bloc souple PABu, le polymère est vitreux, le module est alors de 700 MPa, puis au passage de la Tg à -22°C, il y a une forte chute du module puis un

plateau caractéristique d'un copolymère. Le module est alors de 21 MPa à 25°C. Le passage de la Tg du bloc rigide à 125°C, s'accompagne également d'une chute du module. L'apport de la réticulation par le cluster est visible après la Tg du PS. En effet, le copolymère non hybridé, comme c'était le cas dans l'étude préliminaire, s'écoule au-delà de Tg (Figure 117). Dans ce cas, après le passage de la Tg, il y a un plateau, le module est alors de 0.1 MPa, qu'il est possible de comparer avec le module caoutchoutique du PABu réticulé au-delà de sa Tg (chapitre 2). La réticulation maintient la tenue mécanique du copolymère.

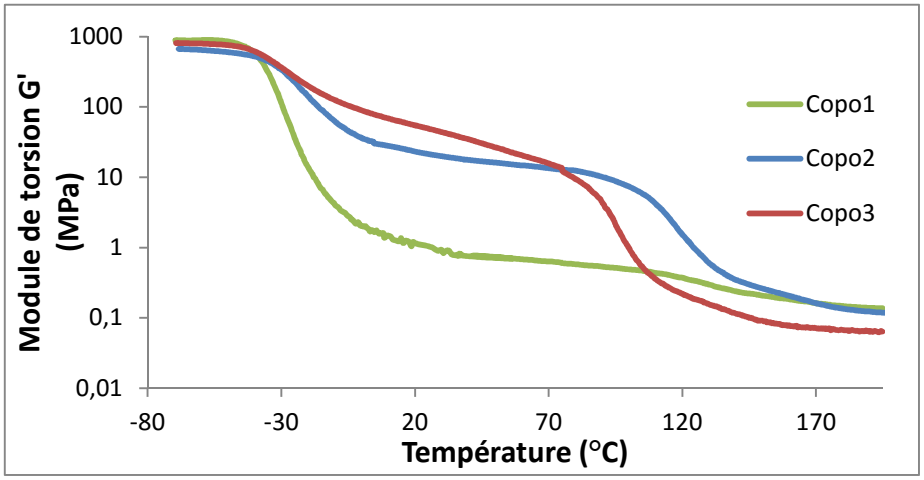


Figure 125 : Evolution du module de torsion G' en fonction de la température pour les copo1 (vert), copo2 (bleu) et copo3 (rouge), 1Hz, γ=0.1%, 2°C/min,

La Figure 125 compare l'évolution des trois modules élastiques de torsion, G' avec la température des trois copolymères synthétisés. Globalement, l'évolution est la même que celle décrite pour le copo2. Deux températures de transition vitreuse sont observées, l'une correspondant à la Tg du PABu et l'autre à celle du bloc ce qui confirme la ségrégation de phase. La présence du cluster, agent réticulant, n'entrave pas cette ségrégation, quelle que soit la composition des copolymères. Les amplitudes relatives aux chutes de modules, au passage de la Tg du bloc souple PABu comme au passage de la Tg des blocs rigides PS, varient dans le même sens que les fractions molaires respectives des deux composantes dans le matériau. De la même manière que, de part et d'autre des deux Tg (à température ambiante par exemple), l'ampleur des chutes de module est fonction des fractions molaires des deux constituants. En conséquence, le Copo1 présente un module G', de 1 MPa à température ambiante, alors que le Copo3, plus riche en composante rigide, présente un module G' de 49 MPa ; une valeur intermédiaire de 21 MPa est obtenue pour le copolymère de composition intermédiaire (Copo2). La Tg du bloc PS est décalée vers les hautes températures avec la

diminution du pourcentage en PS (respectivement 99°C, 125°C et 130°C pour les Copo1, Copo2 et Copo3). Par rapport à l'homopolymère réticulé par le cluster d'étain, pour lequel le module G' est typiquement de l'ordre de 0,1 MPa, il y a donc une augmentation de 10 à 500 fois du module élastique de torsion à température ambiante.

Tableau 19 : Tg des blocs souples et rigides et modules G' à 25°C et 190°C des trois copolymères hybridés

Echantillons	% PS (mol)	TgPABu (°C)	TgPS (°C)	G' à 25°C (MPa)	G' à 190°C (MPa)
Copo1	27	-23	130	1	0.139
Copo2	41	-22	125	21	0.123
Copo3	47	-30	99	49	0.063

Au-delà de la Tg du PS, paradoxalement, le Copo1 a le module G' le plus élevé et le Copo3 le plus bas (Tableau 19). Au-delà de la Tg, le matériau est un élastomère réticulé, la différence entre les trois copolymères est la masse entre points de réticulation (M_R). Plus le pourcentage de PS est élevé plus M_R est faible (car le nombre de clusters par chaîne est constant dans les trois polymères). Dans le cas d'un élastomère réticulé chimiquement, plus M_R est faible plus le module est élevé[113]. Ce n'est pas le cas ici. Dans les matériaux hybrides réticulés par le cluster d'étain, comme démontré pour l'homopolymère de PABu lors des tests de relaxation du chapitre 2, plus les points de réticulation sont proches (donc M_R faible) plus la dynamique dans le matériau est grande ce qui explique que le module soit plus faible.

La diminution du module au-delà de la Tg du PS est une preuve de la nature dynamique de la réticulation.

III.3.2.2 Grandes déformations

III.3.2.2.1 Comparaison des trois copolymères

Afin de tester les copolymères ainsi synthétisés aux grandes déformations des tests de traction ont été réalisés. Tous les tests sont menés à 100mm/min.

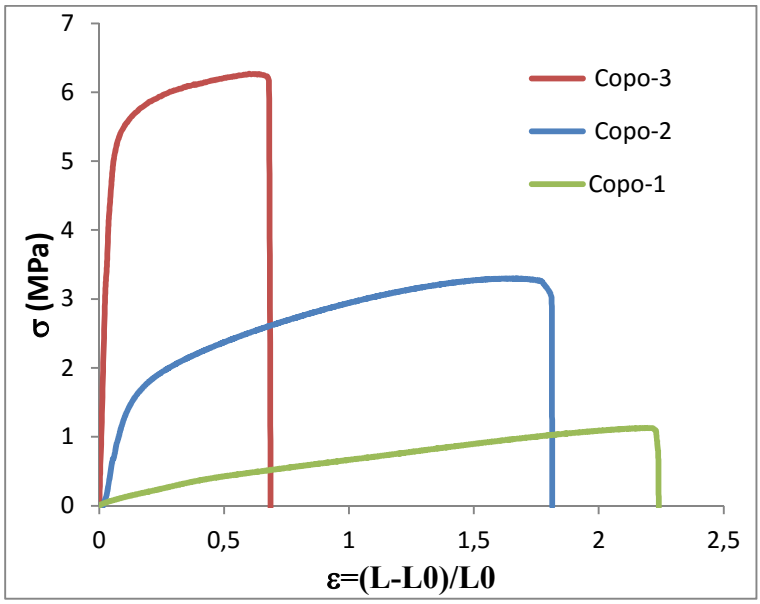


Figure 126 : Essais de traction à 100 mm/min pour les trois copolymères. Copo1 (vert), Copo2 (bleu), Copo3 (rouge)

La Figure 126 représente l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement. La longueur des blocs rigides PS est la même dans les trois copolymères (Mn= 19 400g/mol pour chaque bloc PS). La différence est la taille du bloc souple central. Comme attendu, l'augmentation de la taille du bloc souple se traduit par une diminution du module élastique (cohérent avec la diminution du module de torsion G', cf III.3.2.1) qui s'accompagne d'une augmentation de l'allongement à la rupture et d'une diminution de la contrainte à la rupture.

L'évolution de propriétés mécaniques avec l'augmentation de la phase rigide dans les copolymères est en accord avec le comportement de matériaux similaires dans la littérature. Cependant, il apparaît que l'allongement à la rupture soit nettement inférieur aux valeurs de la littérature pour des compositions de copolymères proches[132].

Deux facteurs pourraient expliquer cette différence de comportement. La présence d'une réticulation par le cluster d'étain pourrait expliquer ce phénomène car la réticulation est un facteur pouvant limiter l'extension des chaînes et entrainer une rupture à plus faible élongation. Cependant, dans le chapitre 2, il a été montré que l'élongation à la rupture du

PABu réticulé par le cluster d'étain était importante. D'autre part, l'étude préliminaire des copolymères a démontré que le processus de synthèse aboutit à des copolymères avec une dispersité importante comparée aux copolymères de la littérature[130,132]. La dispersité des chaînes pourrait être la cause de la diminution de l'allongement à la rupture.

III.3.2.2.2 Comparaison avec un copolymère non réticulé

Afin de déterminer si la réticulation par le cluster limite l'allongement à la rupture, nous avons comparé deux copolymères ayant le même taux de PS, l'un réticulé par le cluster et l'autre non réticulé.

Tableau 20: comparaison du copo2 avec un copolymère de même composition non réticulé.

Polymère	M_n PS	%PS	$nBuSn_{12}$/chaînes	ε max	σ max (MPa)
Copo2	37800	41	2.21	1.81	3.27
Temoin2	37800	41	0	1.82	3.26

Le Tableau 20 compare les caractéristiques en traction du copo2 avec un matériau ayant exactement la même composition mais non réticulé par du cluster d'étain. L'allongement maximal à la rupture et la contrainte maximale à la rupture sont comparables. Les propriétés aux grandes déformations sont contrôlées par le taux de PS et non par la présence du cluster au sein des matériaux.

Il semble donc que la réticulation ne soit pas responsable de la faible élongation à la rupture comparée aux copolymères de la littérature. Cet écart semble donc se confirmer par la dispersité des copolymères synthétisés en masse.

III.3.2.2.3 Comparaison avec différentes longueurs de bloc PS hybridés

La Figure 127 illustre la différence de comportement aux grandes déformations de trois copolymères hybrides ayant la même composition PS:PABu (41:59) mais avec des longueurs différentes de blocs PS. Le copolymère correspondant à la courbe bleue ayant une masse molaire de 37800 g/mol, celui correspondant à la courbe orange, de 29800 g/mol et celui correspondant à la courbe violette, de 23800 g/mol. Les trois copolymères ont le même module G' (21 MPa à 25°C). Plus la longueur du bloc PS est grande, plus l'allongement à la rupture est faible. Les trois copolymères sont réticulés par du cluster d'étain (2,21 équivalent par chaînes)

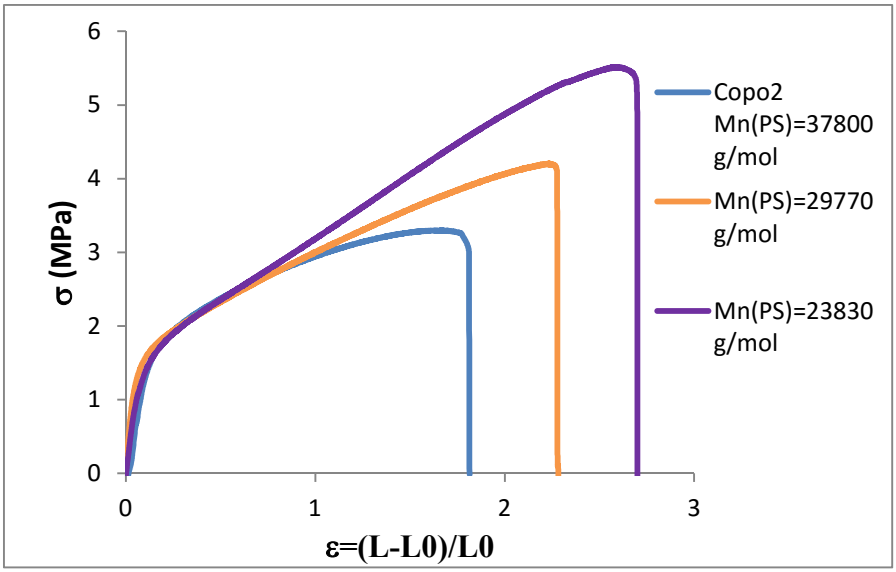


Figure 127 : Comparaison du comportement en traction (100mm/min) de copolymères hybrides ayant le même ratio molaire PS:PAbu (41:59) mais avec des longueurs de bloc PS différentes. (23800, 29800 et 37800 g/mol)

Ce comportement est inattendu : en effet dans les sources bibliographiques[132], il apparait que seul la composition du copolymère (taux de PS) influe sur ses propriétés mécaniques, or ici la composition est la même dans les trois cas mais pas l'allongement à la rupture. Ceci peut être également expliqué par le procédé de synthèse. En effet, la synthèse du matériau est diectement faite en masse dans un moule. Plus la longueur du bloc PS est importante plus la viscosité initiale du mélange réactionnel est grande. La polydispersité des chaines de copolymère obtenue doit donc être d'autant plus grande que la viscosité initiale est grande. Et plus la dispersité est grande, plus l'allongement à la rupture sera réduit.

III.3.3 Morphologie des copolymères

La morphologie des copolymères peut être sondée par des analyses effectuées par SAXS. Le diagramme SAXS des trois copolymères est représenté sur la Figure 128a, la Figure 128b est le cliché SAXS 2D du Copo1. Pour les trois copolymères, un pic de corrélation est observé sur le diagramme SAXS, confirmant la séparation de phase (ce qui est cohérent avec la présence de deux Tg en DMTA, cf.III.2.2.1). Il n'y a cependant pas d'harmonique permettant d'attribuer une structure particulière à l'échantillon. Soit l'intensité n'est pas suffisante pour observer les harmoniques, soit le matériau est organisé à l'échelle

locale et non sur une longueur suffisante pour observer des harmoniques. L'analyse des copolymères en neutrons pourrait permettre de trancher entre les deux hypothèses.

Plusieurs morphologies sont possibles dans le cas de copolymères[76], sphère d'une phase dans l'autre, cylindres d'une phase dans l'autre, phases bicontinues et lamelles.

Le fait que les copolymères soient réticulés (cf III.2.2.1) est un argument en faveur d'une phase PABu dans laquelle sont dispersés des nodules de PS, en effet les points de réticulation sont compris dans la phase PABu. La phase lamellaire est donc à exclure car la réticulation ne serait pas possible.

Le diagramme SAXS 2D montre qu'il y a dans l'échantillon une orientation privilégié. L'origine de cette orientation peut être la mise en forme des échantillons sous compression afin d'obtenir des échantillons fin à analyser. Si les nodules de PS sont sphériques, il n'est pas possible d'observer une orientation selon une direction dans le matériau, cette phase est donc à exclure. De même, deux phases bicontinues ne peuvent présenter une orientation selon une seule direction. La morphologie la plus vraisemblable est donc des cylindres de PS dans une phase PABu.

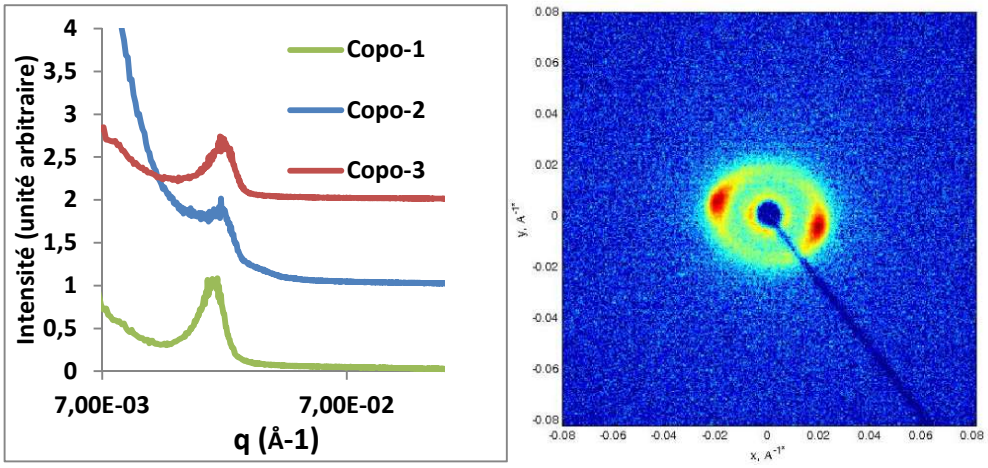


Figure 128: Diagramme SAXS des trois copolymères (a) et cliché SAXS 2D du Copo1 (b).

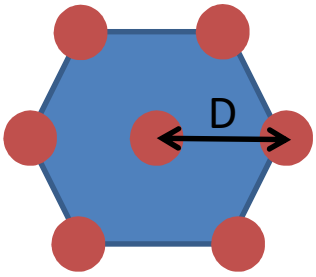


Figure 129: Schéma du matériau nanostructuré vu depuis l'axe des cylindres.

Il est possible de déduire la distance moyenne entre les cylindres au sein du matériau représenté par D sur la Figure129 grâce à la loi de Bragg ($qD=2\pi$ où q est la norme du vecteur d'onde et D, la distance centre à centre entre objets). Le tableau ci-dessous résume ces distances pour chacun des matériaux. Les distances obtenues ainsi sont les distances entre objets et non la dimension des objets. Lorsque le taux de PS augmente dans le matériau, il y a une diminution de la distance entre les cylindres, de 31.8nm pour le copo1 à 29.7 nm au copo2, puis 28.8 nm pour le copo3. L'angle de dispersité (Tableau 21) correspond à la largeur angulaire de la tache de diffraction mesurée sur le diagramme SAXS 2D. Plus l'angle est grand, moins les fibres sont unidirectionnelles. Ainsi, Le copo3 possède l'angle de dispersion le plus grand (49°) comparé aux deux autres copolymères (31 pour les Copo1 et Copo2). Les cylindres du Copo3 sont moins alignés selon une même direction que dans les Copo1 et Copo2.

Tableau 21 : Distance entre cylindre en fonction de la composition des copolymères

Echantillons	**% molaire de PS**	**Distance entre objet (nm)**	**Angle de dispersité(°)**
Copo-1	27	31.8	31
Copo-2	41	29.7	31
Copo-3	47	28.8	49

L'observation des échantillons par Microscopie Electronique en Transmission aurait pu permettre d'avoir plus d'informations sur les morphologies des copolymères. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir des coupes de qualité suffisante pour l'analyse.

IV Propriétés dynamiques des copolymères hybrides

IV.1 Relaxation des contraintes

L'analyse des propriétés mécaniques notamment aux petites déformations a montré que le matériau hybride était réticulé car il ne s'écoule pas au-delà de la Tg du bloc rigide contrairement au copolymère non hybridé PS-PABu-PS. La réticulation est spécifique car assurée par un cluster hybride qui doit apporter au matériau une dynamique via une interface ionique. Le matériau devrait donc afficher des propriétés de remise en forme voire de réparation que n'aurait pas un matériau réticulé de façon covalente. En effet, le passage à l'état liquide des réseaux de polymères est impossible en l'absence de décomposition chimique lorsque toutes les chaînes sont reliées entre elles par des liaisons covalentes non réversibles, ce qui limite fortement leur capacité à être recyclés ou remis en forme.

IV.1.1 Observation qualitative

Un test simple permet de mettre en évidence le caractère dynamique du matériau : un échantillon est torsadé sous contrainte puis soumis à un traitement thermique au-delà de la Tg de son bloc rigide puis la contrainte est supprimée. La photo ci-dessous (Figure 130) est le résultat de l'expérience.

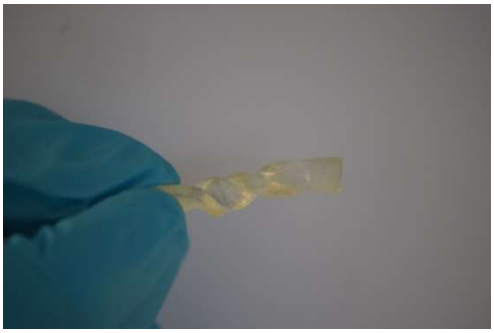


Figure 130 : Copo3 torsadé sous contrainte puis chauffé. La photo a été prise alors que l'échantillon n'est plus soumis à aucune contrainte.

Ainsi le barreau de copo3 a été torsadé sous contrainte grâce à deux pinces et chauffé à 120°C pendant 3h. Après suppression des contraintes sa forme permanente est la forme torsadée. Il est important de noter que si l'échantillon est à nouveau chauffé au-delà de la Tg du PS, sans appliquer de contraintes supplémentaires, il garde sa forme torsadée. Cela confirme que cette nouvelle forme est stable.

Cette expérience met en évidence le caractère à la fois réticulant et dynamique du cluster d'étain. En effet, si le matériau n'était pas réticulé, il aurait coulé et il ne serait resté de l'échantillon qu'une forme mal définie après le traitement thermique. De plus, si le réseau n'était pas dynamique, il ne pourrait pas être déformé de cette manière. Le caractère dynamique du copolymère est donc établi. Les deux autres copolymères: copo1 et copo2 présentent le même comportement.

La relaxation n'a pas lieu dans les mêmes conditions à température ambiante, il est impossible de modeler une éprouvette torsadée à température ambiante. En effet, les domaines de PS agissent comme des points de réticulation physique et ne permettent pas la relaxation des contraintes.

IV.1.2 Quantification du phénomène de relaxation

Afin de quantifier la capacité de remodelage du matériau, un test mécanique de relaxation de contrainte a été effectué. Un créneau de déformation est appliqué et gardé constant, la décroissance du module de torsion est suivie au cours du temps. Les tests de relaxation sont conduits à une température de T=Tg(PS)+20°C afin de pouvoir comparer le mouvement des chaînes des trois copolymères (Tg déterminées par DTMA, cf III.3.2). Ainsi la réticulation physique des chaînes PABu par des domaines de PS n'est plus effective et n'empêche pas la relaxation.

La Figure 131 représente les courbes de relaxation pour les trois matériaux, il apparait que les trois matériaux présentent une allure de relaxation assez similaire.

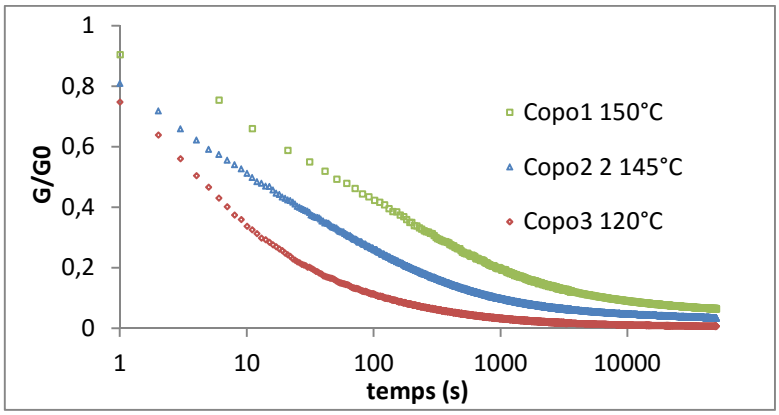


Figure 131 : Relaxation de contrainte à T=Tg(PS)+20°C des trois copolymères.

Comme dans le cas de l'homopolymère hybride (voir chapitre 2, III.2.1.3), il est possible de quantifier le phénomène de relaxation en ajustant les courbes avec le modèle de Maxwell. L'équation d'ajustement est :

$$G(t)= \Sigma\ G_i \exp(-t/\tau i)$$

Dans le cas des copolymères hybrides, deux branches de Maxwell en parallèles suffisent également à modéliser le comportement en relaxation. L'équation est alors :

$$G(t)= G_1 \exp(-t/\tau 1) + G_2 \exp(-t/\tau 2).$$

Tableau 22: Temps de relaxation à T=Tg+20°C.

Echantillons	**t_1 (s)**	**t_2 (s)**	**Nombre moyen d'unités de répétition (S+ABu)**
Copo1 (150°C)	500	56100	1330
Copo2 (145°C)	200	34500	890
Copo3 (120°C)	70	20500	770
PABu RAFT(3.26% BuSn12, 120°C)	500	19900	1340 ABu 2.21BuSn12/chaines
3.26% BuSn12 dans PABu (120°C)	850	35800	/

Le Tableau 22 rassemble les résultats de l'ajustement pour les trois copolymères hybrides. La dernière colonne est la longueur moyenne approximative des chaines. Cette longueur est calculée en prenant en compte le fait que les chaînes de PS ont 360 unités de répétition et en utilisant le rapport PS/PABu déterminé par RMN ^{1}H. Par exemple, pour le Copo1, le PS représente 27% en mol du copolymère donc la longueur moyenne peut être calculée comme 360/0.27=1330 unités de répétition S+ABu. Le nombre de points de réticulation étant constant (2.21 cluster d'ABu par chaîne), plus les chaînes sont longues, plus la masse entre points de réticulation est grande (M_R). Les temps de relaxation diminuent lorsque M_R diminue. En effet, le t1 passe de 500 à 70 s du Copo1 au Copo3 et de 56070 à 20500 s pour le t2. En comparant l'évolution des temps de relaxation en fonction de M_R avec l'évolution des modules de conservation en torsion G' (III.3.2) en fonction de M_R, il apparait que l'évolution va dans le même sens. Plus la masse entre points de réticulation est faible, plus la dynamique du système est grande par une proximité accrue des sites d'échanges.

Cette évolution de la dynamique dans le matériau est également cohérente avec celle de l'homopolymère PABu hybride du chapitre 2. En effet, pour l'homopolymère, une augmentation du pourcentage massique de cluster (ce qui correspond à une diminution de M_R) accélère également la relaxation.

Il est intéressant de noter que la dynamique du réseau en dessous de la Tg du PS varie inversement avec celle au-delà de Tg du PS. En effet, le matériau qui présente le module le plus élevé à température ambiante (température d'usage) est le matériau qui sera le plus malléable au-delà de la Tg du PS.

De plus, un PABu a été synthétisé par RAFT (PABu RAFT du Tableau 22) Il possède en moyenne 1340 unités monomères et 2.21 cluster par chaines. Ce polymère possède le même nombre moyen d'unités de répétition que le Copo1, ils sont donc comparables. Le PABu RAFT présente des temps de relaxation plus courts que le Copo1. Il est exclusivement constitué de poly(acrylate de n-butyle) contrairement au Copo1 qui comporte deux blocs PS. A 120°C, le PABu est plus loin de sa Tg que le PS, il est donc logique que la relaxation du Copo2 soit plus longue.

Le PABu RAFT peut également être comparé avec un matériau ayant le même taux de cluster synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle. Les temps de relaxation sont plus courts dans le cas du matériau synthétisé par RAFT. La polymérisation RAFT limite le

risque de transfert de chaînes et de réticulation inter-chaîne (par des liaisons covalentes) donc il est logique que la relaxation soit plus rapide dans ce matériau.

IV.2 Déformation Cyclique

La déformation cyclique est un outil pour évaluer la capacité du matériau à s'adapter à une contrainte[46,47]. L'expérience est effectuée en torsion. Pendant 15 min un couple est appliqué et la déformation mesurée, puis le couple appliqué est supprimé, et ainsi de suite (courbe rouge sur la Figure 132). En effet, un matériau réticulé de manière covalente va se déformer lorsque le couple est appliqué puis lorsque ce dernier est supprimé, il va retrouver une déformation nulle, ceci est dû aux forces de rappel élastique du réseau; alors que dans le cas d'un matériau avec une réticulation dynamique, lorsque le couple sera appliqué le réseau s'adaptera et donc lorsque le couple sera supprimé, il conservera une déformation qui doit croitre avec le nombre de cycles[47].

La courbe noire (Figure 132) représente l'évolution de la déformation dans le temps, pour un couple de 0,03 mN/m à 145°C appliqué au Copo2. Le couple appliqué est représenté en rouge, il est soit de 0.03 mN/m soit nul. La déformation cycle après cycle est de plus en plus grande : 22,1% pour le premier cycle et 27% après le 7ème cycle. Le matériau réorganise son réseau de manière continue en réaction au couple appliqué. Ainsi lorsque le couple appliqué est nul, le réseau s'est déjà réarrangé et conserve une déformation résiduelle.

Cette expérience apporte un argument supplémentaire permettant de confirmer que la réticulation ionique par les clusters d'étain est dynamique. Pour un même couple et en se plaçant à Tg+20°C, le Copo1 (150°C) a une déformation de 19% au premier cycle et 22% au 7ème et le Copo3 35% au premier cycle et 45% au 7ème cycle. Ces données sont cohérentes avec celles obtenus en relaxation (IV.1). Plus M_R est petit, plus la déformation est rapide.

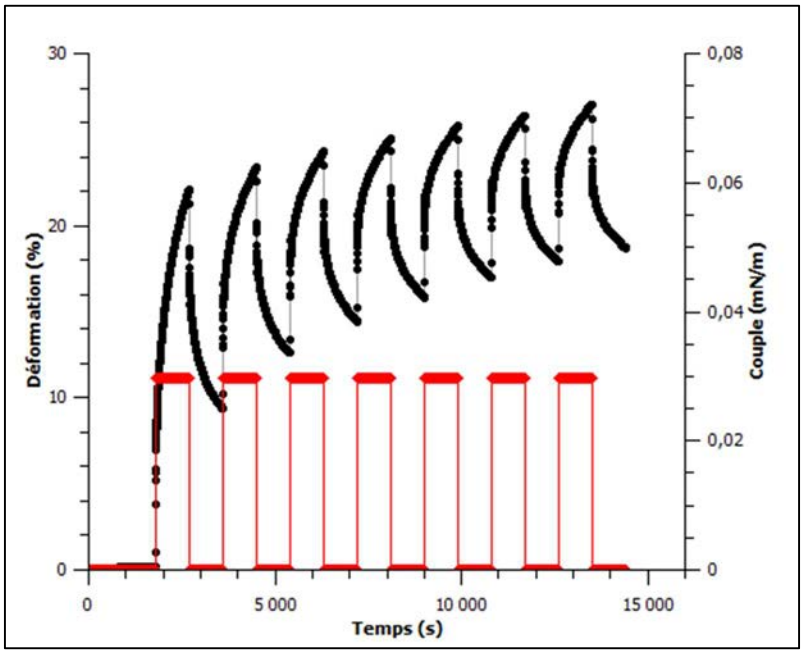


Figure 132 : Expérience de déformation cyclique du Copo2. Déformation en noir et couple (0.03 mN/m) appliqué en rouge en fonction du temps.

V.3 Propriétés de réparation

La partie précédente a confirmé que le copolymère hybride est réticulé de façon dynamique. Outre la relaxation au sein du matériau, la dynamique du réseau est un facteur nécessaire pour permettre la réparation d'un matériau après un endommagement mécanique.

IV.3.1 Observation qualitative.

Figure 133 : Echantillon de Copo2 coupé en deux puis réparé.

La Figure 133 représente un échantillon coupé en deux (A) puis après réassemblage des deux morceaux (B) et traitement 5h à 140°C. Deux informations peuvent être tirées de ces photos. Premièrement, la forme de l'échantillon n'est pas modifiée (pas d'écoulement de matière) par le traitement thermique (à T>Tg) en accord avec la réticulation des chaines macromoléculaires par le cluster qui est effective à cette température. Deuxièmement, l'échantillon après remise en contact des deux parties et traitement thermique peut être manipulé comme s'il s'agissait de l'échantillon initial (ici en flexion), il semble donc réparé. Cette expérience met donc en évidence de manière qualitative la capacité du matériau à se réparer. Contrairement à l'homopolymère PABu, pour lequel le phénomène de réparation était possible à température ambiante, dans le cas des copolymères hybridés, il est indispensable de chauffer au-delà de la Tg du PS pour atteindre cette propriété. La réparation est dans ce cas thermo stimulée.

IV.3.2 Quantification de la réparation en traction

La traction nous a permis de quantifier la réparation des copolymères hybrides. La comparaison de l'allongement à la rupture des matériaux avant endommagement et après réparation nous a permis de quantifier le taux de recouvrance pour des applications aux grandes déformations.

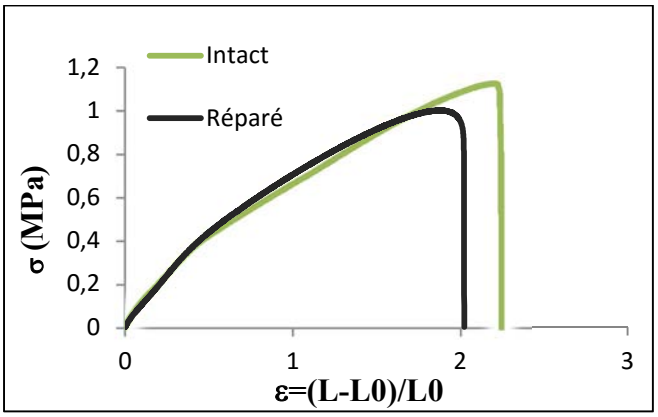


Figure 134: Essais de traction du copo1 avant endommagement (barreau coupé en 2, vert) et du copo1 réparé (1 nuit, 130°C, noir) (100 mm/min)

La Figure 134 illustre la différence de comportement en traction entre le copo1 avant un endommagement mécanique et le même copolymère coupé en deux puis réparé pendant une nuit à 130°C. L'allure de la courbe est la même dans les deux cas, la seule différence

notable est un allongement à la rupture plus faible de l'échantillon réparé. Le taux de réparation peut être défini par l'allongement à la rupture du matériau réparé sur celui d'un matériau intact. La réparation n'est pas complète mais néanmoins significative, avec un taux de recouvrance de l'allongement à la rupture de 83%. Les Copo2 et 3 ont des taux de réparation respectivement de 80 et 52%.

Il est à noter que plus le pourcentage de PS est élevé, moins la réparation thermostimulée est efficace dans les conditions de température étudiées (Tableau 23). Dans le paragraphe précèdent, il a été établi que plus le pourcentage de PS était élevé, plus la relaxation de contrainte était rapide donc que le matériau était dynamique. Cela semble donc contradictoire avec ces résultats. La différence de dynamique pouvant s'expliquer par la différence de longueurs de chaîne d'un copolymère à l'autre. Dans le cas de la réparation des homopolymères PABu (chapitre 2), nous avons proposé que la première étape du processus de réparation est la diffusion des chaînes au niveau des surfaces endommagées qui s'accompagne d'échanges des points de réticulation permettant au réseau de se reformer à travers tout le matériau. Ainsi, plus les chaînes sont longues, plus la diffusion à travers la zone endommagée est possible, ce qui expliquerait la différence de récupération d'élongation**.**

Tableau 23 : Taux de réparation des trois copolymères après une nuit à 130°C

Echantillons	**Taux de réparation (%)**
Copo1	83
Copo2	80
Copo3	52

IV.4 Propriétés de recyclage.

Par la composition des copolymères étudiés ici (matériau multiphasé constitué d'une phase rigide dispersée dans une phase souple), ils appartiennent à la famille des élastomères thermoplastiques (TPE).

Les thermoplastiques sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées qui peuvent passer d'un état solide à un état liquide par élévation de température. Les chaines macromoléculaires acquièrent en effet de la mobilité par élévation de la température, puisque l'énergie de vibration de tous les atomes augmente. La cohésion longitudinale est forte à cause de la force des liaisons covalentes le long de la chaîne, mais les liaisons chimiques latérales entre éléments sont beaucoup plus faibles (liaisons de Van der Waals, liaisons H) et

des mouvements coopératifs sont possibles qui déplacent les molécules qui glissent les unes sur les autres par des mouvements de reptation. Ces mouvements se traduisent par des déplacements de grande ampleur sous l'influence de contraintes macroscopiques externes, le milieu devient plastique sous l'effet de la température. Les thermoplastiques, amorphe ou semi-cristallin, peuvent donc être ramollis par chauffage et durcis par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Le processus de ramollissement et de durcissement peut être répété un nombre indéfini de fois, par conséquent, les déchets thermoplastiques peuvent être récupérés et recyclés. Leur mise en œuvre pour obtenir la forme d'objet désirée se fait par des procédés établis comme l'injection ou l'extrusion.

En revanche, si les chaînes sont liées entre elles par des liaisons covalentes et forment des réseaux de liaisons tridimensionnels (thermodurcissables et élastomères), les points de réticulation ne pouvant pas être rompus sans altérer la nature chimique des macromolécules, ces derniers n'ont pas la propriété de pouvoir être recyclés. Les élastomères sont issus de polymères linéaires ou ramifiés transformés en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble. Le terme réticulation est équivalent au terme vulcanisation spécifiquement réservés aux caoutchoucs naturels ou synthétiques.

Quant aux élastomères thermoplastiques, ils présentent les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et la facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique. Seule une réticulation physique de la composante souple par la composante rigide intervient dans la constitution des TPE. A l'instar des thermoplastiques, ils ont la capacité d'être mise en œuvre et recyclés.

Dans le cadre de notre étude, les TPE sont réticulés par les clusters d'étain. Par définition, la présence de points de réticulation ne devrait pas permettre aux matériaux d'être recyclés. Néanmoins le réseau étant ici dynamique par la présence de points de réticulation ioniques échangeables ou redistribuables, il convient de s'assurer que le recyclage est possible et que les propriétés des matériaux ne sont pas affectées.

IV.4.1 Observation qualitative

Afin d'observer si les copolymères hybrides récupèrent leurs propriétés après le recyclage et que les propriétés dynamiques du réseau sont toujours exploitables, un échantillon de copo1 est coupé en de multiple morceaux puis il est remis en forme de barreau sous pression à une température de 130°C pendant une nuit. A l'issue du remodelage, le barreau obtenu est torsadé sous contrainte à 130°C.

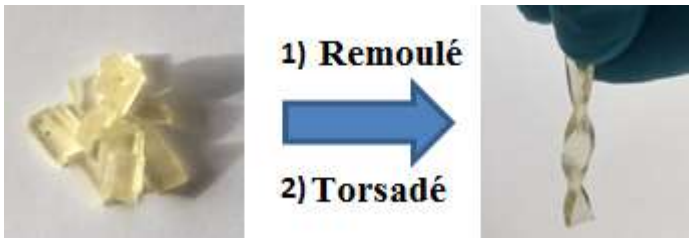


Figure 135 : expérience de recyclage sur le copo1.

La Figure 135 illustre le résultat de l'expérience. Après recyclage, le matériau ne coule pas à haute température, ce qui laisse supposer que la réticulation est toujours effective. De plus, le matériau peut également être remodelé indiquant que la nature dynamique du réseau n'a pas été supprimée. L'expérience est reproduite avec succès sur les copo2 et copo3.

IV.4.2 Effet du recyclage sur le module élastique G'

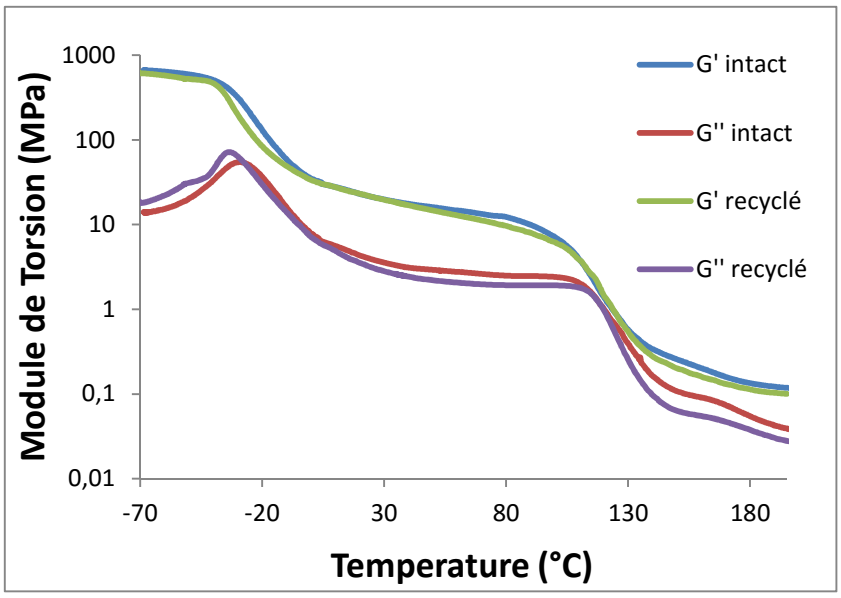


Figure 136 : Comparaison de l'évolution des modules de torsion (conservation G' et perte G'') pour le copo2 recyclé et un le copo-2 initial.

Pour le copo2 initial et le copo2 après recyclage, l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la température est similaire (Figure 136), les deux Tg sont toujours présentes après recyclage ainsi que le plateau au-delà de la Tg du bloc rigide polystyrène. Cette dernière observation confirme l'observation visuelle que le polymère ne coule pas à haute température, et donc que la réticulation est toujours effective. Néanmoins, une légère diminution du module est observée pour l'échantillon recyclé. L'endommagement mécanique du matériau

conduit certainement à la rupture irréversible de liaisons covalentes qui ne sont pas reformées lors du recyclage.

Tableau 24 : Modules de conservation des différents copolymères avant/après recyclage.

Polymère	G' 25°C (MPa)	G' recyclé 25°(MPa)	G' 190°C (MPa)	G' recyclé 190°C (MPa)
Copo1	49	49	0.139	0.117
Copo2	21	21	0.123	0.103
Copo3	1	1.1	0.063	0.051

Les copo1 et 3 et leurs pendants recyclés ont le même comportement (Tableau 24), l'évolution du module est la même, les deux Tg sont toujours présentes et les modules au-delà de la Tg du PS après recyclage restent proches des valeurs initiales (Tableau 25).

Tableau 25 : Tg des différents copolymères avant/après recyclage.

Polymère	Tg (PS) intact (°C)	Tg (PS) recyclé (°C)
Copo-1	99	99
Copo-2	125	124
Copo-3	130	131

IV.4.3 Effet du recyclage aux grandes déformations

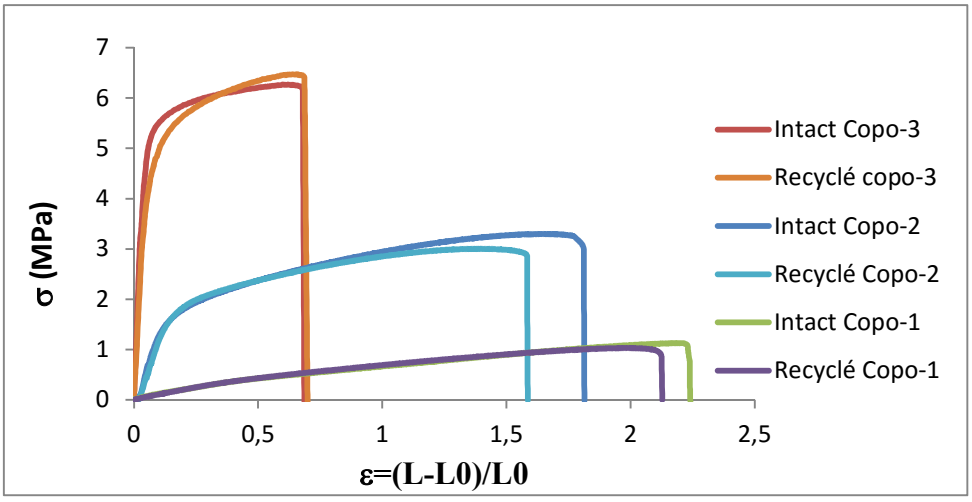


Figure 137 : Courbes de traction des copolymères initiaux et recyclés une nuit à 130°C.

Les matériaux recyclés montrent une récupération assez importante (respectivement 94, 88, 100% de l'allongement à la rupture et 89, 86 et 100% de la contrainte à la rupture pour les copo1, 2 et 3, Figure 137). Comme évoqué précédemment, l'endommagement mécanique subi par l'échantillon lorsqu'il est coupé en plusieurs morceaux conduit assurément à la coupure de liaisons covalentes, dont le défaut ne semble pas pouvoir être comblé par la dynamique du réseau de réticulation.

Il est à noter que la récupération de l'allongement et de la contrainte à la rupture est meilleure pour les matériaux recyclés que ceux réparés après avoir subi une simple fracture. Il peut sembler étrange qu'après avoir subi de multiples fissures le matériau réparé soit plus performant que dans le cas d'une fissure unique. Cela peut s'expliquer néanmoins par le fait que le recyclage se fait sous pression, il y a donc un meilleur contact entre toutes les surfaces endommagées et la reconstitution du réseau n'en n'est que meilleure. La mise sous pression facilite la diffusion des chaînes dans l'échantillon et ainsi la réparation.

Le procédé de réparation est à optimiser car le matériau est réticulé à tout instant et ne s'écoule pas. La probabilité qu'il y ait des zones où le matériau n'occupe pas tout l'espace est plus grand que dans le cas d'un TPE classique qui est visqueux au-delà de la Tg du bloc rigide. La présence de ses zones avec défauts (Figure 138) peut expliquer que la récupération des propriétés mécaniques ne soit pas de 100%.

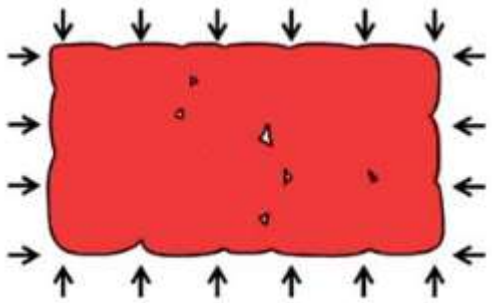


Figure 138 : Schéma d'un matériau recyclé[138].

V Vers des matériaux à matrice dure.

L'incorporation du cluster dans un matériau multiphasé permet d'augmenter le module élastique à température d'usage de manière significative (module inférieur à 1 MPa pour l'homopolymère élastomère contre un module de 49 MPa pour le thermoplastique élastomère Copo3). Dans la partie précédente, la matrice était la phase souple PABu et le renfort, la phase rigide PS. Afin d'atteindre des modules encore plus élevés, se rapprochant de ceux de la phase rigide, une stratégie est de créer un matériau dans lequel la phase continue sera la phase rigide PS (Figure 139). En effet, la dispersion d'une phase élastomère de taille micronique est à la base du renforcement au choc de nombreux polymères vitreux ou semi-cristallins sans trop diminuer leur rigidité[113]. Il est donc envisageable d'obtenir des matériaux avec un module se rapprochant de matériaux vitreux à température d'usage.

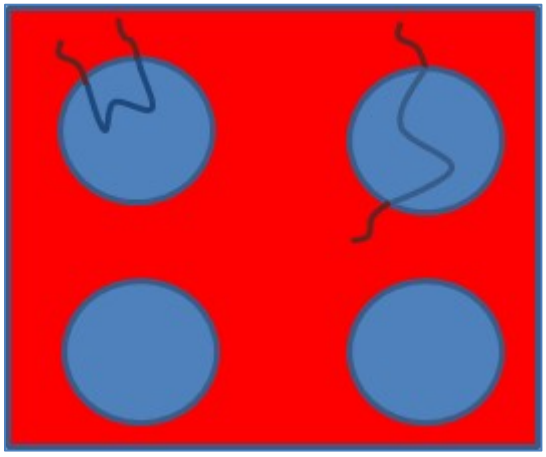


Figure 139 : Schéma représentant la phase dure (rouge) majoritaire et la phase souple (bleu) minoritaire, avec des chaines PS-PABu-PS.

Dans le cas d'un copolymère PS-PABu-PS, en faisant l'hypothèse qu'au-delà de 50% en volume de PS la phase PABu ne sera plus la phase continue,[76] mais sera sous forme de nodules dispersés dans une phase continue de PS. Il est possible de calculer le taux molaire de PS au-delà duquel il ne sera plus possible de réticuler le matériau. Cette valeur est de 52% en mole de PS. Au-delà de 52% en mol de PS, la matrice devrait donc être la phase rigide PS.

Un copolymère ayant un taux de PS molaire de 54% a été synthétisé (Copo4), ce copolymère est réticulé par 1.57 cluster par chaîne (compte tenue de la solubilité du cluster dans l'ABu, il n'est pas possible de réticuler par plus de 1,57 cluster par chaîne) en utilisant le

PS de M_n=37800 g/mol. Il apparait que la réticulation du copolymère n'est pas effective, il s'écoule au-delà de la Tg du bloc PS (100°C) (Tableau 26). Afin de s'assurer que la non réticulation ne provient pas d'un nombre insuffisant de points de réticulation (cf III.2), un copolymère Copo5, basé sur un bloc PS de M_n=60 000g/mol est réticulé par 2,21 cluster d'étain par chaîne a été synthétisé. Le Copo5 n'est pas réticulé, il s'écoule au-delà de la Tg du PS (100°C).

Un copolymère PS-PABu-PS avec une matrice PS ne peut donc pas être réticulé par les clusters inclus dans la phase souple PABu. En effet, dans le cas d'une matrice continue de phase dure, les chaînes du matériau étant des copolymères PS-PABu-PS, elles sont réparties dans le matériau comme sur la Figure 139. La réticulation due au cluster sera uniquement présente dans les nodules de phase souple et non dans la phase dure qui est la matrice. Il ne peut donc pas y avoir de continuité de la réticulation à travers le matériau, il s'écoule alors au-delà de la Tg du PS (>100°C).

Tableau 26 : Données de synthèse des Copo3, Copo4, Copo5.

Polymère	**Mn PS**	**%PS**	**%$BuSn_{12}$/Abu**	**$BuSn_{12}$/Chaine**	**Réticulation**
Copo3	37800	47	9.1	2.21	OUI
Copo4	37800	54	10	1.57	NON
Copo5	60000	54	8,7	2.21	NON

Pour obtenir un matériau à matrice dure et ayant des propriétés de réparation au-delà de la Tg de la phase rigide, nous avons envisagé la synthèse d'un copolymère triblocs : PABu-PS-PABu. Les chaînes peuvent être réparties de deux manières différentes (Figure 140) :

- Soit elles forment un pont entre deux nodules de phase souple.
- Soit elles forment une boucle autour d'un même nodule de phase souple.

La réticulation ayant lieu dans les nodules de phase souple, il est possible que le réseau soit 3D à travers tout le matériau.

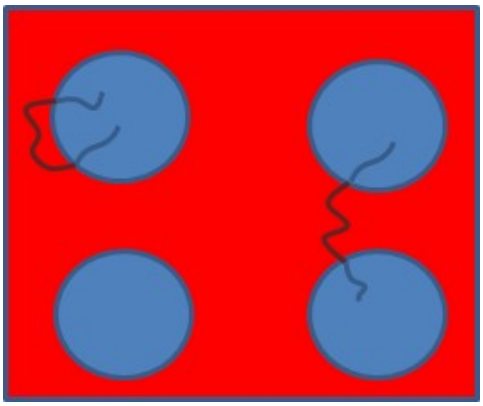


Figure 140 : Morphologie où la phase dure (rouge) est majoritaire et la phase souple (bleu) minoritaire, avec des chaines PABu-PS-PABu

V.I Synthèse des chaînes PABu-PS-PABu

Dans le but de vérifier s'il est possible de synthétiser des chaînes PABu-PS-PABu par voie RAFT, les synthèses sont conduites dans un premier temps sans réticulation par des clusters.

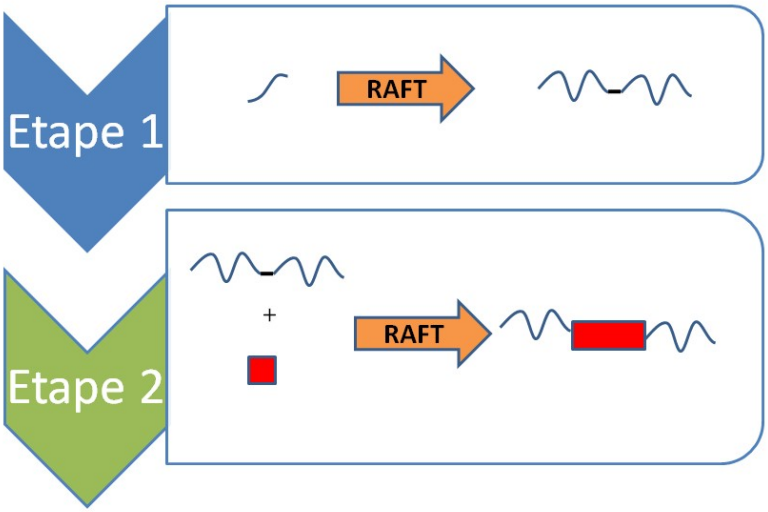


Figure 141 : Schéma de synthèse du copolymère PABu-PS-PABu.

La synthèse des chaînes PABu-PS-PABu est faite en deux étapes (Figure 141). La première est la synthèse des chaînes PABu-PABu. L'agent RAFT utilisé étant toujours le dibenzyle trithiocarbonate (TTC), le polymère obtenu est constitué de deux blocs PABu séparés par le TTC. La synthèse est conduite à 140°C pendant 60h par auto-polymérisation de l'ABu et atteint une conversion de 99% (mesurée par RMN ^{1}H). La M_n calculée grâce à la conversion est de 117 000g/mol.

La seconde étape est l'ajout du bloc rigide PS au milieu des blocs souples PABu. Le Tableau 27 résume les résultats de la copolymérisation du styrène avec le PABu (par auto-polymérisation du styrène) effectué à 110°C et 140°C. Le pourcentage molaire initial de styrène est de 90% dans les trois échantillons. A 110°C, la conversion est de 20% en 20h et de 48% en 90h (échantillon H et I). A 140°C, la conversion est de 95% en 24h. La polymérisation étant plus rapide à 140°C, cette température a été choisie afin d'optimiser les temps de réactions.

Tableau 27 : Comparaison de la conversion du styrène en fonction des conditions de réactions

Echantillon	**%molSt0**	**Température**	**Temps**	**Conversion**
H	90%	110°C	20h	20%
I	90%	110°C	90h	48%
J	90%	140°C	20h	95%

Afin de vérifier que la copolymérisation conduit bien à l'incorporation des chaînes de PS au milieu des blocs PABu, le copolymère J est analysé par CES. La Figure 142 (détection UV à 309 nm) présente les chromatogrammes (courbe bleue) du copolymère J et du PABu de l'étape 1 (courbe rouge). La seule espèce absorbant à 309 nm est le dibenzyltrithiocarbonate. Il apparait que la trace du copolymère s'est déplacée vers les faibles volumes d'élution et donc les hautes masses molaires, cela confirme que le TTC est présent dans ces chaînes et donc que le TTC permet bien l'incorporation du styrène dans les chaînes de PABu. Il n'est cependant pas possible de conclure que le PS a été incorporé dans 100% des chaînes de PABu, car il y a un recouvrement des deux chromatogrammes. Certaines chaînes peuvent donc être des homopolymères de PABu.

La polymérisation RAFT permet de synthétiser en deux étapes des copolymères de type PABu-PS-PABu par auto-polymérisation de l'ABu à 140°C et du PS à 110°C. Ce protocole sera donc utilisé dans la suite afin de créer un matériau à matrice rigide réticulé dans les domaines souples par des clusters d'étain.

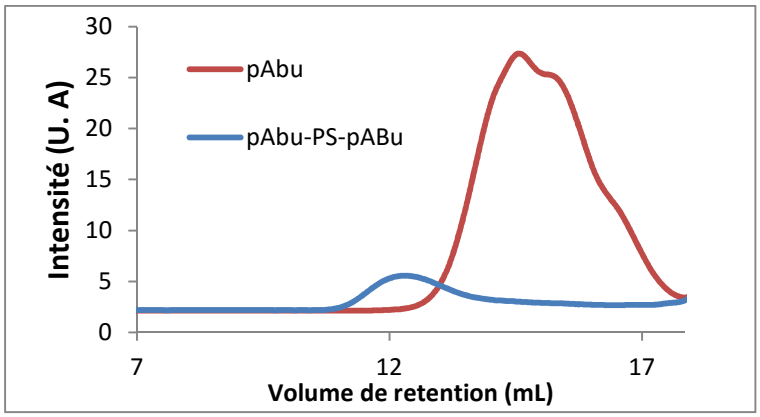


Figure 142 : Chromatogrammes d'exclusion stérique du PABu (rouge) : étape 1 de la synthèse et du copolymère PABu-PS-PABu : J (bleu) : étape 2 de la synthèse.

V.2 Propriétés du copolymère PABu-PS-PABu hybride

Le matériau étudié dans cette partie est un matériau synthétisé en deux étapes, conformément au paragraphe précédent (V.1), avec dans la première étape l'ajout de cluster d'étain pour obtenir le matériau réticulé. La première étape consiste donc à synthétiser un poly(acrylate de n-butyle) réticulé par le cluster d'étain en présence d'un agent RAFT (Tableau 28). Dans la seconde étape, le monolithe obtenu est gonflé dans du styrène puis le styrène est copolymérisé (Figure 143).

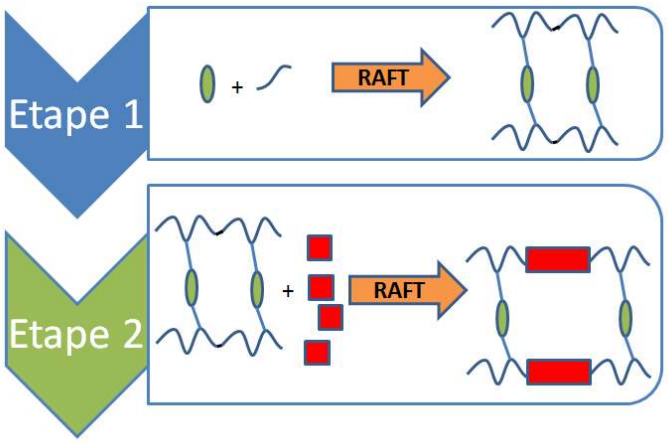


Figure 143 : Schéma de synthèse du matériau basé sur des chaînes PABu-PS-PABu.

Le Tableau 28 détaille la composition du matériau. La masse molaire du PABu est calculée grâce à la conversion en acrylate de butyle déterminée par RMN ^{1}H issu de l'étape 1. Le nombre de cluster par chaîne est déterminé en faisant le rapport du nombre de moles de cluster sur le nombre de moles d'agent RAFT (donc le nombre de moles de chaînes). Le

pourcentage molaire de styrène est obtenu par mesure de la conversion du styrène par RMN ^{1}H après l'étape 2, et la masse molaire en nombre moyenne des chaînes du copolymère en est déduite.

Tableau 28 : Composition du matériau hybride basé sur des chaînes PABu-PS-PABu

Echantillon	**Mn (pABu) g/mol**	**Nombre BuSn12/ chaînes**	**%St molaire**	**M_n g/mol**
Copo6	119 000	2	90	993 000

Il est intéressant de noter que le Copo6 est opaque. La distance caractéristique de répartition des domaines souples est certainement de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde de la lumière visible.

V.2.1 Réticulation du copolymère hybride

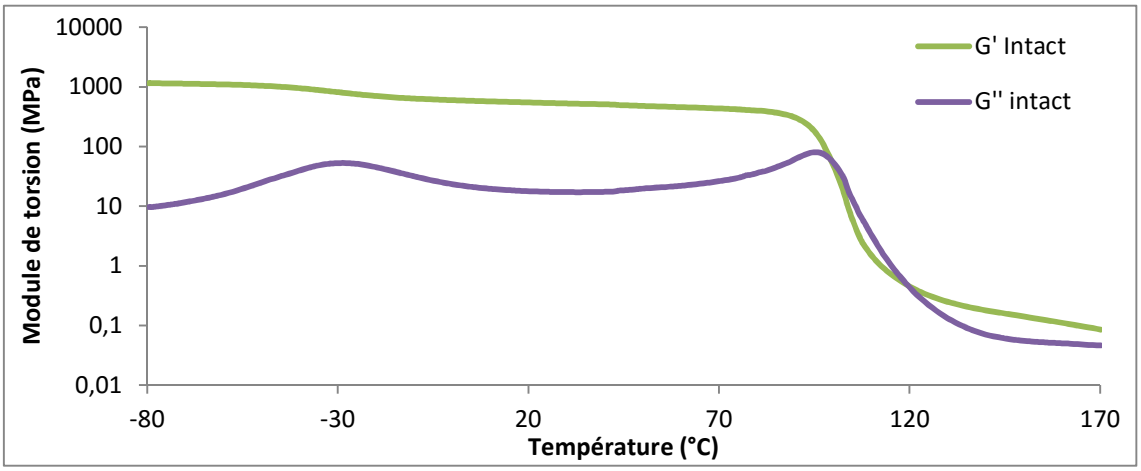


Figure 144 : Evolution des modules de torsion de conservation G' et de perte G'' en fonction de la température pour le PABu-PS-PABu, 1Hz, γ=0.1%, 2°C/min.

L'évolution du module de conservation de torsion avec la température (Figure 144) correspond à celui d'un copolymère à blocs incompatibles. En effet, les deux Tg (respectivement du bloc souple à -30 °C et du bloc rigide à 108°C) sont clairement observées. Il y a une chute de module correspondant à chaque Tg, dont les amplitudes respectives sont en corrélation avec la composition du copolymère. Le module G' à 25°C est de 540 MPa et celui à 170°C de 0,08 MPa. Au-delà de la Tg du PS, le copolymère ne s'écoule pas, la réticulation du cluster d'étain est bien effective. La Figure 145 Figure 1confirme que la réticulation est effective et ionique car le matériau est gonflé par du chloroforme et devient un fluide

visqueux dans le DMF. Le matériau témoin non réticulé (échantillon J du Tableau 27) est solubilisé par les deux solvants et s'écoule au-delà de la Tg du bloc PS (100°C).

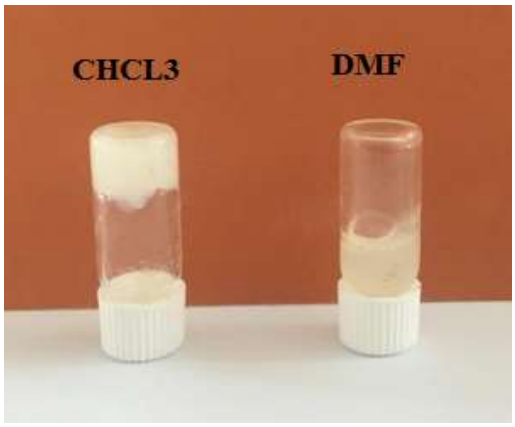


Figure 145 : Tests de gonflement du PABu-PS-PABu

V.2.2 Propriétés dynamiques du copolymère PABu-PS-PABu

V.2.2.1 Relaxation

La Figure 146 illustre le comportement dynamique du matériau. La photo (gauche) montre qu'il est possible d'obtenir une forme torsadée à partir d'un barreau de matériau. En le chauffant au-delà de la Tg des blocs PS, le matériau devient malléable, il est alors possible de le torsader et, en maintenant cette forme sous contrainte pendant 5h à 130°C, le réseau se réorganise et la forme torsadée est alors une nouvelle forme stable. Comme dans le cas de l'hybride poly(acrylate de n-butyle)/cluster d'étain (chapitre 2) et des copolymères PS-PABu-PS (IV.1), si le matériau, une fois torsadé, est chauffé à T>Tg, il conserve sa forme.

La réponse au test de relaxation à 120°C (Figure 146 droite) illustre également ce phénomène, bien que réticulé le matériau relaxe complétement la contrainte qu'il subit. Le modèle de Maxwell à deux composantes permet de modéliser la réponse du matériau, les deux temps de relaxation sont t_1=70 s et t_2= 1900 s. Ces temps de relaxation sont très courts comparés à ceux des copolymères Copo1, Copo2 et Copo3. Cela peut s'expliquer par la faible proportion de domaine réticulé dans le matériau (seulement 10% en mol de PABu) qui est néanmoins suffisant pour empêcher le matériau de s'écouler.

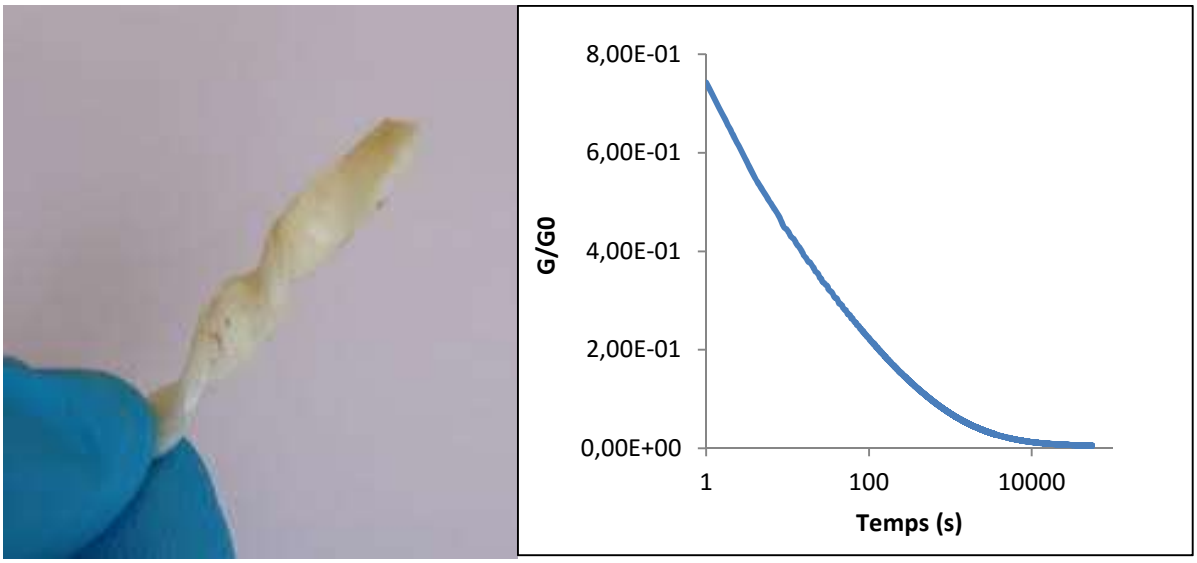


Figure 146: a)Résultat d'une expérience de remise en forme du Copo6 et b) évolution du module en fonction du temps lors d'un test de relaxation à 120°C.

V.2.2.2 Déformation cyclique

Un test de déformation cyclique (Figure 147) a été réalisé afin de mesurer la réaction du réseau à une contrainte (cf. IV.2).

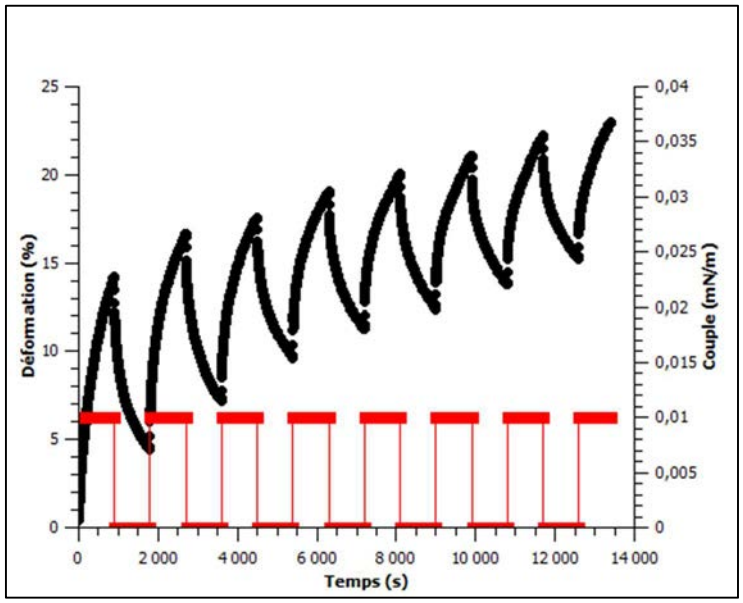


Figure 147: test de déformation cyclique appliqué au PABu -PS-PABu à 130°C, couple=0.01 mN/m, temps d'application=15 min

Dans le cas du PABu-PS-PABu, il apparait qu'à chaque cycle la déformation s'accroit ce qui correspond bien à un matériau au réseau dynamique. Les points de réticulation se réarrangent au cours de l'application du couple de sorte que lorsque le couple est supprimé, le

réseau s'étant réarrangé, la déformation résiduelle est non nulle. Le couple appliqué est 3 fois plus faible que celui appliqué au Copo2 (0.01 mN/m contre 0.03 mN/m) dans le paragraphe IV.2, et pourtant l'écart de déformation entre 1er et 7ème cycle est plus grande : 15% au premier cycle à 23% soit 8 points d'écart au 7ème dernier cycle contre 22% au premier cycle à 27% au 7ème cycle pour le Copo2 soit 4.9% point d'écart. La vitesse de réarrangement plus grande (comme mesurée en relaxation V.2.2.1) explique ce comportement.

V.3 Recyclage

Afin de tester de manière complète la capacité dynamique du réseau et notamment sa capacité à récupérer ses propriétés mécaniques après recyclage, un échantillon a été cryobroyé puis remis en forme sous pression et température (130°C pendant une nuit).

La comparaison de l'évolution des modules de torsion de conservation et de perte avec la température (Figure 148) pour le matériau intact et celui recyclé pendant une nuit à 130°C montre que le recyclage ne modifie pas les propriétés mécaniques aux petites déformations du matériau. Bien que réticulé le matériau est recyclable et le recyclage est efficace. Le matériau recyclé a quasiment les mêmes propriétés que le matériau intact (Tableau 29).

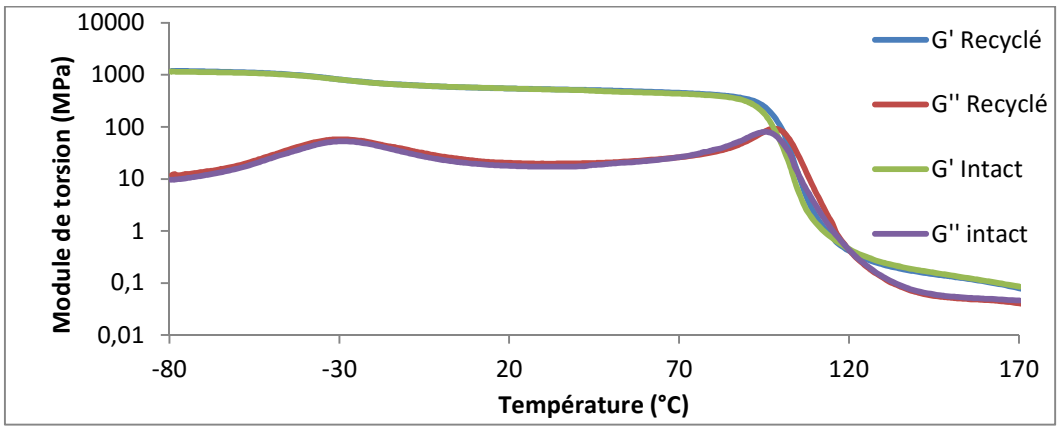


Figure 148 : Evolution des modules de torsion de conservation G' et perte G'' en fonction de la température pour le PABu-PS-PABu intact et recyclé 1 nuit à 130°C, 1Hz, γ=0.1%, 2°C/min.

Tableau 29 : Comparaison des caractéristiques aux petites déformations avant et après recyclage (nuit à 130°C)

Echantillon	Tg (PABu) (°C)	Tg (PS) (°C)	G' à 25°C (MPa)	G' à 170°C (MPa)

Copo6 intact	-30	108	537	0,085
Copo6 recyclé	-31	109	537	0,080

L'allure de la courbe d'allongement en fonction de la contrainte du matériau intact est typique d'un matériau fragile (Figure 149), l'allongement maximal à la rupture est faible (1.5%). Ce comportement est cohérent car la matrice est constituée de PS qui est fragile. Après recyclage, le matériau récupère 88% de sa déformation à rupture et 87% de sa contrainte à rupture ce qui est significatif. L'écart avec 100% de récupération des propriétés mécaniques aux grandes déformations vient certainement de la présence de défaut lors du recyclage. Des traitements plus longs qu'une nuit à 130°C ou à une température plus élevée doivent également être effectués afin d'avoir des taux de récupération supérieur.

	ε rupture (%)	**σ rupture (MPa)**
Intact	1.5	17
Recyclé	1.32	14,8
Recouvrance	88%	87%

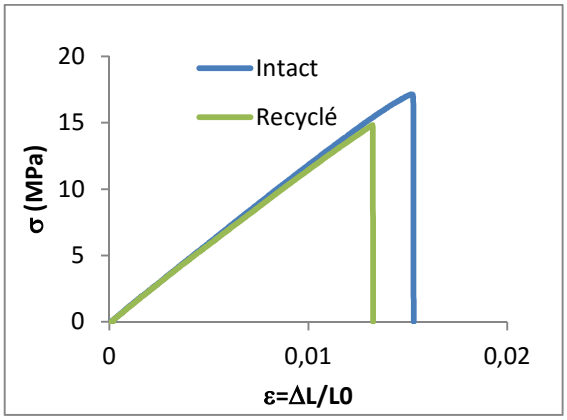


Figure 149 : Tableau comparatif des propriétés en traction et essais de traction des matériaux recyclé et intact à 1mm/min.

Le choix du copolymère triblocs PABu-PS-PAbu pour obtenir un matériau à phase continue rigide mais néanmoins réticulé d'une part physiquement, via les nodules de phase souple, et d'autre part, par des nœuds de réticulation ioniques, semble être une bonne stratégie pour obtenir un matériau à module proche du GPa. Le matériau obtenu présente des propriétés mécaniques à l'ambiante typique d'un copolymère à phase rigide (haut module, faible allongement sous contrainte) tout en ayant un réseau dynamique au-delà de la Tg du PS. Le matériau est également recyclable.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de synthétiser un matériau réparable et postformable basé sur la réversibilité de liaisons ioniques du cluster d'étain, agent réticulant des chaînes macromoléculaires, possédant des propriétés mécaniques (en terme de module élastique) à température d'usage supérieures à celle de l'élastomère, l'homopolymère poly(acrylate de n-butyle), décrit dans le chapitre 2.

Afin d'obtenir un module élastique plus élevé tout en conservant les propriétés de réversibilité du réseau tridimentionnel, le choix a été fait d'inclure le cluster d'étain dans une matrice de type élastomère au sein d'un matériau multiphasé. Le matériau multiphasé est un copolymère à blocs incompatibles PS-PABu-PS qui est constitué d'une phase élastomère à base de poly(acrylate de n-butyle) et d'une phase vitreuse de type polystyrène. Il s'agit d'un thermoplastique élastomère hybride. Le fait que le cluster soit incorporé dans la composante élastomère permet de prédire son comportement grâce à l'étude conduite dans le chapitre 2. La présence de la phase vitreuse permet quant à elle d'avoir des modules élastiques augmentés en fonction du taux de phase rigide des copolymères. A température ambiante, le comportement du matériau est imposé par la ségrégation de phase entre les blocs non miscibles, alors qu'au-delà de la Tg du bloc rigide PS, c'est le caractère dynamique qui dicte le comportement mécanique du réseau.

Un copolymère PABu-PS-PABu a ensuite été synthétisé dans le but d'obtenir une matrice continue rigide dans laquelle sont dispersés des nodules de phase souple PABu. Les clusters assurent la réticulation ionique du matériau et lui permettent de conserver des propriétés dynamiques au-delà de la Tg du PS.

Du point de vue des propriétés mécaniques, les modules élastiques en torsion G', sont compris entre 1 et 50 MPa à température ambiante pour les copolymères PS-PABu-PS (respectivement 27, 41 et 47% de PS) et 540 MPa pour le copolymère PABu-PS-PABu, ce qui constitue une augmentation significative comparé au module de l'élastomère homopolymère hybride qui a un module G' de l'ordre de 0.1-0,5MPa. Ainsi, en modifiant la composante polymère organique (taux de blocs rigides *vs* taux de blocs souples et nature de la phase continue souple *vs* phase continue rigide), il est possible de moduler les propriétés mécaniques en termes de rigidité et de déformation des matériaux à température d'usage tout en conservant leur propriétés dynamiques : réparation thermostimulée, thermoformage et recyclabilité.

Les matériaux ont strictement les mêmes caractéristiques que les TPE conventionnels mais ils possèdent des avantages certains sur les TPE. En effet, grâce à la réticulation réversible apportée par l'hybridation des chaînes macromoléculaires, les matériaux ne coulent pas au-delà de la Tg du bloc rigide PS, contrairement à un TPE classique. Les matériaux hybridés possèdent cependant bien les propriétés de recyclage des TPE, contrairement aux polymères réticulés conventionnels. Le second avantage est que, grâce à la possibilité de redistribution de liaisons ioniques au sein du réseau, le matériau est malléable donc postformable au-delà de la Tg du bloc rigide. Il est donc possible d'obtenir des formes complexes comme des formes torsadées sans avoir à utiliser un moule, ce qui ne serait pas possible pour un TPE classique

Conclusion Générale

L'objectif des travaux exposés dans ce manuscrit était de mettre en évidence la possibilité de concevoir des réseaux hybrides dynamiques basés sur la réticulation réversible de polymères par des nanobriques inorganiques. La dynamique générée dans les réseaux permet aux matériaux d'avoir des propriétés d'(auto)-réparation, de thermoformage voire de recyclage. Les nanobriques inorganiques jouent un double rôle : agents réticulants des chaînes macromoléculaires et sites de réversibilité de liaisons. La réversibilité de liaisons permet la re-distribution du réseau 3D par un échange de liaisons après un endommagement mécanique ou la postformabilité de matériaux massifs grâce à une interface hybride organique-inorganique de type ionique.

La nanobrique étudiée est un macrocation, $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}$ qui se caractérise par un cœur oxo-métallique constitué de 12 atomes d'étain, chaque atome d'étain portant un groupement n-butyle, liés par liaisons covalentes Sn-C au cœur oxo-métallique. Pour compenser les charges du macrocation, des anions sulfonate sont localisés à l'extrémité du cœur oxo et portent des groupements acrylamide, $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2$ qui peuvent polymériser avec de l'acrylate de n-butyle, monomère commercial facilement polymérisable par polymérisation radicalaire conventionnelle. L'échelle nanométrique du cluster, le caractère organophile (par la présence d'une couronne de ligands organiques autour du cœur oxo), comme la possibilité d'établir des liaisons ioniques entre la composante polymère et la composante inorganique font de ces nanoobjets de bons candidats pour la conception de réseaux dynamiques. Le matériau obtenu est alors un élastomère où les chaînes de poly(acrylate de n-butyle) sont réticulées de manière ionique par l'oxo-cluster d'étain. De faible quantité de clusters sont suffisantes (2% en masse) pour obtenir une réticulation efficace conduisant à l'élaboration de matériaux sous forme de pièces monolithiques homogènes.

Le caractère dynamique du réseau a été mis en évidence à l'échelle macroscopique via des caractérisations mécaniques. En effet, les tests d'auto-réparation ont démontré la capacité du matériau à récupérer ses propriétés mécaniques (en termes de contrainte et d'allongement à la rupture) suite à un endommagement allant de la simple rayure à l'endommagement drastique. Le phénomène de réparation est effectif à température ambiante et peut être accéléré en accord avec la nature spécifique des interactions ioniques par élévation de la température. De plus, le matériau est complétement recyclable contrairement aux élastomères

classiques qui ne peuvent connaitre qu'un cycle de vie une fois réticulés. Le matériau a également la capacité de relaxer des contraintes alors qu'il ne s'écoule jamais. Cette propriété permet d'envisager la création d'objets de formes complexes sans avoir à passer par une étape de moulage, ce qui est un avantage certain pour des applications de thermoformage.

Le caractère dynamique du réseau a également été mis en évidence à l'échelle moléculaire via la RMN DOSY. En effet, la comparaison du coefficient de diffusion du cœur du cluster mesuré via la ^{119}Sn RMN et du coefficient de diffusion des ligands mesuré via la ^{1}H RMN a permis de démontrer qu'il y a des échanges de ligands liés au cœur oxo au sein du matériau, confirmant ainsi le mécanisme de redistribution du réseau.

Cette approche a pu être étendue en transposant la nanobrique de type oxo-cluster d'étain à des nanoparticules de silice permettant de confirmer la possibilité de créer un réseau dynamique ionique basé sur des nanobriques à fonctionnalités modulables. Ces nanoparticules, présentent alors une densité de sites dynamiques nettement supérieure au cluster d'étain (90 paires d'ions *vs* 2 pour le cluster). Elles sont issues du greffage d'un organosilane porteur d'un groupement chlorure d'ammonium quaternaire sur des particules de Ludox (HS40, 12nm de diamètre) suivi d'une fonctionnalisation par un groupement méthacrylate ; la paire d'ion étant alors de type ammonium/sulfonate. Afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la redistribution des liaisons, il serait intéressant d'étudier l'influence de plusieurs facteurs sur les propriétés du matériau : le nombre de ligands et donc de points de réticulation, le ratio ligands fonctionnels/ligands non fonctionnels, l'influence du pourcentage massique de nanoparticules dans le matériau, la dispersion ou le taux d'agrégation des particules au sein de la matrice polymère ainsi que la taille des particules. Néanmoins, l'étude explorée sur les nanoparticules montre que des élastomères réparants par l'application d'un stimulus thermique et post-formables sont obtenus. Malgré une densité de liaisons échangeables forte, le caractère de recyclabilité n'a pas pu être démontré, les nanoparticules permettent une redistribution locale des liaisons, ce qui est suffisant pour des propriétés de réparation et de remodelage mais insuffisant pour recycler intégralement le matériau ; la taille des nanobriques comme le nombre important de fonctions réticulantes limite leur diffusion à longue distance au sein du matériau.

Dans la seconde partie de cette étude, afin d'augmenter la rigidité du matériau et d'atteindre des modules élastiques proches des thermoplastiques (modules d'Young de l'ordre de 1-3 GPa), un matériau nanostructuré inspiré par le byssus de moule a été conçu. En effet, le

phénomène de bioréparation des byssus est dû à la présence de domaines élastomères comportant des zones sacrificielles constituées de groupements organiques complexants de cation métalliques ; ces liaisons métal-ligands vont se redistribuer après un endommagement mécanique, permettant la restitution des propriétés mécaniques des fibres. La rigidité des fibres de byssus est quant à elle assurée par la présence d'une composante polymère de haut module élastique. Les copolymères triblocs synthétisés, polystyrène-poly(acrylate de n-butyle)-polystyrène, s'inspirent des fibres de byssus par la présence de domaines rigides de polystyrène et de blocs souples poly(acrylate de n-butyle) ; le cluster a été incorporé dans la composante poly(acrylate de n-butyle) mimant les zones sacrificielles du byssus par l'interface réversible ionique. Afin de mettre à profit la ségrégation de phase engendrée par la présence des deux blocs non miscibles et d'atteindre à la fois de hauts module élastique et la dynamique attribués respectivement à chacun des blocs, ces derniers ont été synthétisés par polymérisation radicalaire vivante (polymérisation RAFT): dans un premier temps synthèse contrôlée des parties polystyrène puis ajout du bloc souple et réticulation simultanée par le cluster dans une seconde étape.

Le matériau se comporte comme un élastomère thermoplastique, le module élastique en torsion peut être ajusté entre 1 et 49 MPa en fonction du rapport poly(acrylate de n-butyle)/polystyrène. Du point de vue de la nanostructure, des nodules de phase rigide polystyrène sont inclus dans une matrice continue de phase souple poly(acrylate de n-butyle). La réticulation du bloc souple par le cluster apporte au matériau des propriétés de réparation et de mise en forme au-delà de la Tg du bloc rigide PS (au-delà de 100°C) tout en conservant la possibilité d'être recyclé ce qui est la caractéristique principale des élastomères thermoplastiques.

Pour atteindre une morphologie d'une matrice continue rigide dans laquelle sont inclus des nodules de phases souples, un copolymère poly(acrylate de n-butyle)-polystyrène-poly(acrylate de n-butyle) a été synthétisé. Ce matériau est obtenu en deux étapes par l'utilisation d'un agent RAFT : synthèse d'un réseau poly(acrylate de n-butyle) réticulé par le cluster d'étain puis incorporation du bloc rigide PS au centre des chaînes de poly(acrylate de n-butyle). La réticulation des nodules de phase souple par le cluster permet au matériau d'avoir un réseau dynamique lui conférant toujours des propriétés de mise en forme au-delà de la Tg du polystyrène. Ce matériau a un module élastique en torsion G' d'environ 500 MPa ce qui est une nette augmentation par rapport au module G' de l'élastomère homopolymère de poly(acrylate de n-butyle) qui est d'environ 0.1 MPa .

Ces matériaux peuvent être classés dans la famille des matériaux qui sont réticulés à tout instant mais qui peuvent néanmoins se réorganiser et avoir des propriétés de réparation et de postformage (ou thermoformage) à l'instar des « vitrimères ». Les vitrimères se caractérisent par un taux constants de liaisons qui peuvent se redistribuer quelle que soit la gamme de température, évitant une chute drastique de la viscosité des matériaux lors de la dé-réticulation/réticulation des chaînes à l'origine des phénomènes de réparation et de thermoformage. Les matériaux décrits dans le cadre de ces travaux peuvent être considérés comme des « vitrimères hybrides », le phénomène de dé-réticulation/réticulation dynamique à nombre de liaisons constant étant assuré par une interface hybride qui dans le cadre de cette étude est basée sur des interactions ioniques et non sur des liaisons covalentes.

Cette approche permet d'envisager de nombreuses perspectives (Figure 150), en particulier en mettant à profit la présence d'une composante inorganique en termes de fonctionnalité inhérente à la richesse que peuvent apporter les métaux de transition : magnétisme, electrochromisme, photochromisme… Aussi, d'autres nanobriques pour l'élaboration de polymères nanocomposites dynamiques pourraient être envisagées comme certains polyoxométallates[28] ou des nanoparticules.[119,120,121]

D'autre part, cette approche permet d'atteindre d'autres familles de matrices organiques par le choix de groupements polymérisables portés par les ligands sulfonates. Ainsi, le $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]X_2$ pourrait être fonctionnalisé par exemple par des organosilanes afin d'être polycondensé avec des alcoxydes de silicium, des organosilanes ou des PDMS permettant d'envisager l'élaboration de verres, d'ORMOCERs ou des silicones avec des propriétés d'(auto)-réparation ou de remise en forme à des températures inférieures à la température de fusion du verre. Le ligand du cluster d'étain peut également être une sulfaniline[95] qui pourrait alors, via des réactions de polyaddition, conduire à la synthèse de réseaux thermodurcissables, avec des propriétés de remise en forme de thermoplastiques, de type polyuréthannes ou résines époxy via le groupement réactif NH_2.

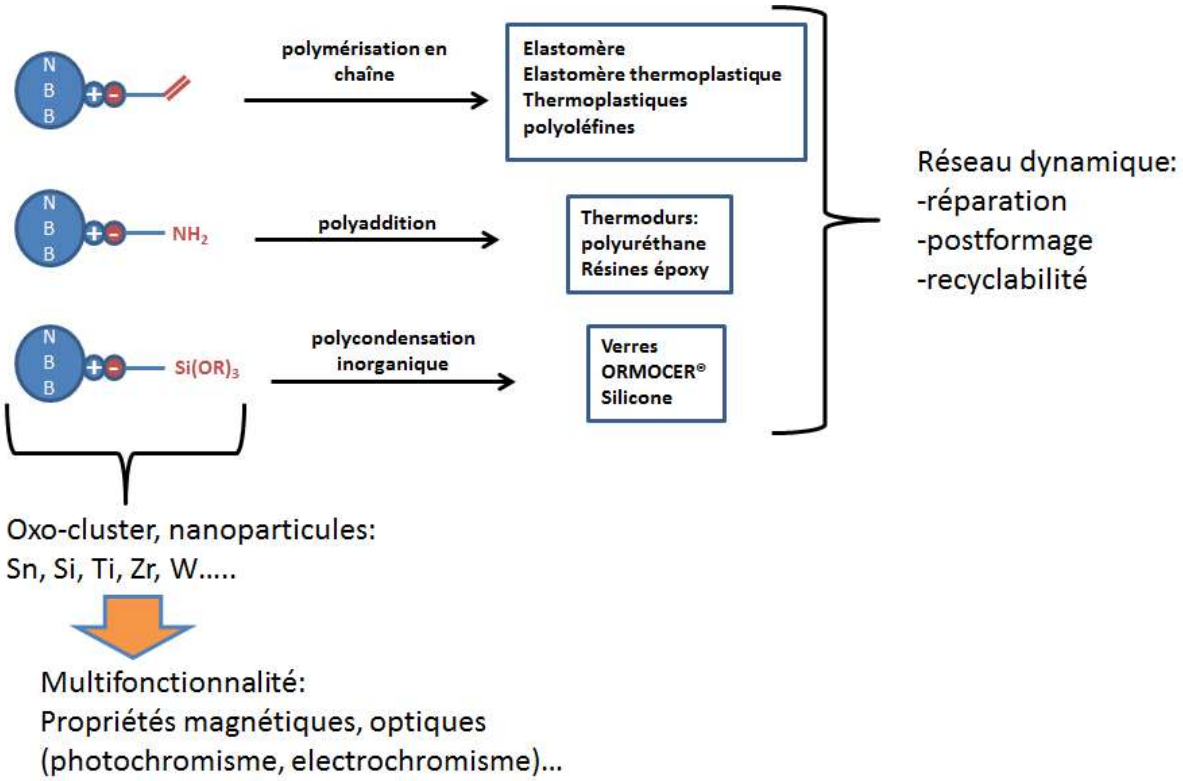


Figure 150 : Schéma des perspectives de l'utilisation des NBBs ioniques.

Modes opératoires et appareillage

I Réactifs

Nom	Formule	Fournisseur, pureté	Numéro CAS
n-butyltin hydroxide oxide hydrate	$CH_3(CH_2)_3Sn(=O)OH \cdot xH_2O$	Strem Chemicals,97%	336879-56-2
Acide 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonique	$H_2C=CHCONHC(CH_3)_2CH_2SO_3H$	Aldrich, 99%	15214-89-8
Acide paratoluene sulfonique	$CH_3C_6H_4SO_3H \cdot H_2O$	Aldrich, 98,5%	104-15-4
Toluène	$C_6H_5CH_3$	VWR,	108-88-3
Acétonitrile	CH_3CN	VWR,	75-05-8
Dioxane	$C_4H_8O_2$	VWR,	123-91-1
Acrylate de n-butyle	$CH_2=CHCOO(CH_2)_3CH_3$	Sigma, 99%	141-32-2
Styrène	$C_6H_5CH=CH_2$	Sigma, 99%	100-42-5
Tétrahydrofurane (THF)	C_4H_8O	VWR,	109-99-9
Peroxyde de benzoyle	$(C_6H_5CO)_2O_2$	Sigma, 75%	94-36-0
Azobisisobutyronitrile, AIBN	$(CH_3)_2C(CN)N=NC(CH_3)_2CN$	Sigma, 98%	78-67-1
Méthanol	CH_3OH	VWR,	67-56-1
Chloroforme deutéré	CDCl3	Acros, 99,8%	865-49-6
Benzene-d6	C_6D_6	Acros, 99,6%	1076-43-3
Silice colloïdale Ludox HS-40	SiO_2	Sigma, 40% dans l'eau	7631-86-9
Acide chlorhydrique	HCL	VWR, 37% dans l'eau	78-67-1

chlorure de 3-(diméthoxysilyl)propyl-*N,N,N*-diméthyloctadecylammonium	$[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N(CH_3)_2(CH_2)_{17}CH_3]Cl$	Sigma, 40% dans du méthanol	27668-52-6
méthacrylate de propyle sulfonate de potassium	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3SO_3K$	Sigma, 98%	31098-21-2
3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate	$H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	Sigma, 98%	2530-85-0
N-[3-(Triethoxysilyl)propyl]-2,4-Dinitrophenylamine	$C_{15}H_{25}N_3O_7Si$	ABCR, 95%	71783-41-0

II Modes opératoires

II.1 $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2]$

20g de BuSnO(OH) (0.096 moles) et 5,8g (0.028 moles) d'acide acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonique dans 500 mL de toluène sont portés à reflux sous agitation dans un montage comportant un Dean-Stark pendant 24h. La solution est ensuite refroidie et filtrée sur fritté (porosité 4). Le toluène est ensuite évaporé et le produit séché sous vide jusqu'à l'obtention d'un produit sec. Ce dernier est par la suite recristallisé dans de l'acétonitrile à 70°C (2,5 mL/g de produit sec). Une fois la solution transparente, il convient de la laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Après environ 4h, la solution se sépare en deux phases : une phase liquide transparente et une phase solide blanche. Pipeter la partie liquide et laisser 24h sans perturber. Au bout de 24h des cristaux de $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2]$ sont obtenus.

II.2 $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]PTS_2]$

La synthèse est la même que la précédente en remplaçant les 5,8 g d'acide acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonique par de 4,82 g (0.028) d'acide para-toluène sulfonique et en portant le temps de réaction à 48h. La recristallisation se fait dans du 1,4-dioxane.

II.3 Synthèse du matériau hybride

Le protocole suivant est détaillé pour un matériau à 2% en masse de cluster.

Typiquement, 0,0876 g de $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]AMPS_2]$ (2% en masse) sont incorporés dans 5 mL d'acrylate de n-butyle, le mélange est mis à la cuve à ultrasons jusqu'à dissolution complète du cluster dans le monomère. Ensuite, sont ajoutés 0.084g de peroxyde de benzoyle (1% en mol/acrylate de n-butyle). Le mélange est ensuite introduit à l'aide d'une seringue dans un moule constitué de deux plaques de verre et d'un joint en silicone (voir figure1). Le moule est ensuite placé dans un bain marie à 80°C pour la nuit.

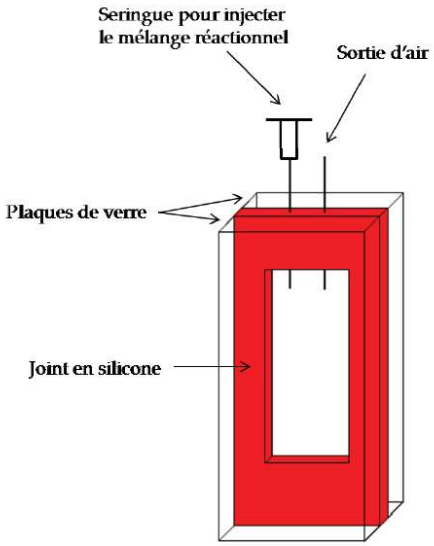


Figure 151 : Dispositif expérimental de synthèse des monolithes d'hybride[139].

II.4 Synthèse du PS par RAFT

Le styrène est tout d'abord purifié sur une colonne d'alumine de type Brockmann I. Dans un ballon sont introduites les quantités voulues de styrène et DBTTC, typiquement 361 mg de Dibenzyltrithiocarbonate (0.00124 moles) puis 90 g (0,954 moles) de styrène. L'oxygène du mélange est ensuite éliminé par un bullage d'argon d'environ 30 min. Le mélange est porté à 110°C sous agitation jusqu'à la conversion souhaitée, typiquement 40% en 16h pour ces proportions (déterminées par themogravimétrie ou ^{1}H NMR) puis la solution est refroidie. 90 mL de THF sont introduit dans la solution et cette dernière est précipitée dans environ 1 L de méthanol afin d'éliminer le styrène résiduelle, le polystyrène obtenu sous forme d'une poudre jaune est alors filtré sur fritté. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'il ne reste plus que des traces de styrène (contrôlées par ^{1}H RMN). Le reste de méthanol est ensuite évaporé sous pression réduite pendant une nuit. La masse molaire du polystyrène est déterminée par chromatographie d'exclusion stérique.

II.5 Synthèse du copolymère PS-PAbu-PS

Dans un pilulier, sont introduits dans l'ordre les quantités souhaitées de polystyrène puis d'acrylate de n-butyle, typiquement 2 g de PS puis 6 ml d'acrylate de n-butyle. Une fois la mélange homogène, l'oxygène est éliminé par bullage à l'argon pendant environ 20 min puis le mélange coulé dans un moule en téflon qui est ensuite fermé. Le moule est mis au four

à 140°C jusqu'à la conversion voulue (mesuré par ^{1}H RMN). L'excès d'acrylate de n-butyle est éliminé sous vide à 120°C. La ^{1}H RMN permet de vérifier qu'il ne reste plus d'acrylate de n-butyle et de calculer les pourcentages relatifs de PS et poly(acrylate de n-butyle).

II.6 Synthèse du copolymère hybride PS-pAbu-PS/BuSn12

Le protocole est le même que dans le cas du copolymère à la seule différence que le cluster est préalablement dissous dans l'acrylate de n-butyle.

II.7 Synthèse du pAbu/hybride par RAFT

Dans un pilulier, la quantité de cluster nécessaire est dissoute dans l'acrylate de n-butyle puis le DB-TTC est ajouté, typiquement 240 mg de cluster, 5 ml d'acrylate de n-butyle et 11 mg de DB-TTC. L'oxygène est éliminé par bullage à l'argon puis le mélange est coulé dans un moule en téflon qui est ensuite fermé. Le moule est mis à l'étuve à 140°C pendant 60h. L'acrylate de butyle résiduel est ensuite éliminé sous vide.

II.8 Synthèse du copolymère PABu-PS-PABu/hybride

Un morceau du monolithe PABu/hybride est mis à gonfler dans du styrène, une fois le gonflement maximale atteint, le gel gonflé est retiré du styrène et égoutté puis mis dans un moule en téflon qui est ensuite fermé. Le moule est mis au four à 140°C jusqu'à la conversion voulue (mesurée par ^{1}H RMN). L'excès de styrène est éliminé sous vide à 120°C. La ^{1}H RMN permet de vérifier qu'il ne reste plus de styrène et de calculer les pourcentages relatifs de PS et poly(acrylate de n-butyle).

II.9 Greffage des nanoparticules

La fonctionnalisation des nanoparticules de silice est réalisée à partir de 3,5 mL de Ludox HS 40 diluées dans 23,5 mL d'eau. A cette suspension sont ajoutés 2,473mL de chlorure de 3-(diméthoxysilyl)propyl-*N,N,N*-diméthyloctadecylammonium à 40% dans le methanol. La solution se trouble immédiatement et le mélange est agité pendant 20 min à température ambiante. Les nanoparticules sont centrifugées à 26 000 tours/min pendant 1h et sont lavées deux fois à l'éthanol puis séchées dans une étuve à 100°C pendant 24h.

Les nanoparticules greffées par le silane sont dispersées dans l'eau et 1g de méthacrylate de propyle sulfonate de potassium est ajouté. Une sédimentation des particules

est immédiatement observée. Les nanoparticules sont centrifugées à 26 000 tours/min pendant 1h et sont lavées deux fois à l'éthanol puis séchées dans une étuve à 100°C pendant 24h.
A chaque étape une ATG est effectuée afin de déterminer l'efficacité du greffage et l'échange des contre ions.

II.10 Synthèses de l'hybride nanoparticules/poly(acrylate de n-butyle)

Typiquement, 0,0876 g de nanoparticules fonctionnalisées (2% en masse) sont incorporés dans 5 mL d'acrylate de n-butyle, le mélange est mis à la cuve à ultrasons jusqu'à dissolution complète du cluster dans le monomère. Ensuite, sont ajoutés 0.084g de peroxyde de benzoyle (1% en mol/acrylate de n-butyle). Le mélange est ensuite introduit à l'aide d'une seringue dans un moule constitué de deux plaques de verre et d'un joint en silicone (voir figure1). Le moule est ensuite placé dans un bain marie à 80°C pour la nuit.

II.11 Réparation

Un échantillon en forme d'éprouvette est coupé en deux puis les deux parties sont remises en contact et le matériau est légèrement compressé pour avoir un bon contact entre les deux parties, enfin le matériau est mis à l'étuve le temps nécessaire à la réparation.

II.12 Recyclage

Le matériau est cryobroyé puis la poudre obtenue est remise en forme dans un moule compressé par deux plaques de verres recouvertes d'un film de téflon. Le moule est mis à l'étuve une nuit à 120-140°C selon le matériau. Un monolithe est obtenu à l'issue de ce recyclage.

III Caractérisation et appareillage

III.1 Traction

Les tests de traction ont été effectués à température ambiante sur une machine Instron 4507. La vitesse de traction varie entre 1mm/min et 500 mm/min selon les échantillons testés.

III.2 DMTA

Les expériences de DMTA ont été effectuées sur un rhéomètre Anton Paar MCR302 avec un module de DMTA en torsion SRF12. Une rampe de 2°C/min est appliquée sur une plage de température comprise entre -80°C et 200°C. La déformation appliquée est de 1% et la fréquence de 1 Hz. Les échantillons ont une dimension typique de 15*3*5 mm^3.

III.3 Test de relaxation

Les expériences de relaxation ont été effectuées sur un rhéomètre Anton Paar MCR302 avec un module de DMA en torsion SRF12. La séquence appliquée est la suivante :

- l'échantillon est stabilisé 1h à la température du test.
- un créneau de déformation de 5% est appliqué et la contrainte mesurée.

La durée du test est typiquement de 63600 secondes. Une contrainte normale fixée à -0.1N est maintenue constante pendant toute le durée de l'expérience. Les échantillons ont une dimension typique de 15*3*5 mm^3

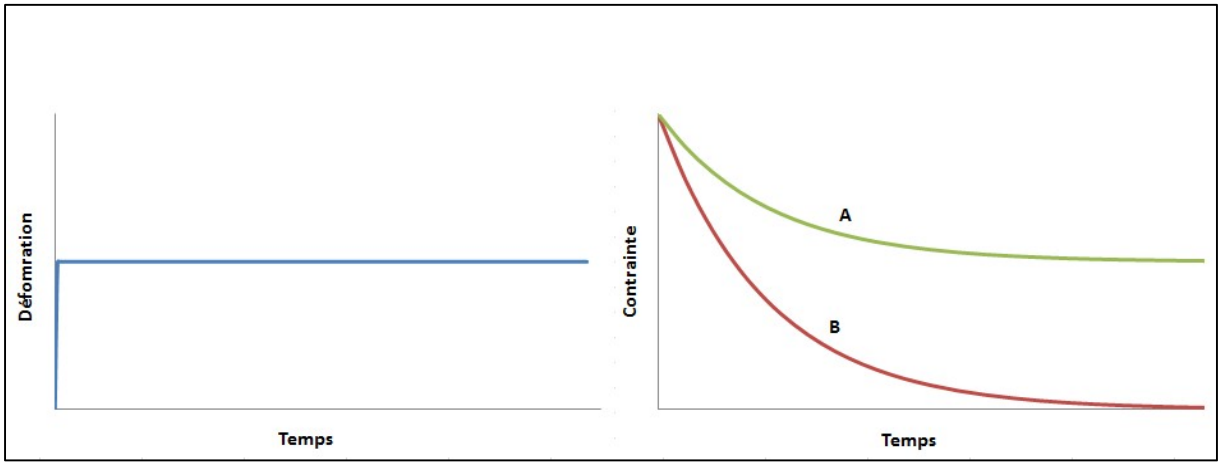


Figure 152 : Consigne en déformation (gauche) et réponse en relaxation (droite) de contrainte A: réseau polymère B: polymère non réticulé[113] pour un test de relaxation

III.4 Déformation cyclique

Les expériences de déformation cyclique ont été effectuées sur un rhéomètre Anton Paar MCR302 avec un module de DMA en torsion SRF12. La séquence appliquée est la suivante :

- l'échantillon est stabilisé 1h à la température du test.

- un couple constant est appliqué, typiquement de l'ordre de 0.01 mN/m, la déformation est mesurée.
- le couple est supprimé, la déformation mesurée.
- le cycle est répété plusieurs fois.

La durée de chaque cycle est typiquement de 15 min (avec couple appliqué) + 15 min (couple nul). Une contrainte normale fixée à -0.1 N est maintenue constante pendant toute le durée de l'expérience. Les échantillons ont une dimension typique de 15*3*5 mm^3

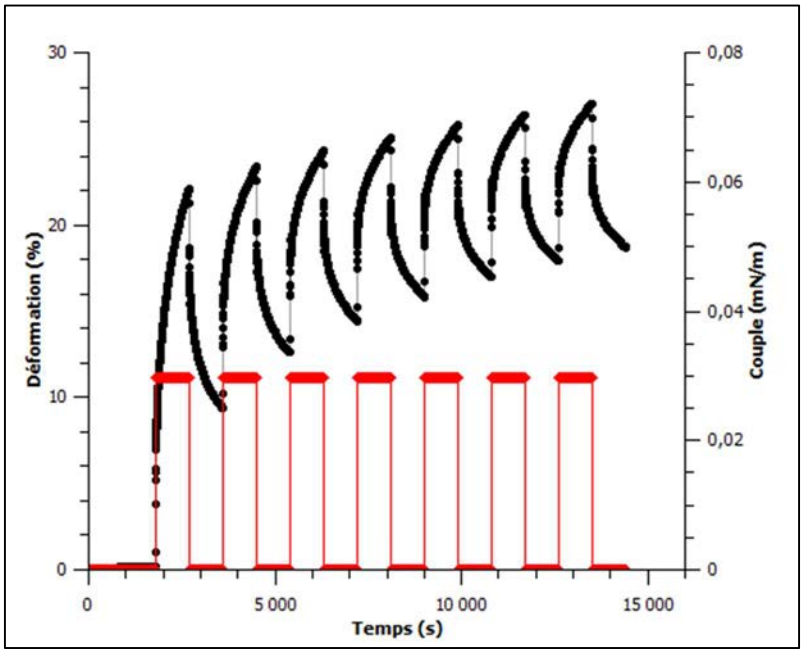


Figure 153 : Expérience de déformation cyclique du Copo-2. Déformation en noir et couple (0.05 mN/m) appliqué en rouge en fonction du temps.

III.4 Déformation cyclique

Les mesures par DSC ont été faites sur un appareil TA instrument model Q20, la température est calibré avec de l'Indium (430K, 3,3 J/mol). Environ 10mg d'échantillon sont équilibrés à -70°C puis une rampe de 10°C/min est appliquée jusqu'à la température souhaitée, typiquement 150°C puis l'échantillon est équilibré une minute à cette température et une rampe de 10°C/min est appliquée jusqu'à -70°C. Ce cycle est répété trois fois.

III.5 RMN

Les expériences de RMN sont effectuées sur un spectromètre Bruker Avance^{III} 300. Les fréquences sont 300.13 MHz pour le proton ^{1}H and 111.92 MHz pour l'étain ^{119}Sn.

III.5.1 Préparation des tubes de matériau gonflé

Dans le cas de la RMN de matériaux gonflés, un morceau de matériau long de 3-4 cm est introduit dans un tube RMN de diamètre 5 mm, puis du solvant deutéré C_6D_6 ou $CDCl_3$ est introduit jusqu'à immersion complète du matériau. Le tube est laissé à équilibrer une nuit avant mesures.

Dans les cas où du $(BuSn)_{12}PTS_2$ est nécessaire, le cluster est préalablement dissous dans le solvant deutéré qui viendra gonfler le matériau.

III.5.2 DOSY

Le spectromètre est équipé d'une sonde 5 mm ^{1}H–X BBFO avec une bobine de gradient selon z capable de délivrer un maximum de 49.8 G cm^{-1}.

La séquence[117] pour mesurer la diffusion en proton est celle décrite par Wu et al (1995). Il s'agit d'une séquence LEDBPGP2S. Cette séquence inclut un échostimulé, un gradient bipolaire et un délai d'attente afin de limiter la relaxation en T_2 et minimiser les courants de Foucault.

La séquence utilisée pour mesurer le coefficient de diffusion en étain[118] est celle décrite par Wu et al (1996). Il s'agit d'une mesure sur l'étain mais impliquant un transfert du proton vers l'étain permettant d'augmenter l'intensité du signal et de diminuer la durée de l'impulsion gradient (car le rapport gyromagnétique de l'étain est trois fois plus petit que celui du proton).

Les résultats des expériences ont été analysés avec TOPSPIN 3.1 (Brucker)

III.6 GPC

Les GPC (ou SEC) ont été réalisé au laboratoire de chimie des polymères de l'UPMC sur la GPC THF routine.

Les expériences ont été réalisées sur une ligne de chromatographie d'exclusion stérique à trois colonnes PL Gel Mixte C 5µm columns (7,5 × 300 mm) dans le THF (1 ml/min) munie d'un refractomètre Viscotek modèle 3580 et d'un détecteur UV Shimadzu SPD20-AV. Les polymères ont été injectés à une concentration de 5 mg/ml après filtration à travers une membrane de taille de pore 0.45 µm.

Les masses molaires M_n et M_w ont été déterminées à partir d'une calibration conventionnelle basée sur des échantillons de polystyrène fournis par Polymère Standard Service de 200 à 2 000 000 g/mol.

Le logiciel OmniSEC 4.6.2 a été utilisé pour les acquisitions et l'analyse des données.

Bibliographie

1. Fukushima, Y. & Inagaki, S. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. *J. Incl. Phenom.* **5,** 473–482 (1987).
2. Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. & Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* **40,** 696–753 (2011).
3. Sanchez, C. & Ribot, F. Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials Synthesized Via Sol-Gel Chemistry. *New J. Chem.* **18,** 1007–1047 (1994).
4. Wu, D. Y., Meure, S. & Solomon, D. Self-healing polymeric materials: A review of recent developments. *Prog. Polym. Sci.* **33,** 479–522 (2008).
5. Murphy, E. B. & Wudl, F. The world of smart healable materials. *Prog. Polym. Sci.* **35,** 223–251 (2010).
6. Habault, D., Zhang, H. & Zhao, Y. Light-triggered self-healing and shape-memory polymers. *Chem. Soc. Rev.* **42,** 7244–7256 (2013).
7. Herbst, F., Döhler, D., Michael, P. & Binder, W. H. Self-Healing Polymers via Supramolecular Forces. *Macromol. Rapid Commun.* **34,** 203–220 (2013).
8. Yang, Y. & Urban, M. W. Self-healing polymeric materials. *Chem. Soc. Rev.* **42,** 7446–7467 (2013).
9. de Espinosa, L. M., Fiore, G. L., Weder, C., Johan Foster, E. & Simon, Y. C. Healable supramolecular polymer solids. *Prog. Polym. Sci.* doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.04.003
10. Sanchez, C. *et al.* Designed Hybrid Organic−Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.* **13,** 3061–3083 (2001).

11. Nicole, L., Laberty-Robert, C., Rozes, L. & Sanchez, C. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **6,** 6267–6292 (2014).
12. Judeinstein, P. & Schmidt, H. Polymetalates based organic-inorganic nanocomposites. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **3,** 189–197 (1994).
13. Zhang, Z., Hong, L., Gao, Y. & Zhang, W. One-pot synthesis of POSS-containing alternating copolymers by RAFT polymerization and their microphase-separated nanostructures. *Polym Chem* **5,** 4534–4541 (2014).
14. Judeinstein, P. Synthesis and properties of polyoxometalates based inorganic-organic polymers. *Chem. Mater.* **4,** 4–7 (1992).
15. Bocchini, S. *et al.* New hybrid organic–inorganic nanocomposites based on functional [Ti16O16(OEt)24(OEMA)8] nano-fillers. *Chem. Commun.* 2600–2602 (2005). doi:10.1039/B502434J
16. Kickelbick, G., Holzinger, D., Brick, C., Trimmel, G. & Moons, E. Hybrid Inorganic−Organic Core−Shell Nanoparticles from Surface-Functionalized Titanium, Zirconium, and Vanadium Oxo Clusters. *Chem. Mater.* **14,** 4382–4389 (2002).
17. Périneau, F. *et al.* New hybrid core–shell star-like architectures made of poly(n-butyl acrylate) grown from well-defined titanium oxo-clusters. *J. Mater. Chem.* **21,** 4470–4475 (2011).
18. Schubert, U. Cluster-based inorganic–organic hybrid materials. *Chem Soc Rev* **40,** 575–582 (2011).
19. Kickelbick, G. *et al.* EXAFS investigations on nanocomposites composed of surface-modified zirconium and zirconium/titanium mixed metal oxo clusters and organic polymers. *Monatshefte Chem.* **133,** 919–929 (2002).

20. Rozes, L. *et al.* Reinforcement of polystyrene by covalently bonded oxo-titanium clusters. *Prog. Solid State Chem.* **33,** 127–135 (2005).
21. Périneau, F. *et al.* Supramolecular design for polymer/titanium oxo-cluster hybrids: an open door to new organic–inorganic dynamers. *Polym. Chem.* **2,** 2785–2788 (2011).
22. Kuo, S.-W. & Chang, F.-C. POSS related polymer nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **36,** 1649–1696 (2011).
23. Neumann, D., Fisher, M., Tran, L. & Matisons, J. G. Synthesis and Characterization of an Isocyanate Functionalized Polyhedral Oligosilsesquioxane and the Subsequent Formation of an Organic−Inorganic Hybrid Polyurethane. *J. Am. Chem. Soc.* **124,** 13998–13999 (2002).
24. Matějka, L. *et al.* Epoxy Networks Reinforced with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). Structure and Morphology. *Macromolecules* **37,** 9449–9456 (2004).
25. Mather, P. T., Jeon, H. G., Romo-Uribe, A., Haddad, T. S. & Lichtenhan, J. D. Mechanical relaxation and microstructure of poly(norbornyl-POSS) copolymers. *Macromolecules* **32,** 1194–1203 (1999).
26. Amir, N., Levina, A. & Silverstein, M. S. Nanocomposites through copolymerization of a polyhedral oligomeric silsesquioxane and methyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **45,** 4264–4275 (2007).
27. Zhang, W., Fang, B., Walther, A. & Müller, A. H. E. Synthesis via RAFT Polymerization of Tadpole-Shaped Organic/Inorganic Hybrid Poly(acrylic acid) Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) and Their Self-assembly in Water. *Macromolecules* **42,** 2563–2569 (2009).

28. Li, H. *et al.* A Highly Transparent and Luminescent Hybrid Based on the Copolymerization of Surfactant-Encapsulated Polyoxometalate and Methyl Methacrylate. *Adv. Mater.* **17,** 2688–2692 (2005).
29. Sybrand van der Zwaag. *Self Healing Materials*. **100,** (Springer Netherlands, 2007).
30. White, S. R. *et al.* Autonomic healing of polymer composites. *Nature* **409,** 794–797 (2001).
31. Lewis, G., Wellborn, B., Jones, L. & Biggs, P. A room-temperature autonomically-healing PMMA bone cement: influence of composition on fatigue crack propagation rate. *J. Appl. Biomater. Biomech.* **7,** 90–96 (2009).
32. Dailey, M. M. C. *et al.* A self-healing biomaterial based on free-radical polymerization. *J. Biomed. Mater. Res. A* **102,** 3024–3032 (2014).
33. Hillewaere, X. K. D. *et al.* Autonomous Self-Healing of Epoxy Thermosets with Thiol-Isocyanate Chemistry. *Adv. Funct. Mater.* **24,** 5575–5583 (2014).
34. Gragert, M., Schunack, M. & Binder, W. H. Azide/Alkyne-'Click'-Reactions of Encapsulated Reagents: Toward Self-Healing Materials. *Macromol. Rapid Commun.* **32,** 419–425 (2011).
35. Toohey, K. S., Sottos, N. R., Lewis, J. A., Moore, J. S. & White, S. R. Self-healing materials with microvascular networks. *Nat. Mater.* **6,** 581–585 (2007).
36. Esser-Kahn, A. P. *et al.* Three-Dimensional Microvascular Fiber-Reinforced Composites. *Adv. Mater.* **23,** 3654–3658 (2011).
37. Bleay, S. M., Loader, C. B., Hawyes, V. J., Humberstone, L. & Curtis, P. T. A smart repair system for polymer matrix composites. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **32,** 1767–1776 (2001).
38. Trask, R. S. & Bond, I. P. Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres. *Smart Mater. Struct.* **15,** 704 (2006).

39. Trask, R. S., Williams, G. J. & Bond, I. P. Bioinspired self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres. *J. R. Soc. Interface* **4,** 363–371 (2007).
40. Ghosh, B., Chellappan, K. V. & Urban, M. W. Self-healing inside a scratch of oxetane-substituted chitosan-polyurethane (OXE-CHI-PUR) networks. *J. Mater. Chem.* **21,** 14473–14486 (2011).
41. Ghosh, B. & Urban, M. W. Self-Repairing Oxetane-Substituted Chitosan Polyurethane Networks. *Science* **323,** 1458–1460 (2009).
42. Timothy F. Scott, Andrew D. Schneider, Wayne D. Cook & Christopher N. Bowman. Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers. *Science* **308,** 1615–1617 (2005).
43. Amamoto, Y., Kamada, J., Otsuka, H., Takahara, A. & Matyjaszewski, K. Repeatable Photoinduced Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers through Reshuffling of Trithiocarbonate Units. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50,** 1660–1663 (2011).
44. Amamoto, Y., Otsuka, H., Takahara, A. & Matyjaszewski, K. Self-Healing of Covalently Cross-Linked Polymers by Reshuffling Thiuram Disulfide Moieties in Air under Visible Light. *Adv. Mater.* **24,** 3975–3980 (2012).
45. Rekondo, A. *et al.* Catalyst-free room-temperature self-healing elastomers based on aromatic disulfide metathesis. *Mater. Horiz.* (2013). doi:10.1039/C3MH00061C
46. Imbernon, L., Oikonomou, E. K., Norvez, S. & Leibler, L. Chemically crosslinked yet reprocessable epoxidized natural rubber via thermo-activated disulfide rearrangements. *Polym. Chem.* (2015). doi:10.1039/C5PY00459D
47. Lu, Y.-X., Tournilhac, F., Leibler, L. & Guan, Z. Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis. *J. Am. Chem. Soc.* **134,** 8424–8427 (2012).
48. Ling, J., Rong, M. Z. & Zhang, M. Q. Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives. *Polymer* **53,** 2691–2698 (2012).

49. Ling, J., Rong, M. Z. & Zhang, M. Q. Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane. *J. Mater. Chem.* **21,** 18373–18380 (2011).

50. Froimowicz, P., Frey, H. & Landfester, K. Towards the Generation of Self-Healing Materials by Means of a Reversible Photo-induced Approach. *Macromol. Rapid Commun.* **32,** 468–473 (2011).

51. Chung, C.-M., Roh, Y.-S., Cho, S.-Y. & Kim, J.-G. Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition. *Chem. Mater.* **16,** 3982–3984 (2004).

52. Diels, O. & Alder, K. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **460,** 98–122 (1928).

53. Chen, X. X. *et al.* A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science* **295,** 1698–1702 (2002).

54. Heo, Y. & Sodano, H. A. Self-Healing Polyurethanes with Shape Recovery. *Adv. Funct. Mater.* **24,** 5261–5268 (2014).

55. Rivero, G., Nguyen, L.-T. T., Hillewaere, X. K. D. & Du Prez, F. E. One-Pot Thermo-Remendable Shape Memory Polyurethanes. *Macromolecules* **47,** 2010–2018 (2014).

56. Chen, X., Wudl, F., Mal, A. K., Shen, H. & Nutt, S. R. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials. *Macromolecules* **36,** 1802–1807 (2003).

57. Tian, Q., Rong, M. Z., Zhang, M. Q. & Yuan, Y. C. Optimization of thermal remendability of epoxy via blending. *Polymer* **51,** 1779–1785 (2010).

58. Kavitha, A. A. & Singha, N. K. 'Click Chemistry' in Tailor-Made Polymethacrylates Bearing Reactive Furfuryl Functionality: A New Class of Self-Healing Polymeric Material. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1,** 1427–1436 (2009).

59. Reutenauer, P., Buhler, E., Boul, P. J., Candau, S. J. & Lehn, J.-M. Room Temperature Dynamic Polymers Based on Diels–Alder Chemistry. *Chem. – Eur. J.* **15,** 1893–1900 (2009).

60. Yoshie, N., Watanabe, M., Araki, H. & Ishida, K. Thermo-responsive mending of polymers crosslinked by thermally reversible covalent bond: Polymers from bisfuranic terminated poly(ethylene adipate) and tris-maleimide. *Polym. Degrad. Stab.* **95,** 826–829 (2010).
61. Billiet, S. *et al.* Triazolinediones enable ultrafast and reversible click chemistry for the design of dynamic polymer systems. *Nat. Chem.* **6,** 815–821 (2014).
62. Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **334,** 965–968 (2011).
63. Montarnal, D., Tournilhac, F., Hidalgo, M., Couturier, J.-L. & Leibler, L. Versatile One-Pot Synthesis of Supramolecular Plastics and Self-Healing Rubbers. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 7966–7967 (2009).
64. Feldman, K. E., Kade, M. J., Meijer, E. W., Hawker, C. J. & Kramer, E. J. Model Transient Networks from Strongly Hydrogen-Bonded Polymers. *Macromolecules* **42,** 9072–9081 (2009).
65. Hentschel, J., Kushner, A. M., Ziller, J. & Guan, Z. Self-Healing Supramolecular Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51,** 10561–10565 (2012).
66. Bose, R. K., Hohlbein, N., Garcia, S. J., Schmidt, A. M. & Zwaag, S. van der. Connecting supramolecular bond lifetime and network mobility for scratch healing in poly(butyl acrylate) ionomers containing sodium, zinc and cobalt. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17,** 1697–1704 (2014).
67. Scott Lokey, R. & Iverson, B. L. Synthetic molecules that fold into a pleated secondary structure in solution. *Nature* **375,** 303–305 (1995).
68. Burattini, S. *et al.* A Healable Supramolecular Polymer Blend Based on Aromatic π–π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **132,** 12051–12058 (2010).

69. Burattini, S. *et al.* A Supramolecular Polymer Based on Tweezer-Type π−π Stacking Interactions: Molecular Design for Healability and Enhanced Toughness. *Chem. Mater.* **23,** 6–8 (2011).
70. Fox, J. *et al.* High-Strength, Healable, Supramolecular Polymer Nanocomposites. *J. Am. Chem. Soc.* **134,** 5362–5368 (2012).
71. Vaiyapuri, R., Greenland, B. W., Colquhoun, H. M., Elliott, J. M. & Hayes, W. Molecular recognition between functionalized gold nanoparticles and healable, supramolecular polymer blends – a route to property enhancement. *Polym. Chem.* **4,** 4902–4909 (2013).
72. Cordier, P., Tournilhac, F., Soulié-Ziakovic, C. & Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **451,** 977–980 (2008).
73. Welcome - SupraPolix. at <http://www.suprapolix.com/>
74. Cortese, J., Soulié-Ziakovic, C., Cloitre, M., Tencé-Girault, S. & Leibler, L. Order–Disorder Transition in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 19672–19675 (2011).
75. Cortese, J., Soulié-Ziakovic, C., Tencé-Girault, S. & Leibler, L. Suppression of Mesoscopic Order by Complementary Interactions in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **134,** 3671–3674 (2012).
76. Park, C., Yoon, J. & Thomas, E. L. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer* **44,** 6725–6760 (2003).
77. Chen, Y., Kushner, A. M., Williams, G. A. & Guan, Z. Multiphase design of autonomic self-healing thermoplastic elastomers. *Nat. Chem.* **4,** 467–472 (2012).
78. Kurth, D. G. Metallo-supramolecular modules as a paradigm for materials science. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9,** 014103 (2008).
79. Zhou, J., Whittell, G. R. & Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **47,** 3529–3543 (2014).

80. Burnworth, M. *et al.* Optically healable supramolecular polymers. *Nature* **472,** 334–337 (2011).

81. Wang, Z. & Urban, M. W. Facile UV-healable polyethylenimine–copper (C2H5N–Cu) supramolecular polymer networks. *Polym. Chem.* **4,** 4897–4901 (2013).

82. Yang, B. *et al.* Self-healing metallo-supramolecular polymers from a ligand macromolecule synthesized via copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition and thiol–ene double 'click' reactions. *Polym. Chem.* **5,** 1945–1953 (2014).

83. Bode, S. *et al.* Self-Healing Polymer Coatings Based on Crosslinked Metallosupramolecular Copolymers. *Adv. Mater.* **25,** 1634–1638 (2013).

84. Coulibaly, S. *et al.* Reinforcement of Optically Healable Supramolecular Polymers with Cellulose Nanocrystals. *Macromolecules* **47,** 152–160 (2014).

85. Martín, R. *et al.* Room temperature self-healing power of silicone elastomers having silver nanoparticles as crosslinkers. *Chem. Commun.* **48,** 8255–8257 (2012).

86. Aboudzadeh, M. A., Muñoz, M. E., Santamaría, A., Marcilla, R. & Mecerreyes, D. Facile Synthesis of Supramolecular Ionic Polymers That Combine Unique Rheological, Ionic Conductivity, and Self-Healing Properties. *Macromol. Rapid Commun.* **33,** 314–318 (2012).

87. Aboudzadeh, A., Fernandez, M., Muñoz, M. E., Santamaría, A. & Mecerreyes, D. Ionic Supramolecular Networks Fully Based on Chemicals Coming from Renewable Sources. *Macromol. Rapid Commun.* **35,** 460–465 (2014).

88. Aboudzadeh, M. A. *et al.* Supramolecular ionic networks with superior thermal and transport properties based on novel delocalized di-anionic compounds. *J. Mater. Chem. A* **3,** 2338–2343 (2015).

89. Appel, E. A., Barrio, J. del, Loh, X. J. & Scherman, O. A. Supramolecular polymeric hydrogels. *Chem. Soc. Rev.* **41,** 6195–6214 (2012).

90. Yang, X. *et al.* Self-healing polymer materials constructed by macrocycle-based host–guest interactions. *Soft Matter* **11,** 1242–1252 (2015).
91. Martin, R. *et al.* The processability of a poly(urea-urethane) elastomer reversibly crosslinked with aromatic disulfide bridges. *J. Mater. Chem. A* **2,** 5710–5715 (2014).
92. Ribot, F. in *Tin Chemistry: Fundamentals, Frontiers, and Applications* (eds. Davies, A. G., Gielen, M., Pannell, K. & Tiekink, E.) 69–92 (Wiley, 2008).
93. Puff, H. & Reuter, H. Zur hydrolyse von monoorganylzinn-trihalogeniden III. Isolierung und röntgenstrukturanalyse von verbindungen mit dem neuartigen käfig-ion [(i-PrSn)12O14(OH)6]2+. *J. Organomet. Chem.* **373,** 173–184 (1989).
94. Dakternieks, D., Zhu, H., Tiekink, E. R. T. & Colton, R. Synthesis, structure and reactions of [(BuSn)12O14(OH)6]Cl2 · 2H2O: Solution studies using 119Sn NMR and electrospray mass spectrometry. *J. Organomet. Chem.* **476,** 33–40 (1994).
95. Strachota, A. *et al.* Preparation of Novel, Nanocomposite Stannoxane-Based Organic–Inorganic Epoxy Polymers containing Ionic bonds. *Macromolecules* **45,** 221–237 (2012).
96. Banse, F., Ribot, F., Toledano, P., Maquet, J. & Sanchez, C. Hydrolysis of Monobutyltin Trialkoxides: Synthesis and Characterizations of {(BuSn)12O14(OH)6}(OH)2. *Inorg. Chem.* **34,** 6371–6379 (1995).
97. Eychenne-Baron, C., Ribot, F. & Sanchez, C. New synthesis of the nanobuilding block {(BuSn)12O14(OH)6}2+and exchange properties of {(BuSn)12O14(OH)6}(O3SC6H4CH3)2. *J. Organomet. Chem.* **567,** 137–142 (1998).
98. Eychenne-Baron, C. *et al.* Reaction of Butyltin Hydroxide Oxide with p-Toluenesulfonic Acid: Synthesis, X-ray Crystal Analysis, and Multinuclear NMR Characterization of {(BuSn)12O14(OH)6}(4-CH3C6H4SO3)2. *Organometallics* **19,** 1940–1949 (2000).
99. Durand, S. *et al.* Cationic Organotin Clusters for Highly Efficient Alcohol Acetylation Catalysts. *Organometallics* **19,** 3220–3223 (2000).

100. Ribot, F. & Sanchez, C. Organically Functionalized Metallic Oxo-Clusters: Structurally Well-Defined Nanobuilding Blocks for the Design of Hybrid Organic-Inorganic Materials. *Comments Inorg. Chem.* **20,** 327–371 (1999).

101. Ribot, F. O., Eychenne-Baron, C. & Sanchez, C. Monoorganotin oxo-clusters: Versatile nanobuilding blocks for hybrid organic-inorganic materials. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **151,** 41–58 (1999).

102. Ribot, F., Banse, F., Diter, F. & Sanchez, C. Hybrid Organic-Inorganic Supramolecular Assemblies Made from Butyltin Oxo-Hydroxo Nanobuilding Blocks and Dicarboxylates. *New J. Chem.* **19,** 1145–1153 (1995).

103. Ribot, F., Banse, F., Sanchez, C., Lahcini, M. & Jousseaume, B. Hybrid organic-inorganic copolymers based on oxo-hydroxo organotin nanobuilding blocks. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8,** 529–533 (1997).

104. Ribot, F., Lafuma, A., Eychenne-Baron, C. & Sanchez, C. New Photochromic Hybrid Organic–Inorganic Materials Built from Well-Defined Nano-Building Blocks. *Adv. Mater.* **14,** 1496–1499 (2002).

105. Ribot, F., Veautier, D., Guillaudeu, S. & Lalot, T. Hybrid Organic-Inorganic Materials Based on Nanobuilding Blocks Assembled through Electrostatic Interactions. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **32,** 37–41 (2004).

106. Ribot, F., Veautier, D., Guillaudeu, S. J. & Lalot, T. Poly[{(BuSn)(12)O-14(OH)(6)}(AMPS)(2)] and poly[methyl acrylate-co{(BuSn) O-12(14)(OH)(6)}(AMPS)(2)]: hybrid polymers cross-linked through electrostatic interactions. *J. Mater. Chem.* **15,** 3973–3978 (2005).

107. Rodzeń, K., Strachota, A., Ribot, F. & Šlouf, M. Effect of network mesh size on the thermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites with the heavier homologue of POSS, the inorganic butylstannoxane cages. *Eur. Polym. J.* **57,** 169–181 (2014).

108. Strachota, A. *et al.* Tin-based ‘super-POSS’ building blocks in epoxy nanocomposites with highly improved oxidation resistance. *Polymer* **55,** 3498–3515 (2014).

109. Strachota, A. *et al.* Behavior of Tin-Based ‘Super-POSS’ Incorporated in Different Bonding Situations in Hybrid Epoxy Resins. *Macromolecules* **47,** 4266–4287 (2014).

110. Ribot, F. *et al.* Probing ionic association on metal oxide clusters by pulsed field gradient NMR spectroscopy: the example of Sn12-oxo clusters. *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* **10,** 1747–1751 (2004).

111. Potier, F. *et al.* Nano-building block based-hybrid organic–inorganic copolymers with self-healing properties. *Polym. Chem.* **5,** 4474–4479 (2014).

112. Abragam, A. in *Principles of Nuclear Magnetism* 315–316 (Clarendon Press, 1983).

113. Jean Louis Halary, François Lauprêtre & Lucien Monnerie. *Mécanique des matériaux polymères*.

114. Stejskal, E. O. & Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **42,** 288–292 (1965).

115. Callaghan, P. T. *Translational Dynamics and Magnetic Resonance: Principles of Pulsed Gradient Spin Echo NMR*. (Also available as: eBook | Paperback, 2011).

116. Ben Sassi, H. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie. (2013).

117. Wu, D. H., Chen, A. D. & Johnson, C. S. An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses. *J. Magn. Reson. A* **115,** 260–264 (1995).

118. Wu, D., Chen, A. & Johnson, J. Charles S. Heteronuclear-Detected Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy through Coherence Transfer. *J. Magn. Reson. A* **123,** 215–218 (1996).

119. Fernandes, N. J., Wallin, T. J., Vaia, R. A., Koerner, H. & Giannelis, E. P. Nanoscale Ionic Materials. *Chem. Mater.* **26,** 84–96 (2014).

120. Rodriguez, R., Herrera, R., Archer, L. A. & Giannelis, E. P. Nanoscale Ionic Materials. *Adv. Mater.* **20,** 4353–4358 (2008).

121. Agarwal, P., Chopra, M. & Archer, L. A. Nanoparticle Netpoints for Shape-Memory Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50,** 8670–8673 (2011).

122. Xiao, H. & Cezar, N. Organo-modified cationic silica nanoparticles/anionic polymer as flocculants. *J. Colloid Interface Sci.* **267,** 343–351 (2003).

123. Su, N., Li, H. B., Zheng, H. M., Yi, S. P. & Liu, X. H. Synthesis and characterization of poly(sodium-p-styrenesulfonate)/modified SiO2 spherical brushes. *Express Polym. Lett.* **6,** 680–686 (2012).

124. Livi, S. & Giannelis, E. P. An improved process for the surface modification of SiO2 nanoparticles. *Green Chem.* **14,** 3013–3015 (2012).

125. Visintin, P. M., Carbonell, R. G., Schauer, C. K. & DeSimone, J. M. Chemical Functionalization of Silica and Alumina Particles for Dispersion in Carbon Dioxide. *Langmuir* **21,** 4816–4823 (2005).

126. Harrington, M. J., Masic, A., Holten-Andersen, N., Waite, J. H. & Fratzl, P. Iron-Clad Fibers: A Metal-Based Biological Strategy for Hard Flexible Coatings. *Science* **328,** 216–220 (2010).

127. Holten-Andersen, N. *et al.* pH-induced metal-ligand cross-links inspired by mussel yield self-healing polymer networks with near-covalent elastic moduli. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **108,** 2651–2655 (2011).

128. Krauss, S., Metzger, T. H., Fratzl, P. & Harrington, M. J. Self-Repair of a Biological Fiber Guided by an Ordered Elastic Framework. *Biomacromolecules* **14,** 1520–1528 (2013).

129. Bates, F. S. & Fredrickson, G. H. Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41,** 525–557 (1990).

130. Pakula, T. *et al.* Effect of chain topology on the self-organization and the mechanical properties of poly(n-butyl acrylate)-b-polystyrene block copolymers. *Polymer* **52,** 2576–2583 (2011).

131. Jiang, S. *et al.* Mechanoresponsive PS-PnBA-PS Triblock Copolymers via Covalently Embedding Mechanophore. *ACS Macro Lett.* **2,** 705–709 (2013).

132. Luo, Y., Wang, X., Zhu, Y., Li, B.-G. & Zhu, S. Polystyrene-block-poly(n-butyl acrylate)-block-polystyrene Triblock Copolymer Thermoplastic Elastomer Synthesized via RAFT Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **43,** 7472–7481 (2010).

133. Robin, S., Guerret, O., Couturier, J.-L., Pirri, R. & Gnanou, Y. Synthesis and Characterization of Poly(styrene-b-n-butyl acrylate-b-styrene) Triblock Copolymers Using a Dialkoxyamine as Initiator. *Macromolecules* **35,** 3844–3848 (2002).

134. Bockstaller, M. R., Mickiewicz, R. A. & Thomas, E. L. Block Copolymer Nanocomposites: Perspectives for Tailored Functional Materials. *Adv. Mater.* **17,** 1331–1349 (2005).

135. Chiefari, J. *et al.* Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition−Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* **31,** 5559–5562 (1998).

136. Mayadunne, R. T. A. *et al.* Living Polymers by the Use of Trithiocarbonates as Reversible Addition−Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Agents: ABA Triblock Copolymers by Radical Polymerization in Two Steps. *Macromolecules* **33,** 243–245 (2000).

137. Srinivasan, S. *et al.* Experimental study of the spontaneous thermal homopolymerization of methyl and n-butyl acrylate. *J. Appl. Polym. Sci.* **118,** 1898–1909 (2010).

138. Yu, K., Taynton, P., Zhang, W., Dunn, M. L. & Qi, H. J. Reprocessing and recycling of thermosetting polymers based on bond exchange reactions. *RSC Adv.* **4,** 10108–10117 (2014).

139. Périneau, F. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie. (2010).

Titre: Réticulation dynamique de polymères par des nanobriques inorganiques : nouveaux matériaux hybrides auto-réparants et thermoformables.

Résumé : Cette étude met en évidence la possibilité de concevoir des réseaux dynamiques basés sur la réticulation de matériaux polymères, élastomères ou thermoplastiques-élastomères, par des nanobriques inorganiques en générant une interface hybride ionique.

Le cluster d'étain $[(BuSn)_{12}O_{14}OH_6]AMPS_2$ a servi de nanobrique pour l'élaboration de matériaux auto-réparants et themoformables. Le cluster est composé d'un cœur oxo-métallique à 12 atomes d'étain, c'est un macrocation dont les charges sont compensées par deux anions acrylamidosulfonate. Grâce à ces ligands polymérisables, le cluster a été utilisé comme agent réticulant de chaînes de poly(acrylate de n-butyle). Le matériau hybride ainsi obtenu est un élastomère capable de récupérer l'ensemble de ses propriétés mécaniques après avoir subi un endommagement mécanique, allant de la fissure de quelques µm à un endommagement drastique (pièces monolithiques coupées en deux et réassemblées). En plus d'être réparable le matériau est recyclable, ce qui est un comportement exceptionnel pour un élastomère.

L'origine du comportement dynamique de l'élastomère hybride vient des liaisons ioniques entre le cœur du cluster et ses ligands qui connectent entre elles les chaînes macromoléculaires. Ces liaisons sont à la fois suffisamment fortes pour permettre de réticuler les chaînes et d'atteindre les propriétés d'un élastomère et suffisamment labiles pour permettre au réseau d'être dynamique.

Les propriétés mécaniques (DMTA, essais de traction, tests de relaxation) des matériaux ont été évaluées mettant en évidence la nature dynamique du réseau à l'échelle macroscopique. La RMN DOSY a permis quant à elle de mettre en évidence la dynamique dans le réseau à l'échelle moléculaire confirmant le rôle du cluster.

En s'inspirant des nanostructurations hybrides à l'origine du phénomène de bioréparation des fibres des mollusques bivalves, de nouveaux copolymères à blocs ont été élaborés. Afin d'obtenir des matériaux avec des modules mécaniques élevés, l'incompatibilité entre les blocs a été mise à profit en synthétisant par polymérisation RAFT des réseaux hybrides nanoségrégés constitués de blocs rigides de polystyrène et de blocs souples de poly(acrylate de n-butyle) au sein duquel le cluster fonctionnel a été incorporé assurant la réticulation dynamique du matériau. Les systèmes ainsi obtenus possèdent des propriétés de réparation thermostimulée, de thermoformage et peuvent être recyclés, contrairement aux élastomères thermoplastiques conventionnels. Cette stratégie de synthèse permet d'augmenter le module élastique G', de 0,1 MPa pour l'élastomère à 500 MPa pour les copolymères tout en conservant un caractère dynamique.

Mots-clés: Etain, cluster, nanobrique, matériau hybride, polymer, auto-réparants, thermoformable, réseau dynamique

Title: Dynamic polymer cross-linking with inorganic Nano Building Blocks : new hybrid self-healing and malleable materials.

Abstract : This work demonstrates the possibility of creating dynamic networks based on polymer cross-linking, such as elastomers or thermoplastic elastomers, by inorganic Nano Building blocks with an ionic hybrid interface.

A butyltin oxo-cluster macrocation, $[(BuSn)_{12}O_{14}(OH)_6]^{2+}$, whose charge is compensated by two 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate anions (AMPS), has been chosen as the Nano Building Block to create self-healing and malleable materials. The functional ligands enable the cluster to ionically cross-link poly(n-butyl acrylate) chains. The resulting hybrid material is an elastomer possessing properties which enable it to recover from damages: from a few µm depth cut to a dramatic failure (e.g. monolithic sample cut into two pieces and reassembled). In addition to self-healing abilities, this material is recyclable, which is an exceptional property for an elastomer.

The origin of the dynamic behavior is the ionic interaction between the cluster core and its ligands which are connected by macromolecular chains. Such interactions are strong enough to cross-link the polymer and consequently exhibit rubber-like elasticity behavior as well as render it labile enough to allow dynamic bond recombination leading to a dynamic network. Mechanical properties of the material (DMTA, Tensile Tests, and Relaxation Tests) have been evaluated and verify the macroscopic dynamic nature of the network. DOSY NMR experiments demonstrate the molecular dynamic of the networks, attesting the key role of the cluster.

New block co-polymers have been elaborated by establishing a link with the bio-healing in bivalve molluscs which is based on a hybrid nanostructured network. Concentrating on the development of high mechanical modulus materials with dynamic network, the incompatibility of the blocks have been exploited using hard blocks made of polystyrene and soft blocks of poly(n-butyl acrylate). The clusters have been incorporated into the soft block to ensure dynamic cross-linking of the material. Such materials have thermo-stimulated healing properties, can be recycled, and are malleable, which is not the case for conventional thermoplastics. This synthesis strategy enables to raise the elastic modulus of the elastomer from 0.1 MPa to 500 MPa while maintaining the co-polymers dynamic properties.

Keywords: Tin, cluster, nanobuiding block, Hybrid material, polymer, dynamic networks, self-healing, malleable polymer.