



**HAL**  
open science

# Silicone supramoléculaire : un nouveau concept permettant l'auto-cicatrisation

Léo Simonin

► **To cite this version:**

Léo Simonin. Silicone supramoléculaire : un nouveau concept permettant l'auto-cicatrisation. Matériaux. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS149 . tel-02337508

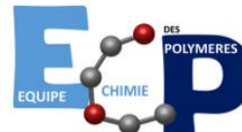
**HAL Id: tel-02337508**

**<https://theses.hal.science/tel-02337508>**

Submitted on 29 Oct 2019

**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.



# THESE DE DOCTORAT DE SORBONNE UNIVERSITE

ED 397 – Physique et chimie des matériaux

*Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM – UMR8232) / Equipe Chimie des Polymères*

Présentée par

**Léo SIMONIN**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITE**

Thèse de doctorat de Physique et Chimie des matériaux

Sujet de la thèse :

## **SILICONE SUPRAMOLECULAIRE : UN NOUVEAU CONCEPT PERMETTANT L'AUTO-CICATRISATION**

Soutenue le 03 décembre 2018 devant le jury composé de :

M. Laurent BOUTEILLER	DR – Sorbonne Université	Directeur de thèse
M. Guillaume MIQUELARD-GARNIER	MC – Arts et Métiers ParisTech	Rapporteur
M. Charles-André FUSTIN	PR – Université Catholique de Louvain	Rapporteur
Mme Laurence ROZES	PR – Sorbonne Université	Examinatrice
M. Bernard DALBE	R&D Group leader – Nexans	Examinateur
Mme Sandrine PENSEC	MC – Sorbonne Université	Encadrante



*A mes grands-mères*

## Remerciements

Je souhaite dans un premier temps remercier Laurent Bouteiller de m'avoir fait confiance et de m'avoir si bien accompagné pendant ces trois années. J'ai apprécié ton sérieux, et tes conseils toujours avisés qui m'ont permis de progresser tant professionnellement que personnellement. Je remercie vivement Sandrine Pensec, qui m'a encadré et aidé, particulièrement pendant la période de rédaction.

Je souhaiterais aussi exprimer toute ma gratitude aux personnes ayant accepté de juger mon travail, à commencer par Charles-André Fustin et Guillaume Miquelard-Garnier qui ont accepté de rapporter ce manuscrit mais également Laurence Rozes et Bernard Dalbe qui me font l'honneur de participer au jury de ma thèse.

Un grand merci à Lutresse, Marina et Roman qui m'ont accompagné sur ce projet en tant que stagiaire. Leur implication a permis l'avancée de ces travaux.

Ce projet ANR implique trois laboratoires académiques, qui ont su apporter leur expertise afin d'atteindre une compréhension accrue des résultats obtenus lors de nos études. De ce fait, je tiens à remercier Laurent Chazeau, Florent Dalmas, Jean-Marc Chenal et Guillaume Falco du laboratoire MATEIS, ainsi que François Ganachaud, Etienne Fleury, Daniel Portinha et Lucile Fauvre de l'IMP. Mais également Bernard Dalbe de chez NEXANS qui nous a apporté une aide précieuse sur le caractère industriel du projet.

De plus, je tiens à remercier Alba Marcellan et Ludovic pour leur aide scientifique et la mise à disposition de la machine de traction.

Mais tout ce travail repose sur de nombreuses caractérisations qui n'auraient pas été possibles sans le support de Claire et Aurélie pour la RMN, et Gaëlle pour la SEC.

Plus généralement, un grand merci à toutes les personnes que j'ai pu croiser au sein de l'équipe de chimie des polymères durant ces trois années. Je remercie particulièrement Gaëlle, Pauline, Laëtitia, Gwendoline, Ozgül, Dihia, et Valentin ; et leur souhaite bon courage pour la fin de leur doctorat. Mais également Jutta, Philippe et Martine en outre, avec qui j'ai pu avoir des discussions très intéressantes et formatrices. Je finirai par remercier Julien et Thomas, qui ont su apporter de la bonne humeur au sein du laboratoire.

En dehors du monde professionnel, j'ai la chance d'être bien entouré. Notamment par mes collègues de l'ESPCI qui sont pour certains devenus mes amis. Un grand merci à Dounia, Emeric, Thomas, Hubert, Gab, Kuli, Sam, Simon, Julien, Baptiste, Mathieu, Flavio, Alice et Marie.

Cazy, JB, Nicolas et Thibaut, vous avez depuis tant d'années su m'encourager et me réconforter dans les moments joyeux, comme dans les plus compliqués.

Mais tout ce que j'ai accompli n'aurait pu être possible sans le soutien et l'amour que j'ai pu recevoir de la part de mes parents et de mon frère.

Enfin, je tiens à remercier Charlyne qui m'a soutenue et qui a su être patiente avec moi.

## Liste des abréviations

<b>AFM :</b>	Microscopie à force atomique
<b>CE :</b>	Extenseur de chaîne
<b>Đ :</b>	Dispersité
<b>DCM :</b>	Dichlorométhane
<b>DMA :</b>	Spectrométrie mécanique dynamique
<b>DMF :</b>	N,N-Diméthylformamide
<b>DMSO :</b>	Diméthylsulfoxyde
<b>DSC :</b>	Calorimétrie différentielle à balayage
<b>FT-IR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>HDI :</b>	Hexaméthylène diisocyanate
<b>HMDI :</b>	4,4'-Méthylènebis(cyclohexyle isocyanate)
<b>HS :</b>	Segment dur
<b>IPDI :</b>	Isophorone diisocyanate
<b>ITC :</b>	Titration calorimétrique isotherme
<b>M<sub>n</sub> :</b>	Masse molaire moyenne en nombre
<b>M<sub>s</sub> :</b>	Masse molaire segment silicone
<b>NMR :</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>PDMS :</b>	Poly(diméthylesiloxane)
<b>PS :</b>	Polystyrène
<b>q :</b>	Vecteur d'onde
<b>SANS :</b>	Diffusion de neutrons aux petits angles
<b>SAXS-USAXS :</b>	Diffusion de rayons X aux petits et très petits angles
<b>SEC :</b>	Chromatographie d'exclusion stérique
<b>SS :</b>	Segment souple
<b>TA/RT :</b>	Température ambiante
<b>TDI :</b>	Toluène diisocyanate
<b>T<sub>g</sub> :</b>	Température de transition vitreuse
<b>TGA :</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>THF :</b>	Tétrahydrofurane
<b>TMXDI :</b>	1,3-bis(1-isocyanato-1-méthyléthyl)benzène
<b>TTS :</b>	Principe de superposition temps-température

# Sommaire

<b>Remerciements .....</b>	<b>4</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>6</b>
<b>Sommaire .....</b>	<b>7</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>10</b>
<b>Chapitre I : Etudes bibliographiques .....</b>	<b>14</b>
I. Intérêt des matériaux auto-réparants .....	16
II. Différentes approches de l'autocicatrisation .....	17
A. Auto-cicatrisation extrinsèque.....	18
B. Auto-cicatrisation intrinsèque .....	20
1. <i>Compréhension de l'autoréparation</i> .....	21
a. Recombinaison des stickers.....	21
b. Dynamique des polymères supramoléculaires .....	24
c. Séparation de phase.....	25
d. Propriétés de surfaces.....	26
2. <i>Techniques expérimentales mesurant l'efficacité de la réparation</i> .....	28
a. Suivi visuel ou assisté de la cicatrisation .....	28
b. Suivi d'une réaction chimique.....	29
c. Techniques de diffraction.....	29
d. Rhéologie .....	29
e. Recouvrance des propriétés mécaniques .....	31
f. Recouvrance d'autres propriétés .....	33
3. <i>Mécanismes permettant la cicatrisation</i> .....	34
a. Interdiffusion moléculaire .....	34
b. Liaisons covalentes réversibles .....	35
c. Interactions supramoléculaires .....	39
III. Silicones auto-cicatrisants .....	51
A. Liaisons covalentes réversibles .....	52
1. <i>Cicatrisation par réaction de Diels-Alder</i> .....	52
2. <i>Cicatrisation stimulée par irradiation UV</i> .....	54



3.	<i>Cicatrisation stimulée par un changement de pH</i> .....	55
4.	<i>Cicatrisation catalysée en présence d'eau</i> .....	55
5.	<i>Cicatrisation par réaction d'échange.</i> .....	56
B.	Liaisons supramoléculaires .....	58
1.	<i>Interactions de type <math>\pi</math></i> .....	58
2.	<i>Ionomères</i> .....	58
3.	<i>Interactions métal/ligand</i> .....	59
4.	<i>Liaisons hydrogène</i> .....	61
C.	Bilan .....	63
IV.	Référence.....	64
<b>Chapitre II : Copolymères segmentés, relation structure-propriétés</b> .....		<b>69</b>
I.	Etat de l'art sur les polyuréthanes/polyurées segmentés .....	71
A.	Micro-séparation de phase.....	72
B.	Influence de la phase souple.....	73
C.	Blocs rigides .....	75
1.	<i>Influence de la force des liaisons hydrogène</i> .....	75
2.	<i>Influence de la structure du diisocyanate</i> .....	76
3.	<i>Influence de l'extenseur de chaîne</i> .....	79
4.	<i>Influence du pourcentage de blocs durs</i> .....	79
D.	Méthodes de synthèse.....	80
E.	Bilan .....	81
II.	Article : Importance of supramolecular interactions on chains dynamics of PDMS-urea segmented copolymers. ....	83
A.	Experimental section .....	83
B.	Discussion .....	86
1.	<i>Synthesis and mechanical properties</i> .....	86
2.	<i>Evaluation of hydrogen bond strength</i> .....	88
3.	<i>Microstructure</i> .....	92
4.	<i>Thermo-mechanical properties</i> .....	94
C.	Conclusion.....	99
D.	Supporting info.....	100
III.	Références .....	113

<b>Chapitre III : Un nouveau concept permettant l'auto-cicatrisation d'élastomères thermoplastiques .....</b>	<b>115</b>
I. Introduction .....	117
II. Article: An additive to turn a thermoplastic elastomer into a self-healing material .....	120
A. Experimental section .....	120
B. Results and discussion .....	123
1. <i>Chain dynamics</i> .....	125
2. <i>Microstructure</i> .....	129
3. <i>Impact of additive molecular weight</i> .....	131
4. <i>Extension of the concept</i> .....	133
C. Conclusion .....	135
D. Supporting info .....	136
III. References .....	143
<b>Chapitre IV : Augmentation de la rigidité dans les silicones auto-cicatrisables autonomes</b>	<b>145</b>
I. Introduction .....	147
II. Article : Optimization of the rigidity/self-healing balance in PDMS-urea segmented copolymers materials .....	149
A. Experimental section .....	149
B. Results and discussion .....	152
1. <i>Matrix with higher HS percentage</i> .....	154
a. PDMS segment with lower molecular weight .....	154
b. Chain extension .....	157
2. <i>New additive designs</i> .....	161
a. Variation of stickers associative strength .....	161
b. Chemical modification of the additive .....	164
c. Chain extended additive .....	167
C. Conclusion .....	170
D. Supplementary information .....	172
III. Références .....	188
Conclusion générale et perspectives .....	190

# **Introduction générale**

Avec la forte augmentation d'échanges d'informations, le secteur industriel spécialisé dans le transport de ces dernières est en pleine expansion. De ce fait, le domaine de la câblerie tend à se développer, entraînant avec lui, la recherche de nouveaux matériaux innovants. Ce projet s'inscrit dans la volonté d'apporter de nouvelles propriétés aux matériaux, jusqu'alors utilisés en tant qu'isolants dans le domaine du transport ferroviaire.

De nos jours, ces isolants de câbles électriques sont généralement des élastomères permettant une bonne flexibilité. Avec les dernières avancées technologiques et notamment la mise en service de nouveaux trains proposant de nombreux services, la place disponible pour les câbles électriques diminue entraînant une volonté de réduire leur taille. Néanmoins la demande énergétique ne cesse de grandir, une augmentation de la résistance thermique est donc nécessaire. Jusqu'alors seuls les silicones respectaient les normes en terme d'isolation électrique et de résistance à haute température. En effet, les silicones possèdent de bonnes propriétés élastomères ainsi qu'une bonne résistance sur une très large gamme de températures<sup>1</sup>. De ce fait, les élastomères silicones sont utilisés depuis longtemps en tant qu'isolants dans de nombreuses applications comme pour les câbles ignifugés, ou les câbles devant supporter de forts voltages. Par exemple dans le domaine des transports, l'entreprise NEXANS a commercialisé la gamme FLAMEX ®, dont la représentation est schématisée en Figure 1, dans laquelle les élastomères silicones sont utilisés en tant qu'isolant et en tant que gaine externe.

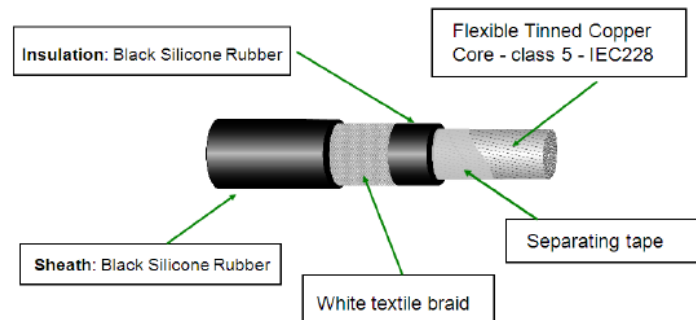


Figure 1: Gaine électrique pour matériel roulant ferroviaire selon la norme EN 50382-2.

Néanmoins, l'utilisation d'élastomère silicone présente certains inconvénients. Le premier problème provient de leur synthèse. En effet, afin d'apporter une certaine rigidité à ces matériaux, une étape de vulcanisation est réalisée. Bien que pouvant être effectuée à température ambiante, cette étape demeure coûteuse. De plus, l'introduction de points de réticulation chimique empêche tout recyclage. D'un point de vue écologique et économique, il serait donc souhaitable de se passer de cette étape de synthèse, tout en gardant les excellentes propriétés du silicone.

Le second point, qui est la base de cette étude, est que ces matériaux ne présentent aucune propriété d'autoréparation, même à haute température. Or lors de la pose ou de la maintenance des câbles électriques destinés à des applications comme les trains InOUI par exemple, il arrive très régulièrement que ces derniers soient endommagés par l'utilisation de cutter, la présence d'aspérités ou d'autres aléas. La détérioration entraîne forcément son remplacement, ajoutant donc

des coûts supplémentaires. D'où le fort intérêt de certaines entreprises du domaine de la câblerie pour les matériaux auto-réparants.

Le projet, dans lequel s'inscrit ce travail, a donc une portée industrielle. L'objectif principal a été de mettre au point un matériau élastomère dont les propriétés doivent satisfaire les exigences attendues pour des applications telles que les trains à grande vitesse. En revanche ce matériau devra également posséder des propriétés d'auto-cicatrisation. Ce projet représente un vrai challenge car, comme détaillé plus tard dans ce rapport, l'autoréparation s'accompagne souvent d'une perte de rigidité qui est dans notre cas rédhibitoire. Le matériau idéal serait donc résistant et isolant à la température de service (aux alentours de 100°C) et auto-cicatrisant à température ambiante. Jusqu'à présent aucun système de ce genre n'a été commercialisé.

Dans le but de répondre à ce cahier des charges ambitieux, le choix s'est porté sur l'étude de matériaux à base de silicone possédant de bonnes propriétés mécaniques et non réticulé chimiquement. L'approche que nous avons retenue est d'utiliser une telle matrice et de lui ajouter un additif permettant d'accélérer la dynamique des chaînes, sans pour autant compromettre les propriétés mécaniques de la matrice.

Plusieurs voies peuvent être considérées pour envisager l'auto-cicatrisation et seront développées dans ce rapport. Dans cette étude, la voie choisie repose sur les interactions supramoléculaires. Cette branche de la chimie, introduite et étudiée notamment par Jean-Marie Lehn<sup>2</sup> s'intéresse aux interactions non-covalentes. En effet, par l'analyse de ces interactions faibles, il est possible de comprendre l'architecture macroscopique de certains polymères, comme l'ADN par exemple. Ce point est donc primordial dans l'obtention d'un matériau rigide et cicatrisant.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de quatre parties, les trois dernières étant rédigées selon le format d'articles. Tout d'abord, dans une première partie, une présentation des matériaux auto-cicatrisants sera abordée. Il sera alors question de comprendre les phénomènes qui influencent l'autocicatrisation et les techniques utilisées pour la caractériser. Puis seront exposés les différents travaux sur les silicones auto-cicatrisants publiés jusqu'ici. Dans la seconde partie, une analyse sera faite sur les polymères utilisables en tant que matrices. Contrairement aux systèmes existants, nous avons envisagé l'autoréparation comme un système matrice/additif. La troisième partie s'intéressera cette fois au design de l'additif et aux conséquences de son ajout dans la formulation des matériaux. Enfin dans la dernière partie, l'optimisation de la structure chimique de l'additif et de la matrice permettant le meilleur effet sur les propriétés du matériau sera étudiée.

---

<sup>1</sup> Guivier, H. *Technique Ingénieur* **1982**, Réf. : A3475 V1

<sup>2</sup> Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* **1995**, Wiley-VCH



# **Chapitre I :**

## **Etudes bibliographiques**

## Sommaire

I.	Intérêt des matériaux auto-réparants .....	16
II.	Différentes approches de l'autocicatrisation .....	17
A.	Auto-cicatrisation extrinsèque .....	18
B.	Auto-cicatrisation intrinsèque .....	20
1.	<i>Compréhension de l'autoréparation</i> .....	21
a.	Recombinaison des stickers .....	21
b.	Dynamique des polymères supramoléculaires .....	24
c.	Séparation de phase .....	25
d.	Propriétés de surfaces .....	26
2.	<i>Techniques expérimentales mesurant l'efficacité de la réparation</i> .....	28
a.	Suivi visuel ou assisté de la cicatrisation .....	28
b.	Suivi d'une réaction chimique .....	29
c.	Techniques de diffraction.....	29
d.	Rhéologie.....	29
e.	Recouvrance des propriétés mécaniques.....	31
f.	Recouvrance d'autres propriétés .....	33
3.	<i>Mécanismes permettant la cicatrisation</i> .....	34
a.	Interdiffusion moléculaire.....	34
b.	Liaisons covalentes réversibles .....	35
c.	Interactions supramoléculaires.....	39
III.	Silicones auto-cicatrisants .....	51
A.	Liaisons covalentes réversibles .....	52
1.	<i>Cicatrisation par réaction de Diels-Alder</i> .....	52
2.	<i>Cicatrisation stimulée par irradiation UV</i> .....	54
3.	<i>Cicatrisation stimulée par un changement de pH</i> .....	55
4.	<i>Cicatrisation catalysée en présence d'eau</i> .....	55
5.	<i>Cicatrisation par réaction d'échange</i> .....	56
B.	Liaisons supramoléculaires .....	58
1.	<i>Interactions de type <math>\pi</math></i> .....	58
2.	<i>Ionomères</i> .....	58
3.	<i>Interactions métal/ligand</i> .....	59
4.	<i>Liaisons hydrogène</i> .....	61
C.	Bilan.....	63
IV.	Référence.....	64



## I. Intérêt des matériaux auto-réparants

Afin d'atteindre des applications de plus en plus pointues, ou bien de réduire les coûts de production, les recherches sur les matériaux s'intensifient. La principale voie d'amélioration repose sur l'augmentation du temps maximal d'utilisation d'un matériau.

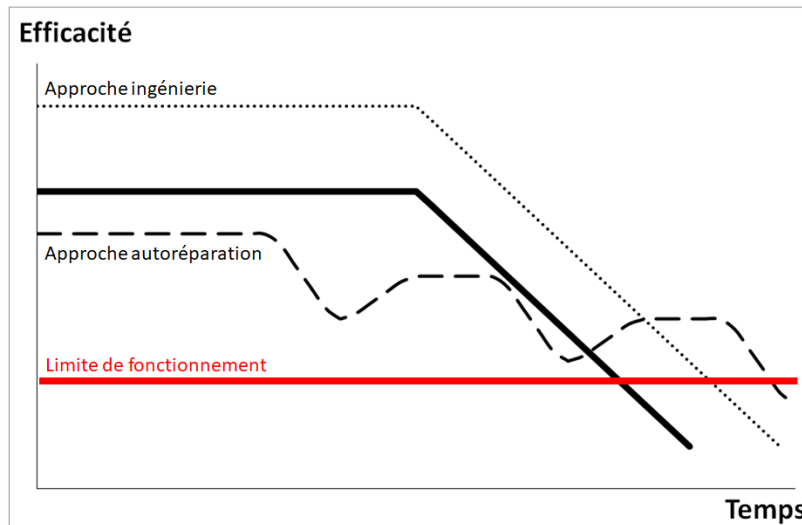


Figure 1: Evolution de l'efficacité d'un matériau avec le temps de fonctionnement (→). Deux approches différentes permettant d'augmenter la durée de vie de ce dernier sont également représentées (l'approche ingénierie --- et l'approche autoréparation - - -).

Comme représenté sur la Figure 1, le temps de vie d'un matériau peut être déterminé comme la durée pendant laquelle son efficacité est supérieure à sa limite de fonctionnement. Au-delà de cette limite, le remplacement ou sa réparation sont nécessaires. La diminution des performances peut être due à la fatigue du matériau, à l'endommagement accidentel (égratignures, rayures), ou bien à l'endommagement sous contrainte (flexion, compression ou traction)<sup>1</sup>.

Afin d'accroître ce temps de service, deux approches peuvent être envisagées. La première technique usuellement utilisée est une approche d'ingénierie reposant sur l'amélioration des propriétés du matériau. La deuxième technique détaillée par ailleurs, s'inspire directement des systèmes biologiques. Comme pour les organismes vivants la possibilité d'autoréparation du matériau permet de retrouver l'intégrité de ce dernier après endommagement.

L'étude et la compréhension des phénomènes d'autocicatrisation se révèlent donc être primordiales. Les premiers travaux remontent au début des années 2000, où White et al. ont démontré la possibilité de recouvrance de propriétés mécaniques après endommagement d'un matériau synthétique<sup>2</sup>. Depuis ce jour de nombreux travaux se sont intéressés à ce phénomène. Dorénavant il est possible de retrouver de tels matériaux dans de nombreux secteurs industriels de pointe comme les dispositifs intégrés<sup>3</sup> ou bien dans le secteur de l'électronique<sup>4</sup>.

Lors de cette analyse des phénomènes d'autocicatrisation, le propos se restreindra aux systèmes polymères bien qu'il existe également des métaux et des céramiques autocicatrisants<sup>5</sup>.

## II. Différentes approches de l'autocicatrisation

Les propriétés d'autoréparation ont été apportées aux matériaux synthétiques en s'inspirant de phénomènes naturels. En effet, lorsqu'un organisme vivant est blessé, il retrouve sa forme originale après un certain temps. La cicatrisation se déroule alors en trois étapes détaillées sur la Figure 2.

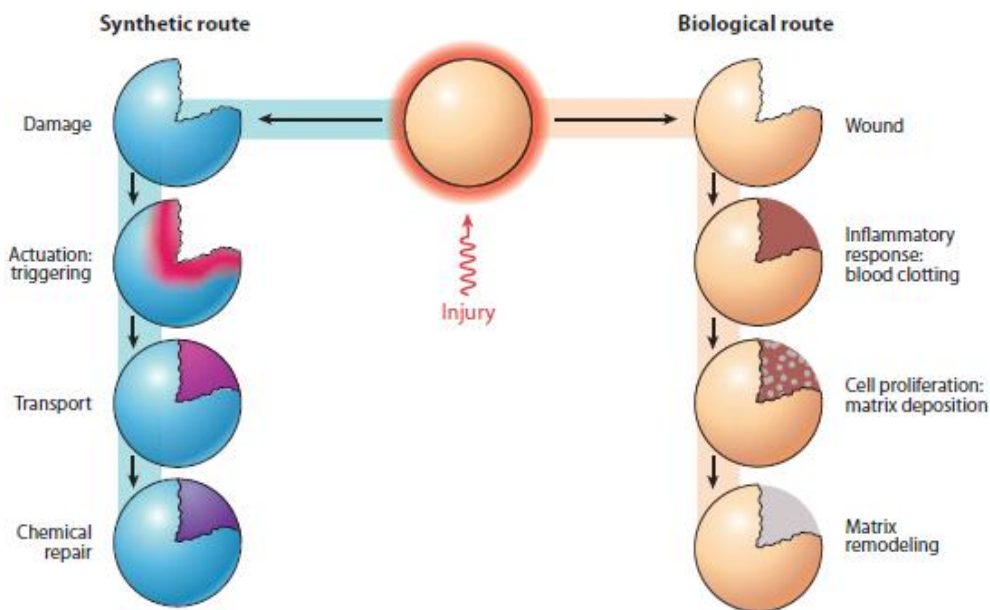


Figure 2: Schémas des procédés d'autocicatrisation selon deux voies différentes. La voie biologique (droite) ayant inspiré la voie synthétique (à gauche)<sup>6</sup>.

Tout d'abord, la blessure va entraîner une réponse immunitaire, puis s'en suivra une prolifération cellulaire et enfin une cicatrisation totale. Ces étapes ont par la suite été transférées aux matériaux synthétiques dans le but de leur conférer des propriétés d'autoréparation. Plusieurs voies ont été envisagées afin d'atteindre ce but comme présenté en Figure 3.

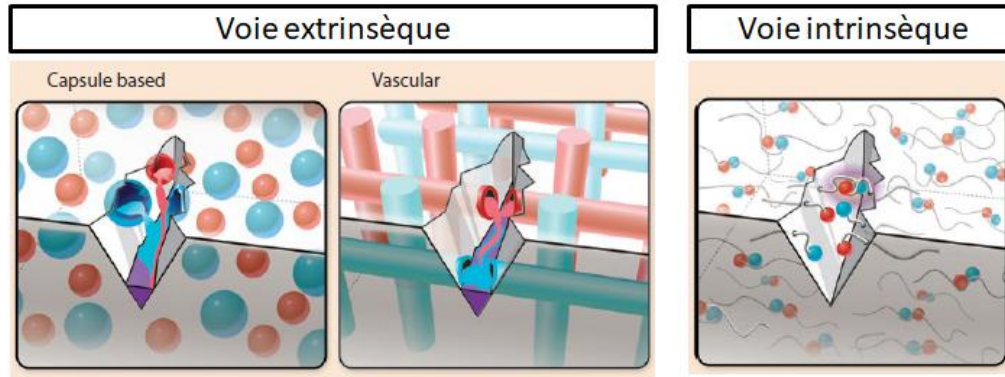


Figure 3: Deux approches permettant l'autocicatrisation de matériaux polymères<sup>6</sup>.

Classiquement, il est possible de classer les matériaux auto-réparants en deux catégories :

- Ceux obtenus par la voie extrinsèque, c'est-à-dire que leur formulation a été travaillée de manière à relâcher un liquide cicatrisable lors d'un endommagement.
- Ceux obtenus par la voie intrinsèque, c'est-à-dire que le matériau est à lui seul cicatrisable.

De plus, la cicatrisation peut être classée en deux catégories, la cicatrisation assistée nécessitant la présence d'un stimulus externe ou bien la cicatrisation autonome qui interviendra après endommagement sans activation.

### A. Auto-cicatrisation extrinsèque

L'approche extrinsèque fut la première technique mise en œuvre dans le domaine des matériaux autocicatrisants. Comme représenté sur la Figure 3, les deux principales catégories de cicatrisation extrinsèque sont basées sur l'incorporation de (micro)capsules ou d'un système vasculaire dans la formulation d'une matrice polymère. Ces derniers vont contenir un liquide cicatrisant d'un côté et un catalyseur, un agent durcissant ou un amorceur de l'autre. Lorsqu'une fissure est créée dans le matériau, les différents réactifs vont être libérés et une fois en contact, vont permettre la reformation de la matrice par réticulation de l'agent cicatrisant.

Par exemple White et al.<sup>2</sup>, qui furent les premiers à présenter des matériaux auto-réparables, ont introduit des microcapsules de dicyclopentadiène (DCPD) au sein d'une matrice époxy. Au moment de la coupure, le DCPD est libéré de la capsule et mis en contact avec le catalyseur de Grubbs présent dans la matrice. Une réaction d'ouverture de cycle par métathèse (ROMP) a lieu, comme présenté sur la Figure 4, entraînant la réticulation du monomère et la réparation de la matrice.

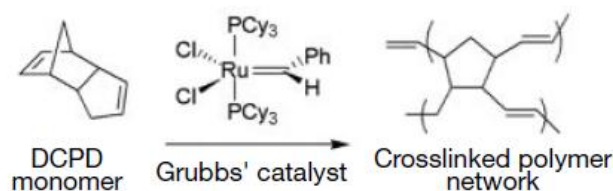


Figure 4: ROMP du dicyclopentadiène activée par le catalyseur de Grubbs de première génération<sup>2</sup>.

Depuis, d'autres voies ont été envisagées comme :

- La réticulation de systèmes siloxanes par réaction entre un polydiméthylsiloxane (PDMS) fonctionnalisé et le polydiéthoxysiloxane<sup>7</sup> ou bien par hydrosilylation<sup>8</sup>.
- La cicatrisation par réaction radicalaire<sup>9</sup>.
- La réticulation d'isocyanate en présence d'eau, comme présenté notamment par Yang et al. qui ont encapsulé de l'isophorone diisocyanate dans une matrice polyuréthane<sup>10</sup>.
- La polymérisation par ouverture de cycle de monomère epoxy<sup>11</sup>.
- La chimie « clic » par réaction azide-alcyne<sup>12</sup> ou thiol-ène<sup>13</sup>.

L'approche extrinsèque présente de nombreux avantages. En effet, comme montré précédemment il est possible d'utiliser de nombreuses réactions chimiques permettant l'incorporation dans de multiples matrices. Néanmoins, cette approche n'est pas idéale car la cicatrisation ne peut avoir lieu qu'un certain nombre de fois, bien qu'il soit possible dans le cas des systèmes vasculaires de les remplir à l'aide d'une source externe<sup>14</sup>. De plus, certains composants comme les catalyseurs de Grubbs, nécessaires en grande quantité, sont très onéreux. L'approche extrinsèque reste donc une voie coûteuse et fastidieuse.

La cicatrisation peut également être obtenue par l'incorporation de nanoparticules de thermoplastique dans une matrice thermodurcissable. Après fracture, il suffit alors de chauffer le matériau au dessus de la  $T_g$  du thermoplastique qui s'écoulera dans la zone endommagée et durcira une fois la température redescendue. Luo et al. ont par exemple utilisé une dispersion de polycaprolactone (PCL) dans une matrice époxy<sup>15</sup>. Comme présenté en Figure 5, après rupture puis cicatrisation sous contrainte à 195°C pendant 8 minutes, le matériau retrouve une fois revenu à température ambiante ses propriétés mécaniques initiales. Malgré tout, cette technique est coûteuse en énergie et ne permet pas la cicatrisation autonome mais plutôt un remodelage d'un thermoplastique.

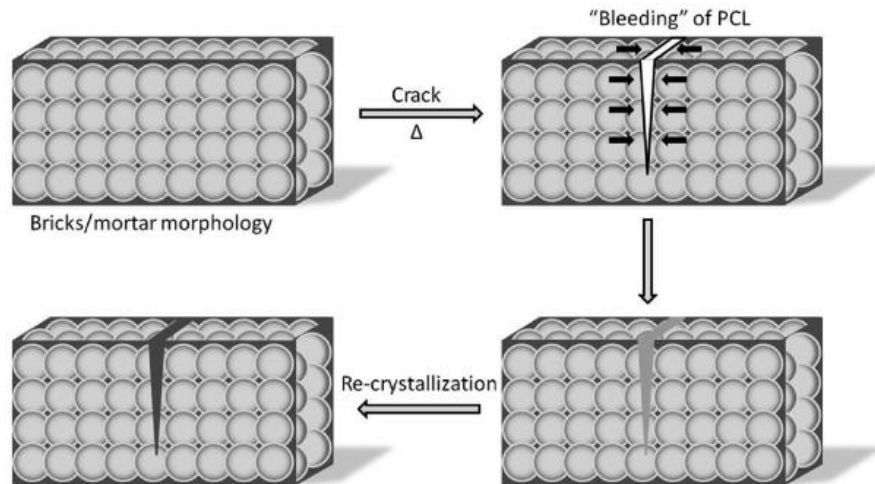


Figure 5: Mécanisme de cicatrisation de la dispersion de PCL dans une matrice époxy<sup>15</sup>.

Afin de dépasser les différents inconvénients de la voie extrinsèque, il est intéressant de considérer un matériau qui serait intrinsèquement auto-réparant permettant des cicatrisations multiples.

## B. Auto-cicatrisation intrinsèque

Les matériaux intrinsèquement auto-réparants possèdent certaines interactions qui se rompent préférentiellement lors de l'endommagement. Leurs ruptures vont ensuite activer un mécanisme de reformation nécessitant ou non un stimulus externe. Puis, après homogénéisation le matériau retrouvera son intégrité comme schématisé sur la Figure 6. A ce titre, plusieurs types de liaisons peuvent être envisagés comme :

- Les liaisons covalentes réversibles qui peuvent être activées par la température, irradiation UV, changement de pH ou de potentiel redox ...
- Les liaisons supramoléculaires (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques, interactions de van der Waals, interactions  $\pi$ - $\pi$  ou liaisons de coordination).

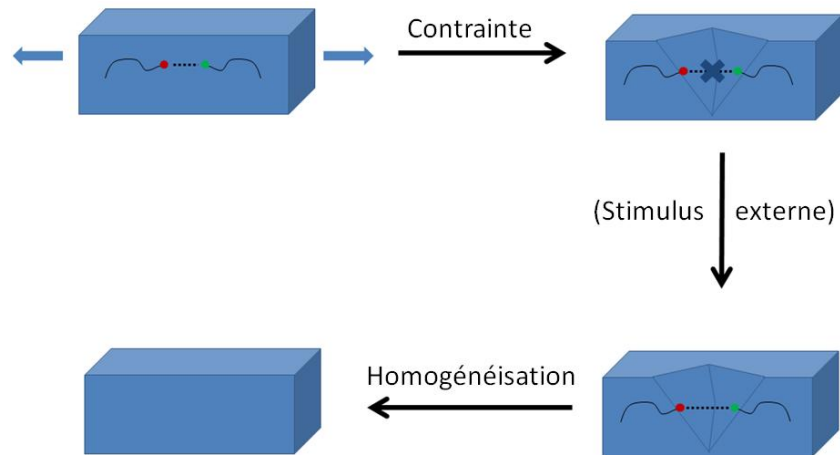


Figure 6: Schéma du mécanisme d'autocicatrisation par la voie intrinsèque.

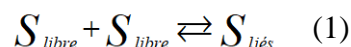
Le réseau polymère est donc lié par des liaisons faibles ou réversibles, il sera facile de le rompre ainsi que de le reformer.

### 1. Compréhension de l'auto-réparation

Afin de mieux comprendre le phénomène d'autocicatrisation, dans cette partie le propos se restreindra au cas des liaisons faibles (polymères supramoléculaires). C'est-à-dire que l'on considère ici un système polymère comportant des groupements (appelés stickers) interagissant ensemble par liaisons faibles. La cicatrisation de ces matériaux est complexe et dépend de nombreux paramètres.

#### a. Recombinaison des stickers

Lors de l'endommagement d'un polymère supramoléculaire, les liaisons faibles entre stickers se rompent, la cicatrisation va donc dépendre de la cinétique de reformation de cette liaison. Pour rendre compte de cette cinétique, il est important de considérer l'équilibre (1) suivant :



Où  $S_{\text{libre}}$  est un sticker libre et  $S_{\text{liés}}$  sont deux stickers interagissant ensemble. Cet équilibre dépend donc de la concentration totale en sticker ainsi que de la force de la liaison supramoléculaire ( $\epsilon$ ) dont les constantes d'association peuvent facilement être calculées en solution<sup>16</sup>.

En se basant sur ces considérations ainsi que sur les modèles de Leibler/Rubinstein<sup>17</sup>, un modèle théorique a été mis en place par Stukalin et al. rendant compte de la recombinaison des stickers<sup>18</sup>. L'hypothèse faite ici repose sur un modèle où le polymère est représenté comme une

chaîne pendante avec un bout de chaîne fixe dans l'espace et le second un groupe associatif (sticker) pouvant interagir avec d'autres groupes associatifs (Figure 7.a). Lors de la fissure du matériau l'interface créée va alors comporter de nombreux stickers dans l'état libre (Figure 7.b). Cette situation loin de l'équilibre (1) va donc tendre à faire diminuer la concentration de sticker libre à l'interface. Lors de la mise en contact des deux interfaces (Figure 7.c), les stickers libres vont s'associer provoquant la cicatrisation.

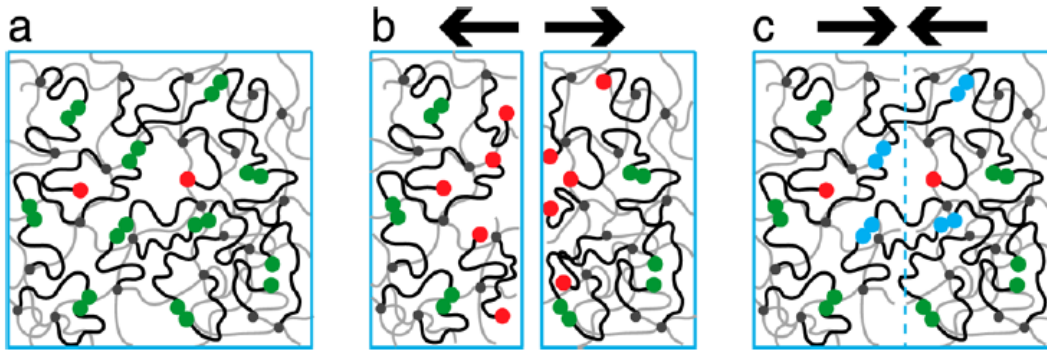


Figure 7: Modèle théorique représentant l'autocicatrisation de chaînes de polymère possédant des groupements associatifs qui peuvent être dans un état libre (rouge) ou dans un état lié (vert) (a). Lors de la fissure du matériau (b), de nombreux stickers vont donc se retrouver sous forme libre. Leur reformation (bleu) va permettre la cicatrisation (c)<sup>18</sup>.

Toutefois, il faut introduire un nouveau paramètre qui est le temps d'attente, correspondant au temps avant remise en contact des deux interfaces. En effet, plus le temps d'attente est long plus la quantité de sticker libre à l'interface diminue. Dans le cas où le temps d'attente est suffisamment long pour qu'on atteigne l'équilibre thermodynamique ( $\tau_{eq}$ ) au niveau de l'interface, on ne parlera plus d'autocicatrisation, mais plutôt d'auto-adhésion.

De plus, selon la force de l'interaction supramoléculaire, deux cas de figure peuvent se présenter. Si cette force est faible ou intermédiaire (c'est-à-dire inférieure à  $2k_b T \ln N$  avec  $k_b$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $N$  représentant la taille de la chaîne), il y aura dans le volume accessible par le sticker libre, une grande concentration d'autres stickers libres (Figure 8.a). En revanche dans le cas d'une interaction forte (très grande devant  $2k_b T \ln N$ ) la concentration de stickers libres dans ce même volume sera beaucoup plus faible (Figure 8.b).

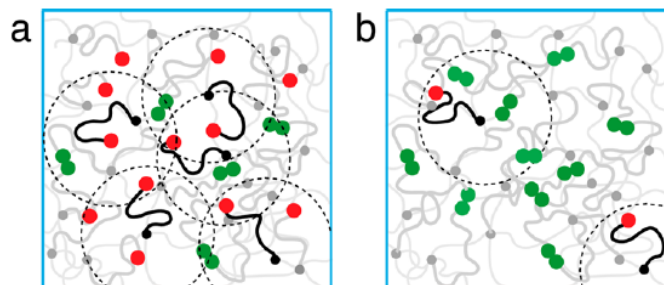


Figure 8: Schéma d'un réseau de polymères supramoléculaires possédant des groupements associatifs dans l'état libre (rouge) ou lié (vert) selon le modèle de Stukalin<sup>18</sup>, dans le cas de liaisons supramoléculaires faibles (a) ou fortes (b). Le cercle en pointillé représente le volume autorisé par la chaîne pendante<sup>18</sup>.

De ces deux comportements vont découler deux voies de diffusion différentes. Dans le cas d'une interaction faible ou intermédiaire la recombinaison des stickers sera gouvernée par une dynamique anormale de Rouse caractérisée par le temps de reptation de la chaîne macromoléculaire ( $\tau_R$ ). Par contre avec une interaction forte, la recombinaison se fera par diffusion par saut (« hopping »). La recombinaison d'un sticker libre nécessitera la dissociation d'un couple de sticker liés, caractérisée par le temps de vie de la liaison supramoléculaire ( $\tau_b$ ).

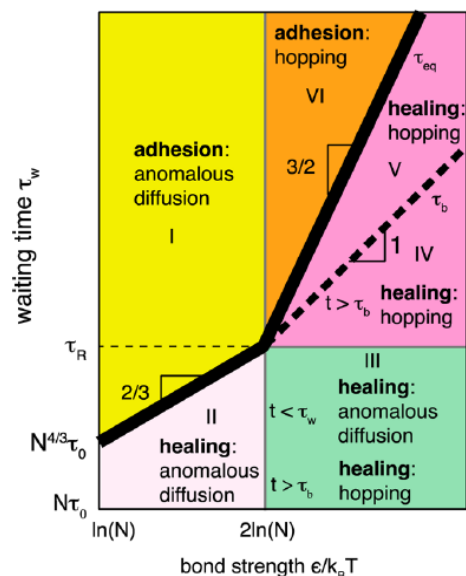


Figure 9: Diagramme présentant la cinétique de cicatrisation en fonction du temps d'attente et de la force de l'interaction supramoléculaire<sup>18</sup>.

Finalement, cette étude théorique aboutit au diagramme présenté en Figure 9. On y retrouve les différents régimes cinétiques caractérisant la cicatrisation de matériaux supramoléculaires. Le temps d'attente et la force de l'interaction supramoléculaire semblent donc être deux paramètres importants pour décrire le phénomène de cicatrisation.



### b. Dynamique des polymères supramoléculaires

Cependant, la cicatrization ne peut être effective que si la dynamique globale des chaînes macromoléculaires est suffisante. Or, la présence des stickers va perturber cette dynamique en créant un réseau réticulé dynamique comme décrit notamment par Leibler, Rubinstein et Colby<sup>19</sup> et représenté en Figure 10.

Ce modèle introduit le principe de « sticky reptation » d'une chaîne macromoléculaire dans un réseau réticulé dynamique. En se plaçant à des échelles de temps inférieures au temps de vie de la liaison supramoléculaire, le système peut être considéré comme un système réticulé de façon permanente. Conformément à la théorie de la reptation, la chaîne se déplace dans un tube du à la présence des autres chaînes. Comme représenté sur la Figure 10.a la présence du nœud *i* va perturber le mouvement du segment *cd* de la chaîne *P*. On assistera donc plutôt à des dynamiques de type Rouse sur les segments *ci* et *id* tant que les chaînes *P* et *P<sub>1</sub>* seront liées en *i*. Lorsque le nœud *i* sera relâché, le segment *cd* pourra enfin se déplacer suivant une dynamique de Rouse jusqu'à ce que, soit les chaînes *P* et *P<sub>1</sub>* se réassemblent en *i* (aucun mouvement), soit *P* s'assemble avec *P<sub>2</sub>* en *f* (Figure 10.b).

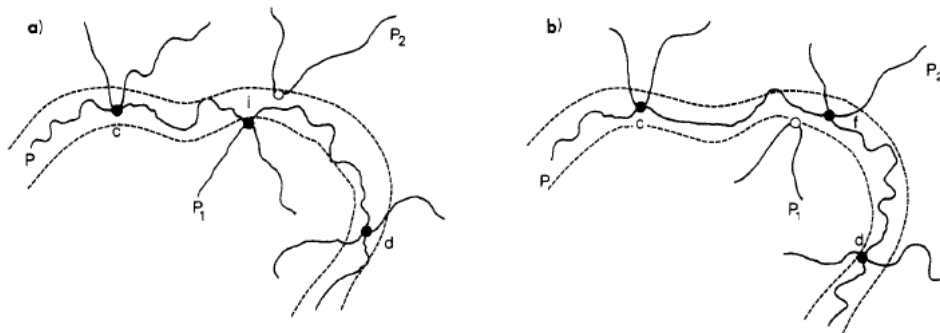


Figure 10: Représentation schématique de la diffusion d'une chaîne *P* formant des points de réticulation dynamique avec ses chaînes voisines. A l'état initial (a) la chaîne *P* est réticulée en *i* avec la chaîne *P<sub>1</sub>*, à l'état final (b) elle est réticulée en *f* avec la chaîne *P<sub>2</sub>*<sup>19</sup>.

Ces modèles théoriques ont d'ailleurs été validés par Hackelbush et al.<sup>20</sup>, qui ont suivi la dynamique de chaînes macromoléculaires à travers un gel supramoléculaire. Ils ont ainsi montré que la force des interactions supramoléculaires influait peu sur les propriétés diffusives du gel qui sont plutôt gouvernées par la dynamique des chaînes.

La dynamique des chaînes semble donc être le paramètre primordial lors de la description de l'autocicatrisation. Néanmoins, elle ne peut pas être totalement décorrelée de la force des liaisons supramoléculaires. Mais ce paramètre ne semble pas pouvoir décrire à lui seul le processus de cicatrization.

## c. Séparation de phase

Toutefois, les paramètres mesurés en solution ne sont pas toujours transférables à la description des propriétés macroscopiques en masse. C'est ce qu'ont montré Herbst et al. dans le cas de polymères supramoléculaires téléchéliques portant un groupement thymine (THY) ou 2,6-diaminotriazine (DAT) en bout de chaîne<sup>21</sup>. Bien que la constante d'équilibre, mesurée en solution, de l'association par liaisons hydrogène entre THY et DAT soit la plus élevée, le mélange de polymères fondus THY et DAT a une viscosité inférieure à celle du polymère THY. En effet, la mobilité des stickers peut être réduite par la formation de clusters de stickers associés ce qui impacte fortement la cicatrisation.

L'importance de la séparation de phase des polymères supramoléculaires a notamment été mise en exergue par Chen et al.<sup>22</sup> dans le cas de mélanges de polymères supramoléculaires ayant des paramètres de solubilité différents. Comme représenté sur la Figure 11, deux phénomènes s'opposent : un phénomène attractif (liaisons hydrogène) et un phénomène répulsif (séparation de phase). Or en solution, les liaisons supramoléculaires outrepassent la ségrégation de phase au contraire du comportement à l'état fondu.

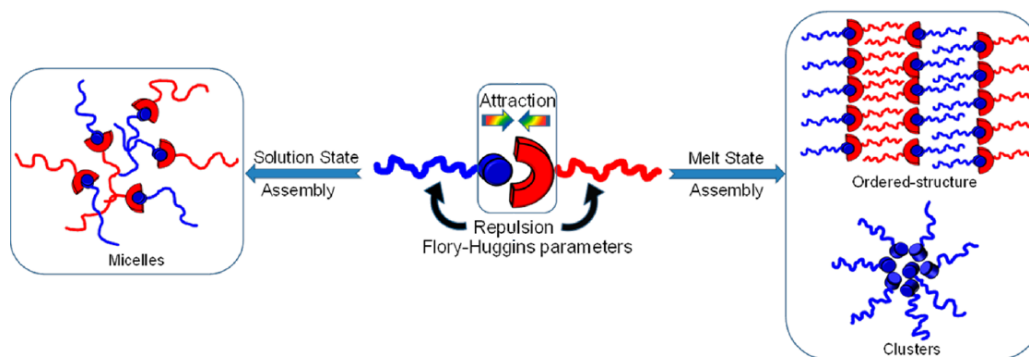


Figure 11: Représentation schématique du comportement de polymères supramoléculaires en solution et en fondu<sup>22</sup>.

Cette tendance a une conséquence sur la dynamique de combinaison des stickers. Lorsque la séparation de phase est augmentée, une dissociation prématurée des stickers apparaît<sup>23</sup>, comme illustré sur la Figure 12.

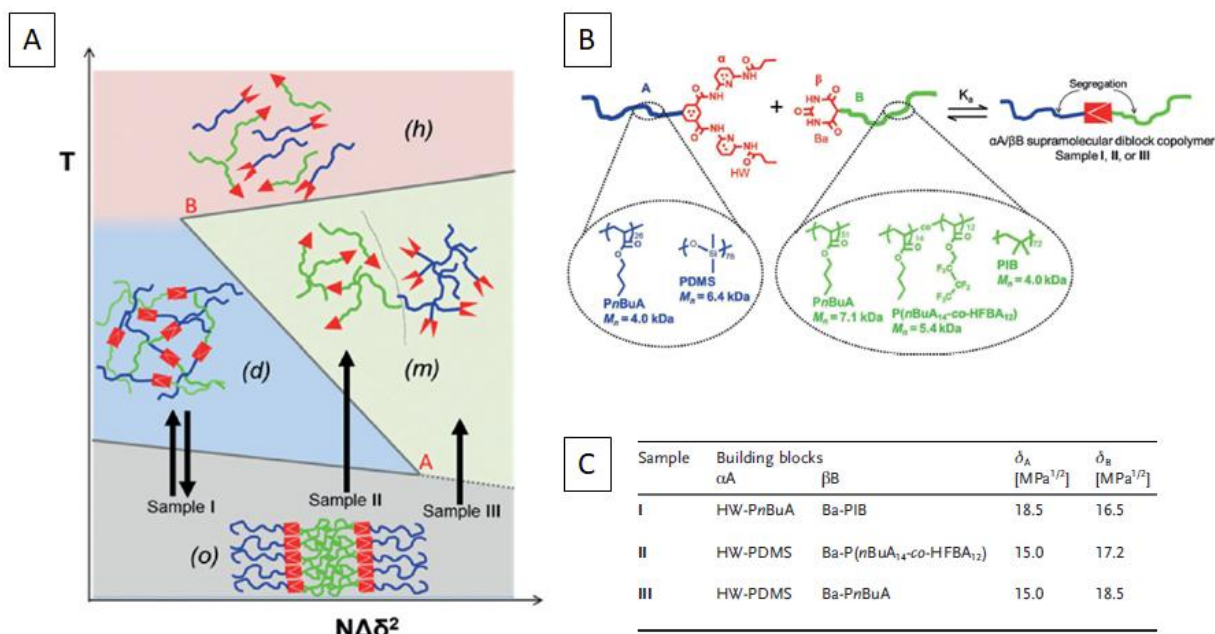


Figure 12: Diagramme de phase (A) de plusieurs polymères supramoléculaires (B) ayant différents paramètres de solubilité (C)<sup>23</sup>.

En plus de la séparation de phase, d'autres effets peuvent également perturber la recombinaison des stickers et donc l'autoréparation: l'empilement<sup>24</sup>, la formation de filaments<sup>25</sup>, la cristallisation de groupements supramoléculaires ou bien des chaînes de polymères<sup>26</sup>, ou encore la présence d'interactions secondaires<sup>27</sup>. Ceci explique donc la complexité de prévoir la cicatrisation de matériaux supramoléculaires.

En revanche, pour les gels supramoléculaires la description de l'autocicatrisation est plus aisée. Effectivement, la dynamique des chaînes étant accrue et la séparation de phase inhibée en présence de solvant, la cicatrisation sera fortement stimulée<sup>28</sup>.

#### d. Propriétés de surfaces

Le dernier paramètre important permettant la compréhension des phénomènes d'autoréparation sont les propriétés de surface. Lors de l'endommagement du matériau, l'énergie mécanique va être transformée en énergie de surface et en chaleur. Les propriétés de l'interface créée par la fissure vont donc jouer un rôle prédominant dans le mécanisme d'autoréparation.

Afin de rendre compte de l'importance des propriétés surfaciques Faghihnejad et al.<sup>29</sup> ont calculé l'énergie de surface et la force d'adhésion de plusieurs poly(acrylate de butyle) comportant différents pourcentages de groupements UPy (2-ureido-4-pyrimidinone) capables de former quatre liaisons hydrogène. L'apport des groupements UPy permet l'auto-cicatrisation de ces polymères. Or, cet ajout et l'augmentation de leur pourcentage entraînent une hausse de l'énergie de surface de ces matériaux. De plus, les propriétés d'adhésion de ces polymères sont

dépendantes de la concentration en groupement UPy en surface de même que la viscoélasticité du polymère en volume, qui sont influencées par la température et le taux d'humidité.

Le phénomène d'autoréparation serait donc bien lié à la présence des groupements associatifs en surface. Cette théorie a d'ailleurs été également étayée par l'étude réalisée par Maes et al.<sup>30</sup> comparant la mise en contact de deux surfaces présentées en Figure 13. Comme introduit précédemment, le temps d'attente avant mise en contact de deux surfaces fraîchement créées influence grandement le mécanisme de réparation. Les surfaces de l'échantillon A (Figure 13.b) ayant été annihilées à 80°C avant mise en contact, la concentration de sticker libre à l'interface est alors considérée à l'équilibre thermodynamique (phénomène d'autoadhésion). Au contraire, l'interface de l'échantillon B (Figure 13.b) peut être considérée comme hors équilibre thermodynamique car la mise en contact des deux surfaces intervient juste après la fracture fragile de l'échantillon (phénomène d'autocicatrisation).

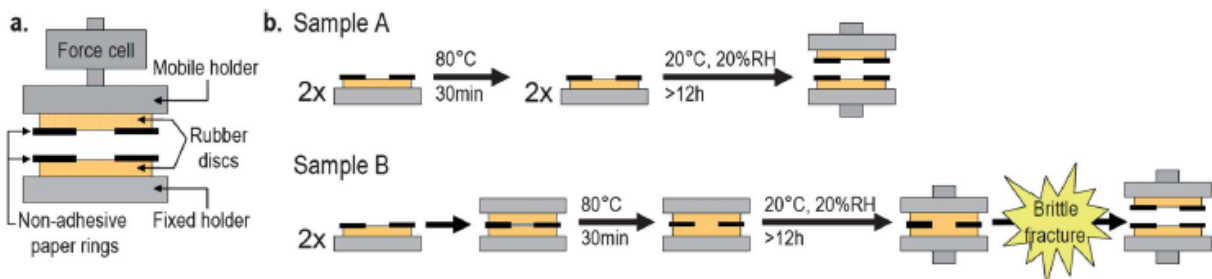


Figure 13: Montage expérimental (a) et protocole d'obtention de deux échantillons permettant la mesure de l'autoadhésion (b). L'échantillon A est annihilé avant remise en contact des deux surfaces alors que l'échantillon B est obtenu juste après rupture fragile<sup>30</sup>.

Après un certain temps de contact (de 1s à 17h) des tests de traction sont réalisés et comparés à la réponse mécanique du matériau brut. Les résultats obtenus pour un temps de contact de 5 min (Figure 14), montrent que la courbe de traction de l'échantillon B est plus proche de celle du matériau brut que celle de l'échantillon A.

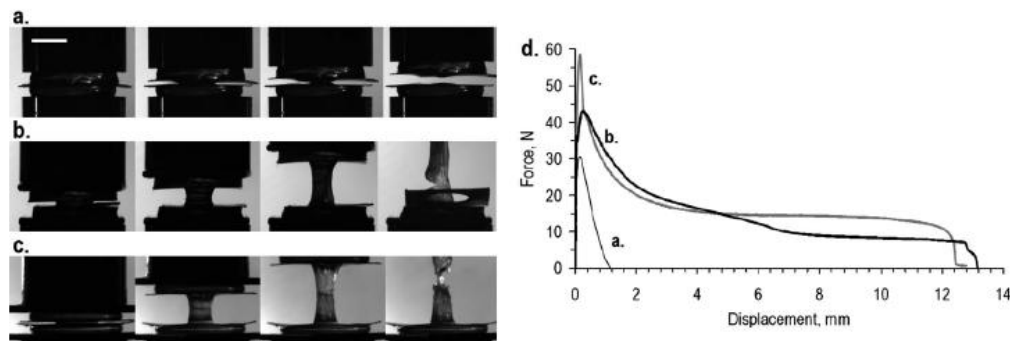


Figure 14: Photos des tests de traction après cicatrisation (5min à 33°C et 18% de taux d'humidité relative) de l'échantillon annihilé (a) des surfaces fracturées (b) et du matériau brut (c) ainsi que la courbe force-déplacement correspondante<sup>30</sup>.

Ces différents résultats montrent que le processus d'autocicatrisation est un processus activé par la création d'interface après rupture du matériau. Ce processus va donc dépendre des propriétés surfaciques du matériau.

Pour résumer, la force de l'interaction entre stickers, la dynamique globale des chaînes du polymère, la séparation de phase ainsi que les propriétés surfaciques seront des critères importants dans la description du processus d'autocicatrisation. De plus, ces paramètres sont dépendants les uns des autres.

## 2. Techniques expérimentales mesurant l'efficacité de la réparation

D'un point de vue expérimental, il est important de pouvoir mesurer de façon précise l'efficacité de l'autocicatrisation de certains matériaux. Il n'y a pas de moyen universel permettant de quantifier l'autocicatrisation car cette mesure dépend de l'application souhaitée. De manière générale, le rendement de l'autocicatrisation est défini en tant que pourcentage de récupération d'une propriété amoindrie par l'endommagement du matériau selon l'équation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{F_{cicatrisé} - F_{endommagé}}{F_{brut} - F_{endommagé}}$$

Cette efficacité peut être déterminée par différents tests détaillés par la suite.

### a. Suivi visuel ou assisté de la cicatrisation

La façon la plus simple de mettre en évidence l'autocicatrisation reste le suivi optique de la disparition d'une entaille. En effet, la mesure de la résorption de la section endommagée permet d'avoir accès à la cinétique de cicatrisation. La disparition peut être suivie par analyse visuelle ou par des techniques d'imagerie (microscope optique, microscopie électronique à balayage (MEB) ...) en comparant les images après cicatrisation et après cicatrisation (Figure 15).

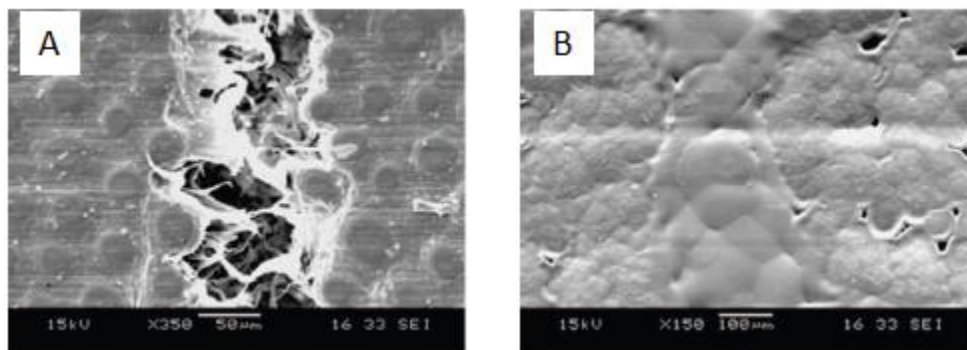


Figure 15: Images MEB de la surface fracturée (A) et de la cicatrisation du matériau (B)<sup>15</sup>.

Cette méthode reste grandement utilisée, étant facile à mettre en œuvre. En revanche, le suivi visuel ne permet pas de déterminer la recouvrance des propriétés du matériau.

#### b. Suivi d'une réaction chimique

La cicatrisation peut être liée à des réactions réversibles. Il est donc possible de suivre le processus de réparation par des techniques expérimentales classiques permettant le suivi de réactions chimiques. Par exemple les analyses spectroscopiques infrarouge ou Raman<sup>31</sup>, RMN ou DSC<sup>32</sup> peuvent mettre en lumière l'avancée de la cicatrisation. La cinétique de cicatrisation va être fortement corrélée à la cinétique de ces réactions chimiques. Mais encore une fois ces techniques ne donneront pas d'informations sur les propriétés du matériau après cicatrisation.

#### c. Techniques de diffraction

Comme montré dans la partie précédente, la structure des polymères cicatrisants, et en particulier celle des polymères supramoléculaires, a une grande influence sur la cicatrisation. Le changement de structure suite à l'endommagement puis le retour à la structure initiale permet de prouver le phénomène d'autocicatrisation. Il est donc possible de suivre la recouvrance de la structure du matériau par des analyses telles que les techniques de diffusion des rayons X<sup>33</sup> ou de neutrons<sup>34</sup>.

#### d. Rhéologie

Plus récemment, les mesures rhéologiques se sont montrées très utiles afin d'évaluer l'autoréparation de certains matériaux. Tout d'abord, la rhéologie peut rendre compte de la récupération du module élastique ( $G'$ ) après perturbation<sup>35</sup>. Comme représenté sur la Figure 16, après une forte déformation (100% à 100 rad/s), la valeur de  $G'$  retrouve sa valeur originelle en quelques secondes lors du retour aux petites déformations (0,1% à 0,1 rad/s). Dans un second temps, de nombreuses études ont montré que le temps de relaxation terminale ou le temps de vie des clusters supramoléculaires (inverse de la fréquence du croisement  $G'/G''$ ) peuvent être corrélés à la faculté qu'ont ces polymères à s'auto-réparer<sup>36,37,38,39</sup>. En particulier, lorsque l'on s'intéresse à la dépendance thermique des temps de cicatrisation et de relaxation terminale (Figure 17), on s'aperçoit que ces deux temps semblent être corrélés et suivent tous les deux une dépendance de type Arrhenius (trait pointillé).

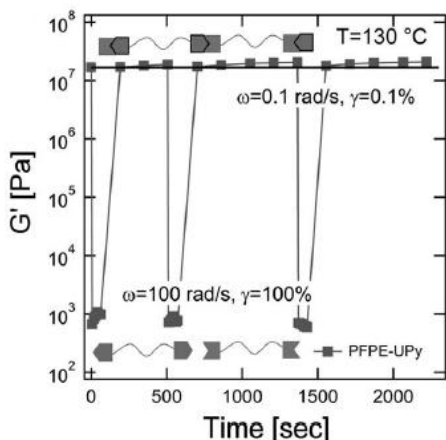


Figure 16: Cycles de déformation-récupération de polymères supramoléculaires mesurés par rhéologie non linéaire<sup>35</sup>.

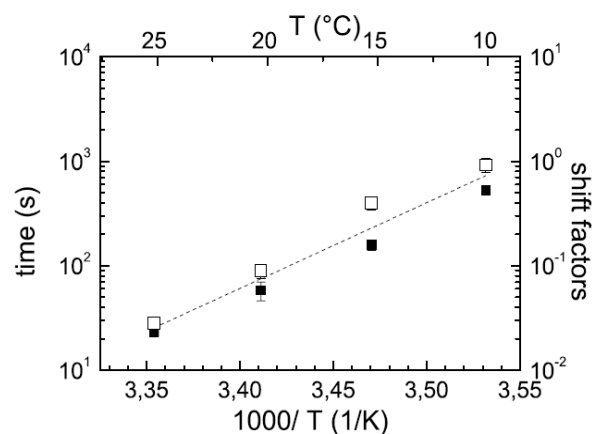


Figure 17: Comparaison des différentes échelles de temps. Les carrés pleins représentent le temps d'autocicatrisation et les carrés vides le temps de relaxation terminale<sup>37</sup>.

Le temps de vie des clusters supramoléculaires a d'ailleurs été grandement étudié par Bode et al.<sup>40</sup> qui ont mis en évidence la balance entre ce paramètre et la rigidité des polymères supramoléculaires. Comme représenté sur la Figure 18, globalement plus la rigidité du matériau est importante plus le temps de vie des agrégats supramoléculaires est grand. Les auteurs peuvent ainsi fixer une gamme de temps de vie pour laquelle leurs systèmes possèdent à la fois de bonnes propriétés mécaniques ainsi que des propriétés de réparation acceptables.

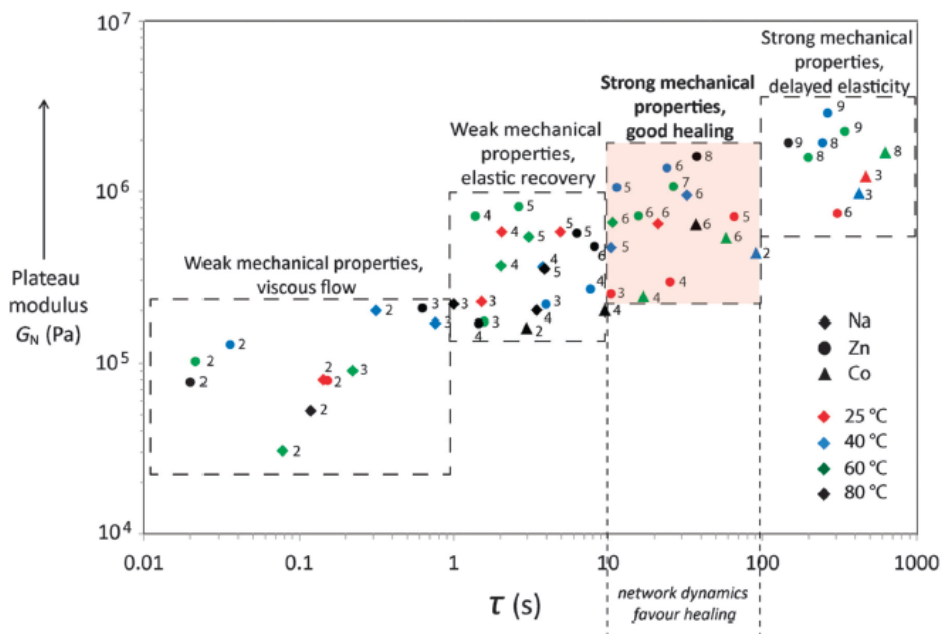


Figure 18: Corrélation entre rigidité (module de Young) et dynamique (temps de vie des clusters ioniques) de certains ionomères<sup>40</sup>.

## e. Recouvrance des propriétés mécaniques

Bien souvent, les matériaux sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques. Parmi les tests mécaniques utilisés, l'autocicatrisation est souvent mesurée par des tests de traction. Le rendement de cicatrisation peut donc être défini en tant que recouvrance du module de Young, de la contrainte à rupture, de l'élongation à rupture ou de la limite d'élasticité facilement mesurable par tests de traction.

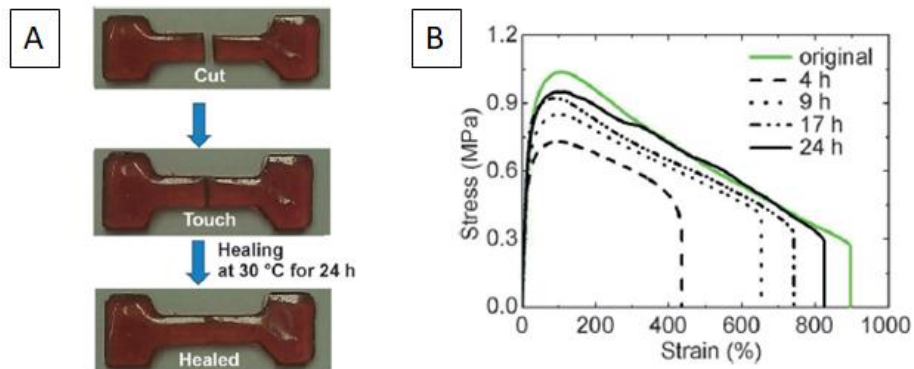


Figure 19: Expériences d'auto-cicatrisation (A) avec tests de traction effectués après différents temps de cicatrisation<sup>41</sup>.

Comme exposé en Figure 19, tirée de l'étude de Chen et al.<sup>41</sup>, l'efficacité d'autocicatrisation est évaluée par la mesure de la récupération de la contrainte maximale ou de l'extension à rupture.

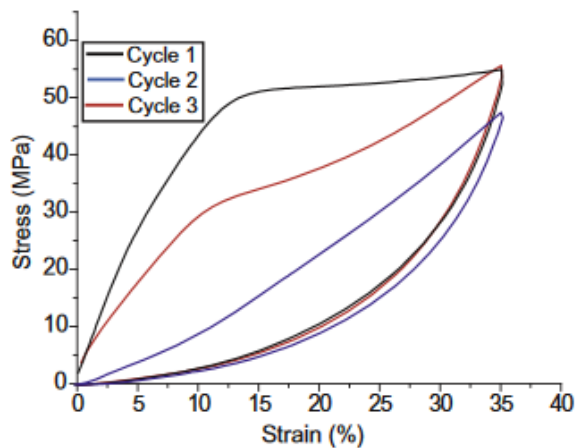


Figure 20: Tests de tractions cycliques sur des filaments byssaux de moules. Le troisième cycle est obtenu après un certain temps d'attente<sup>42</sup>.

Cependant, les tests de traction jusqu'à rupture ne sont pas obligatoires pour prouver l'existence du processus de réparation. Des tests cycliques peuvent également être envisagés. C'est le cas dans l'analyse de systèmes biologiques faite par Harrington et al.<sup>42</sup>. Afin d'accéder aux propriétés auto-réparatrices de filaments byssaux de moules, trois cycles de tractions ont été réalisés avec une pause entre les cycles 2 et 3 (Figure 20). Le premier cycle sert de référence, le deuxième représente l'endommagement du filament et le troisième met en exergue les propriétés réparatrices de ces filaments.



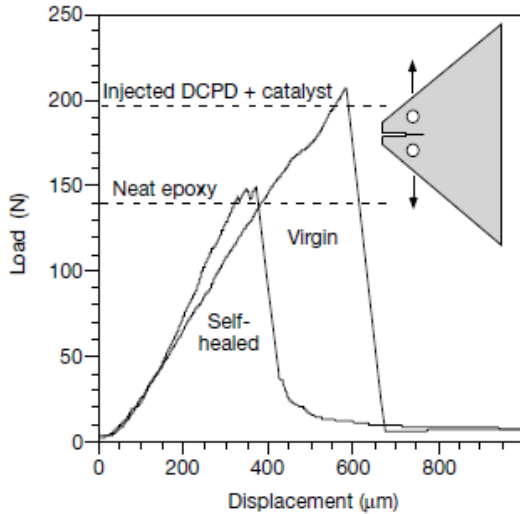


Figure 21: Tests DCB sur les composites de White et al. permettant de montrer l'auto-réparation après fracture<sup>2</sup>.

Une voie un peu plus récente s'intéresse à la mécanique de la fracture, et plus particulièrement à la résistance à la fracture. A ce propos Grande et al. ont comparé les valeurs d'efficacité de cicatrisation obtenues selon la méthode de traction et selon une méthode de mesure de dissipation d'énergie lors de la fracture<sup>44</sup>.

Lors de la fracture du matériau, une partie de l'énergie est libérée. Le calcul de cette énergie par unité de surface est alors appelé J-intégral. Ce paramètre mécanique peut être suivi et mesuré en particulier lors de la propagation d'une fissure ( $J_{IC}$ ). La recouvrance de ce paramètre donne une indication plus précise en ce qui concerne la résistance à la propagation d'une fissure du matériau cicatrisé. Et comme présenté en Figure 22, les résultats sont très différents d'une méthode à l'autre.

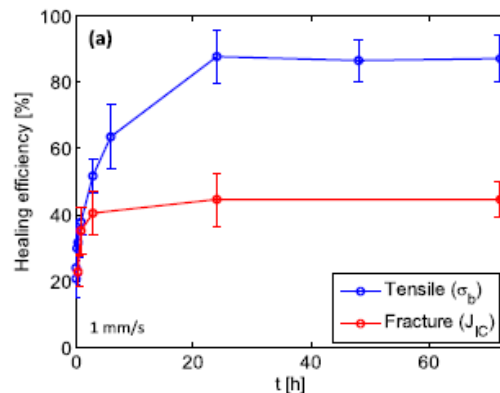


Figure 22: Comparaison de la recouvrance de propriétés de résistance à la traction (bleu) et à la fracture (rouge)<sup>44</sup>.

Le dernier test mécanique usuellement utilisé lors des tests de cicatrisation est l'impact balistique. Ce test a été découvert accidentellement par Kalista et al.<sup>45</sup>, qui ont observé l'auto-réparation de poly(éthylène-co-acide méthacrylique) après un tir d'arme à feu. Le montage expérimental utilisé initialement est reporté en Figure 23.A.

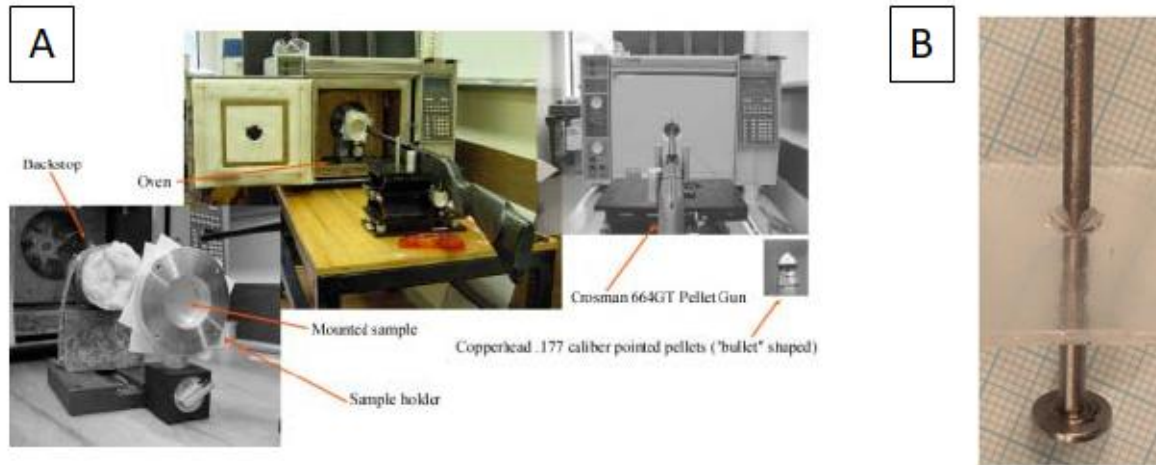


Figure 23: Test d'impact balistique introduit par Kalista et al. (A)<sup>45</sup> ainsi que le montage expérimental mimant ce test mis en place par van der Zwaag et al. (B)<sup>46</sup>.

Ils se sont rendus compte que l'élévation de la température locale permet de s'approcher de la température d'écoulement de ces matériaux. En se basant sur ces travaux, van der Zwaag et al. ont mis en place un montage expérimental similaire (Figure 23.B) démontrant l'autoréparation d'ionomères<sup>46</sup>. Ces travaux ont permis de rendre compte du fait que l'autocicatrisation de ces matériaux n'est possible que si ceux-ci présentent à la fois une réponse élastique et une réponse visqueuse.

#### f. Recouvrance d'autres propriétés

Pour certaines applications, le cahier des charges que doit respecter le matériau comporte d'autres exigences en termes de propriétés. C'est la recouvrance de ces propriétés qui est alors mesurée.

Par exemple pour les matériaux conducteurs l'autoréparation va nécessiter la récupération de la conductivité du matériau. La mesure de la résistivité électrique (ou de la conductivité), permet donc de rendre compte de la cicatrisation<sup>47</sup>.

De nombreuses applications requièrent des propriétés barrières permettant l'étanchéité du matériau vis-à-vis de l'écoulement de fluides ou de gaz. Le suivi de l'étanchéité de ces matériaux après endommagement va donc être primordial<sup>46,48</sup>. On peut également citer les polymères servant de revêtement de surface. Le plus souvent ce sont leur caractère hydrophile ou hydrophobe qui est recherché. Dans ce cas, la cicatrisation peut être déterminée par mesure de recouvrance de ces propriétés de surface<sup>49</sup>.

Par conséquent la méthode permettant de mesurer l'autocicatrisation d'un matériau sera grandement dépendante de l'application souhaitée. Néanmoins, dans tout les cas, la mise en contact des surfaces endommagées reste un problème dans le domaine industriel<sup>50</sup>. La cicatrisation est un processus activé par la formation de deux surfaces hors équilibre, d'un point

de vue pratique si les deux surfaces endommagées ne sont pas rigoureusement remplacées l'une sur l'autre après fissuration cela peut nuire à l'efficacité de la cicatrisation.

### 3. Mécanismes permettant la cicatrisation

On note trois types de mécanismes présents dans les matériaux auto-réparants. La cicatrisation peut avoir lieu soit par interdiffusion moléculaire, par formation/déformation de liaisons covalentes réversibles ou bien par interactions supramoléculaires.

#### a. Interdiffusion moléculaire

Le premier mécanisme mis en lumière permettant l'autocicatrisation fut l'interdiffusion moléculaire. Dans les années 80, O'Connor et al.<sup>51</sup> ont étudié la cicatrisation de copolymères styrène-isoprène-styrène.

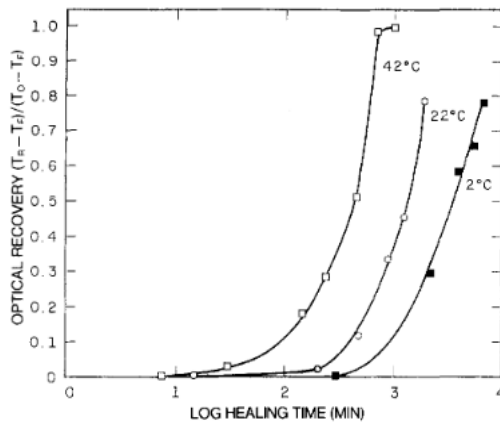


Figure 24: Evolution de la récupération de transmittance de copolymères styrène-isoprène-styrène en fonction du temps de cicatrisation à différentes températures<sup>51</sup>.

Sous une déformation de 250%, ils ont noté la formation de cavités, témoin de l'endommagement du matériau. Puis après arrêt de la contrainte et cicatrisation à différentes températures, les cavités avaient disparus lors de la remise sous contrainte. Les auteurs ont donc conclu à une cicatrisation en partie due à la diffusion de molécules à travers l'interface.

Yamaguchi et al.<sup>52</sup> ont également démontré que la cicatrisation est possible par diffusion moléculaire. Ils ont synthétisé deux polyuréthanes à base de polyester-diol et de polyisocyanate avec deux ratios molaires -OH/-NCO (1 et 2). Comme présenté en Figure 25, la cicatrisation, à température ambiante après 10 minutes, est observée seulement dans le cas du polyuréthane possédant un ratio -OH/-NCO de 2. Cette observation a entraîné la conclusion que la cicatrisation de ce réseau juste en dessous de son point de gel était effective par diffusion et enchevêtrement d'un grand nombre de chaînes pendantes.

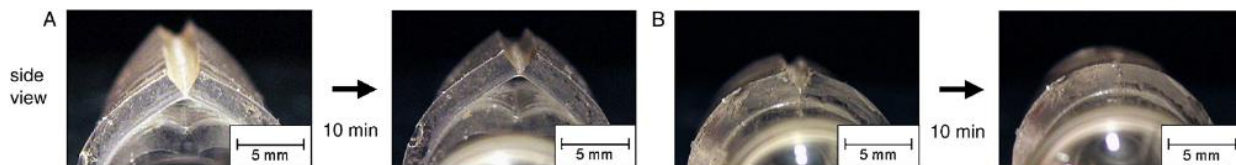


Figure 25: Tests d'autocicatrisation à TA pour deux polyuréthanes avec des ratios  $-OH/NCO$  de 1 (A) et 2 (B)<sup>52</sup>.

### b. Liaisons covalentes réversibles

La seconde voie d'obtention d'un matériau autoréparable repose sur la réticulation de chaînes de polymères par des liaisons covalentes réversibles. Lors de la mise sous contrainte excessive du matériau, ces liaisons se rompent, puis sont reformées en présence ou non d'un stimulus externe, permettant la récupération de l'intégrité du matériau.

#### Réactions thermiquement activées

La plus célèbre des réactions réversibles thermiquement activées est la réaction de Diels Alder (DA) et rétro Diels Alder (rDA). Craven en 1969 fut le premier à déposer un brevet sur des réseaux de polymères réticulés par DA<sup>53</sup>. Mais ce fut Chen et al. qui, 30 ans plus tard, utilisèrent la réaction de DA afin de former des matériaux autocicatrisants<sup>32</sup>. Après coupure et traitement thermique à 150°C pendant 2h puis retour à température ambiante, ils ont remarqué que leur matériau retrouvait plus de 50% de la contrainte à rupture initiale (Figure 26).

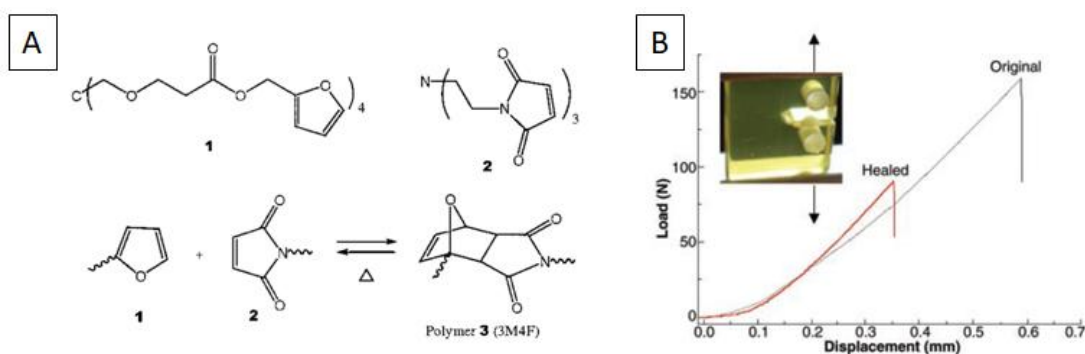


Figure 26: Réseau réticulé par réaction de Diels Alder (A) possédant des propriétés d'auto-réparation (B)<sup>32</sup>.

Depuis d'autres approches de l'autocicatrisation par Diels Alder ont été envisagées. Au lieu d'utiliser la réticulation de petites molécules, les groupements furane ou maléimide ont été greffés sur des chaînes de polymères, ce qui permet la réticulation de ces chaînes par DA. Par exemple Zhang et al. ont développé une polycétone possédant des fonctions furanes latérales pouvant être réticulée en présence d'un bismaléimide<sup>54</sup>. Après traitement thermique à 150°C pendant 5min et cicatrisation à 50°C pendant 24h, l'échantillon préalablement broyé retrouve presque intégralement ses propriétés mécaniques.

La réaction de Diels Alder reste aujourd'hui l'une des réactions les plus utilisées permettant la réticulation réversible de réseau de polymères, en grande partie car elle est facilement adaptable à de nombreux polymères comme les polyamides<sup>55</sup> ou le PMMA<sup>56</sup> pour ne citer qu'eux.

D'autres réactions réversibles thermiquement activées ont également été utilisées afin de concevoir des matériaux auto-réparants. Par exemple, il a été prouvé que par traitement thermique dans le DMF, la liaison urée peut alors se rompre de façon réversible (Figure 27), laissant ainsi la possibilité au matériau d'être reformé après endommagement<sup>57</sup>.

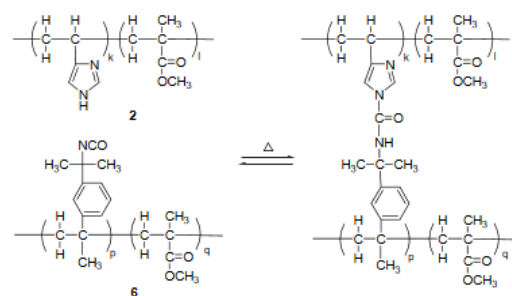


Figure 27: Réaction réversible thermiquement activée entre isocyanate et imidazole dans le DMF<sup>57</sup>.

La cicatrisation de polymères peut avoir lieu par scission/recombinaison de radicaux. Le groupement alkoxyamine est notamment connu pour sa capacité à former des radicaux. Higaki et al.<sup>58</sup> se sont alors servi de cette propriété pour montrer que la réticulation réversible de poly(ester méthacrylique) par le groupement alkoxyamine est possible. Mais la reformation du réseau nécessite une température de 100°C pendant au moins 24h. Cette méthode a été améliorée en utilisant le groupement diarylbibenzofuranone (DABBF) au lieu de l'alkoxyamine<sup>59</sup>. Elle permet d'obtenir la recouvrance presque totale des propriétés mécaniques de polyuréthanes à température ambiante en présence de DMF, comme en témoignent les courbes de tractions reproduites en Figure 28.

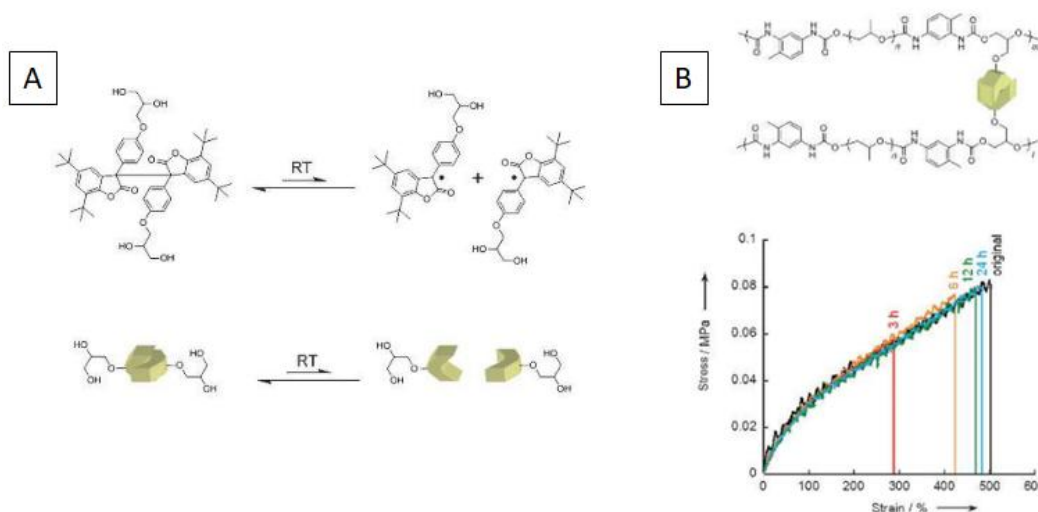


Figure 28: Equilibre de la liaison covalente diarylbibenzofuranone (DABBF) dynamique (A). Tests de tractions d'échantillons après cicatrisation à température ambiante dans le DMF de polyuréthanes comportant le groupement DABBF<sup>59</sup>.

L'autoréparation peut également être induite via l'échange dynamique de liaisons covalentes. Cette nouvelle classe de matériaux est appelée vitrimères. De nombreuses liaisons dynamiques ont ainsi été intégrées à des systèmes polymères comme la transestérification<sup>60</sup>, la transamination ou la transamidation<sup>61</sup>, la liaison imine<sup>62</sup>, ou bien pour la liaison covalente de coordination SiO:B<sup>63</sup>.

### Réactions photo-chimiquement activées

Le premier exemple d'autocicatrisation photo-activée fut trouvé par Chung et al.<sup>64</sup>. La cicatrisation repose ici sur la cycloaddition [2+2] de polyméthacrylates fonctionnalisés par des fonctions cinnamate. Après fissuration, les échantillons sont irradiés pendant 10 minutes à 100°C (Figure 29) et ces derniers retrouvent 20% de leur rigidité flexionnelle.

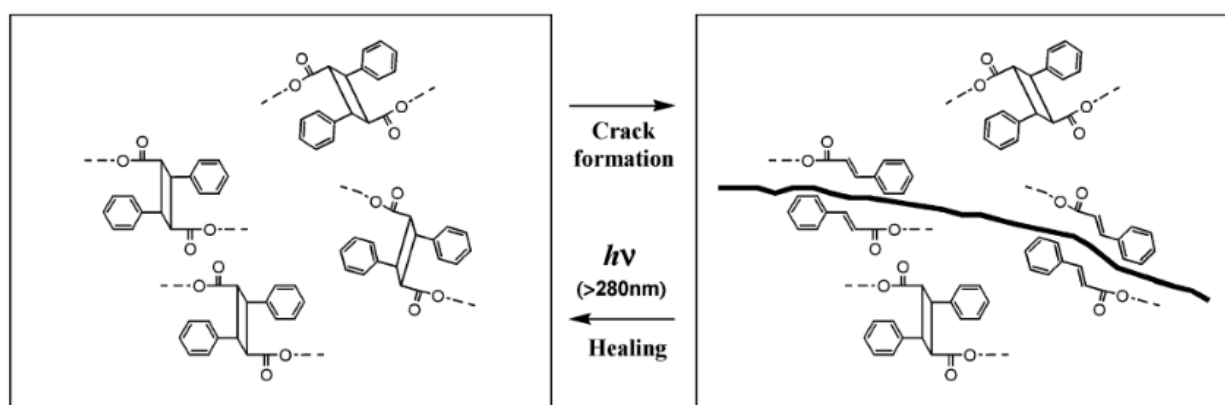


Figure 29: Schéma du mécanisme de cicatrisation basé sur la cycloaddition [2+2]<sup>64</sup>.

La technique de cycloaddition [2+2] a par la suite été adaptée de nombreuses fois. Notamment par Radl et al. qui ont mis en place la cycloaddition [4+4] en vue de cicatrisation de résines époxy<sup>65</sup>.

Matyjaszewski et ses collègues ont pour leur part développé une autre méthode permettant la cicatrisation photo-activée. Ils ont utilisé la recombinaison photo-stimulée du groupement trithiocarbonate qui va agir en tant que photo-amorceur de polymérisation RAFT<sup>66</sup>. Comme présenté en Figure 30, le réseau de poly(acrylate de butyle), peut après rupture se reformer sous irradiation UV (4h en présence d'acétonitrile) rendant ainsi au polymère son aspect initial.

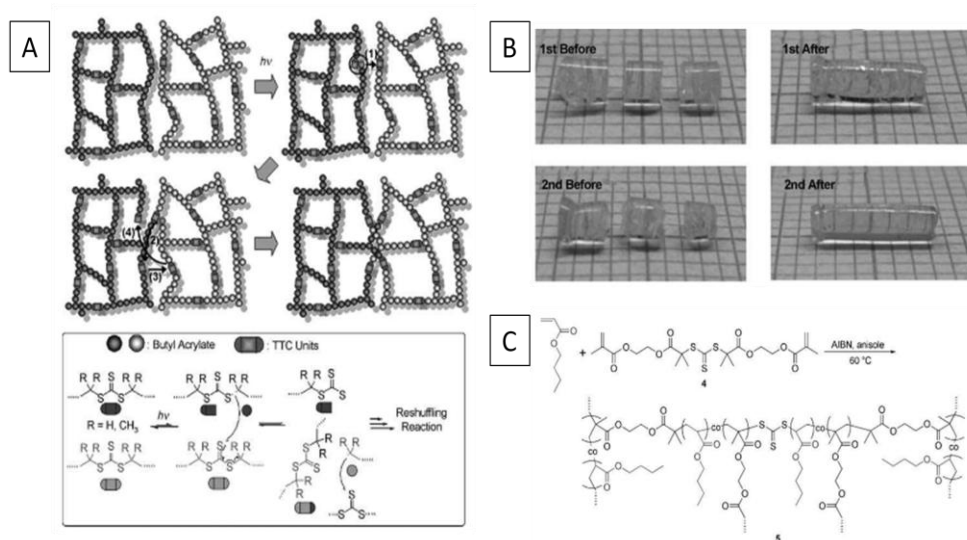


Figure 30: Exemple de redistribution du groupement trithiocarbonate (A). Tests de cicatrisation sous UV dans l'acétonitrile avant et après une première irradiation pendant 4h et avant après une seconde irradiation pendant 12h (B) de poly(acrylate de butyle) (C)<sup>66</sup>.

On peut également citer les réactions photo-activées mettant en jeu les polyuréthanes ou polyurées. Par exemple, Gosh et al. ont démontré l'autoréparation d'une polyurée dérivée du chitosane<sup>67</sup>.

La liaison disulfure est également intéressante car cette dernière peut, par photoirradiation, se rompre de façon homolytique générant des radicaux sulfenyl. Ces radicaux peuvent s'échanger, conduisant à la métathèse de la liaison disulfure. Otsuka et al. furent les premiers à introduire cette liaison dans des polyesters<sup>68</sup>. Comme représenté en Figure 31, la présence de la liaison disulfure conduit à un polymère dynamique, idéal en tant que matériau auto-cicatrisant.

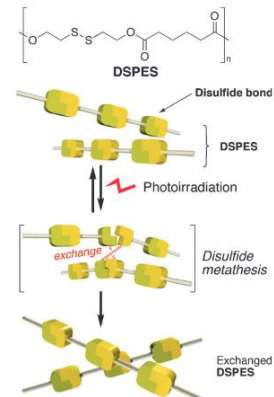


Figure 31: Schéma de la métathèse de la liaison disulfure<sup>68</sup>.

### Réactions sensibles au pH

En ce qui concerne les réactions sensibles au pH, trois systèmes vont être détaillés par la suite. Premièrement, la fonction dynamique acylhydrazone étudiée notamment par Lehn<sup>69</sup>, présente l'avantage de pouvoir se rompre et se recombinaison en fonction du pH. Grâce à cette propriété Deng et al. ont synthétisé un gel à base de PEG dont la transition sol-gel peut être contrôlée par changement de pH<sup>70</sup>. En se basant sur l'équilibre présenté en Figure 32, à pH supérieur à 4, la liaison acylhydrazone est formée ce qui entraîne la gélification du milieu. Après

l'endommagement de l'organogel, il suffit de diminuer le pH en dessous de 4 puis de repasser la transition sol-gel à l'aide d'un catalyseur pour retrouver les propriétés initiales.

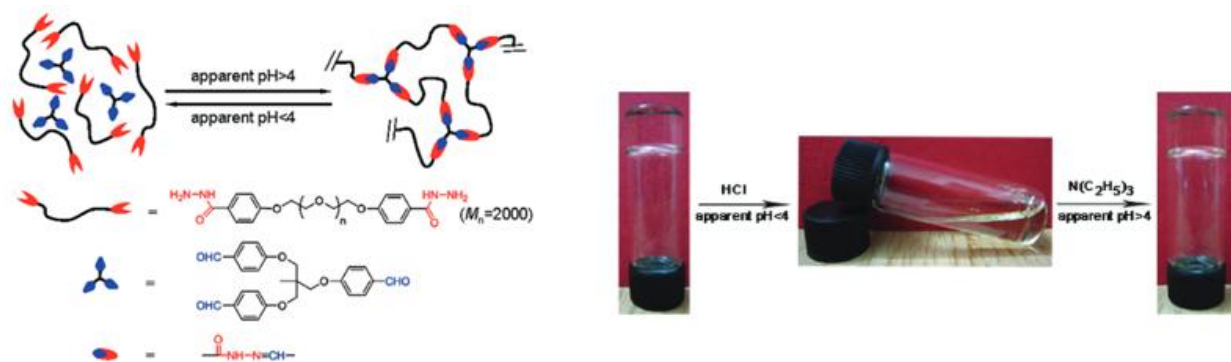


Figure 32: Equilibre de la liaison acylhydrazone en fonction du pH permettant la transition sol-gel à bas pH dans le DMF<sup>70</sup>.

Jay et al. ont utilisé les propriétés dépendantes du pH de l'acide boronique<sup>71</sup>. En greffant ce groupement ainsi que le groupement salicylhydroxamate sur des polyméthacrylamides, ils ont noté une réticulation dynamique de leur gel dépendante du pH. La capacité de recouvreance du module élastique (Figure 33), mesurée en rhéologie non linéaire, prouve alors bien l'autoréparation possible de ces gels.

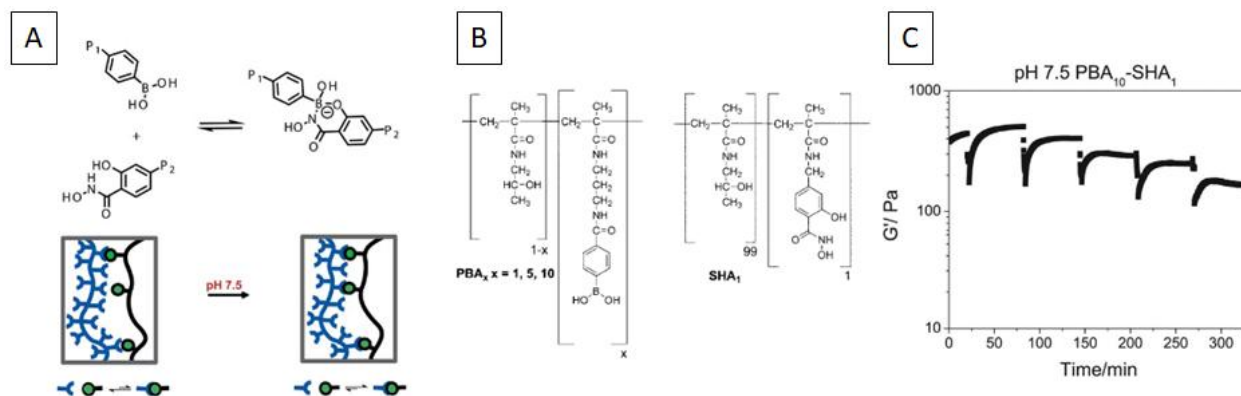


Figure 33: (A) Equilibre de l'acide boronique en présence de salicylhydroxamate. (B) Polyméthacrylamides fonctionnalisés permettant la récupération de module viscoélastique mesuré en rhéologie non-linéaire (C)<sup>71</sup>.

### c. Interactions supramoléculaires

Finalement, le troisième mécanisme permettant la cicatrisation intrinsèque de matériaux fait intervenir les liaisons supramoléculaires. Les polymères supramoléculaires possèdent en leur sein, des liaisons faibles facilement rompues sous une contrainte extrême. Mais au contraire d'une liaison covalente, elles seront facilement reformées après l'arrêt de la contrainte. Ces liaisons supramoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes catégories que sont les liaisons



hydrogène, les interactions ioniques, les interactions de type  $\pi$ , et l'approche métal-ligand. Une description non-exhaustive de différents polymères supramoléculaires autocicatrisants sera donnée par la suite.

### Liaisons hydrogène

Le nombre d'articles présentant des polymères supramoléculaires autocicatrisants via recombinaison de liaisons H est en constante augmentation. Le principal inconvénient de ces systèmes est que la rigidité va bien souvent être dictée par des interactions faibles. Le challenge est donc d'obtenir des polymères présentant de bonnes propriétés mécaniques tout en gardant leur caractère cicatrisant.

La première approche, qui a ouvert de nouvelles voies de recherche, a été développée par l'équipe de Leibler. La condensation d'un mélange de di et triacide avec de la diéthylène triamine suivi d'un traitement à l'urée aboutit à un réseau supramoléculaire<sup>72</sup>. Ce polymère, présenté en Figure 34, en présence d'un plastifiant, possède les caractéristiques d'un caoutchouc. De plus, ce dernier présente de bonnes propriétés cicatrisantes, et ce à température ambiante avec près de 80% de la contrainte à rupture initiale récupérée en 180min. En effet la structure irrégulière permet d'éviter la cristallisation qui inhiberait totalement la cicatrisation.

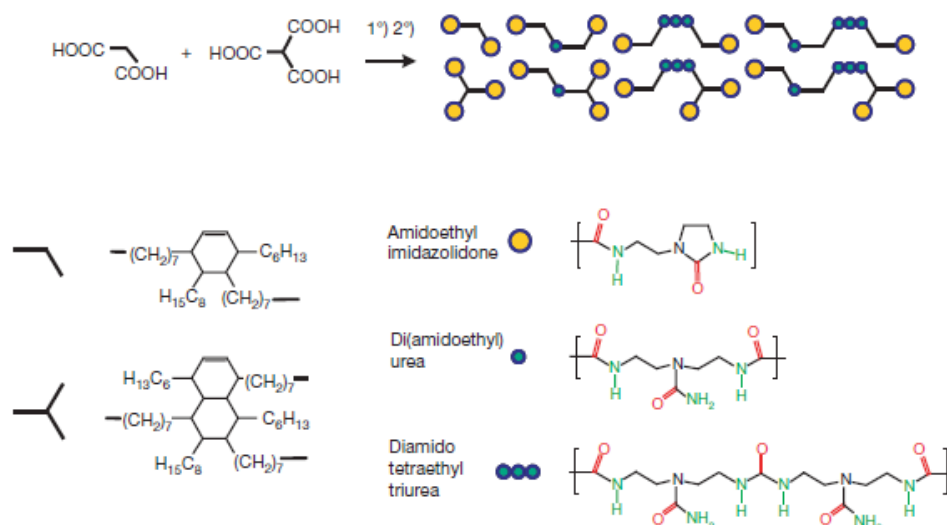


Figure 34: Schéma d'obtention d'un réseau supramoléculaire présentant les caractéristiques d'un caoutchouc autoréparant<sup>72</sup>.

Depuis d'autres motifs ont été utilisés lors de la synthèse de polymères supramoléculaires auto-cicatrisants comme le groupement 2-ureido-4-pyrimidone (UPy). Le groupement UPy introduit par Sijbesma et al.<sup>73</sup> peut former quatre liaisons hydrogène intermoléculaires. Grâce à cette quadruple interaction, l'UPy est introduit dans la synthèse de nombreux polymères supramoléculaires conduisant à des matériaux relativement rigides. En particulier Wu et al. ont utilisé ce motif pour le copolymériser avec du poly(glycerol sebacate)<sup>74</sup>. La présence de l'UPy en

chaîne latérale permet la formation d'un réseau supramoléculaire réversible (Figure 35). Les auteurs ont ensuite testé les propriétés d'autoréparation de ce matériau en mesurant la récupération de la contrainte à rupture. Ce polymère présente une efficacité de cicatrisation de 85% après 12h à 75°C.

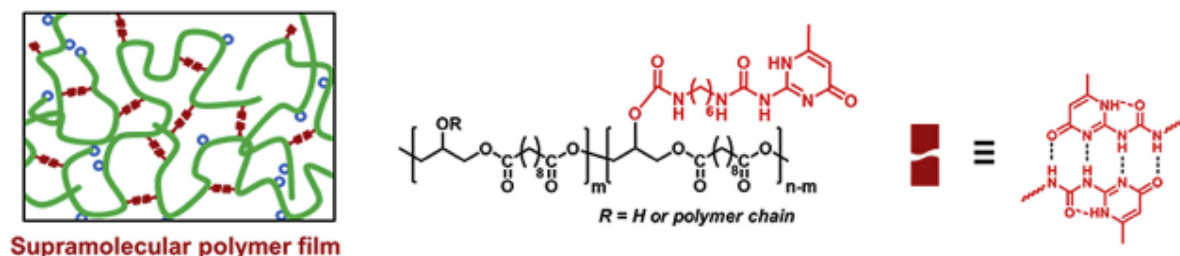


Figure 35: Schéma du réseau supramoléculaire utilisé par Wu et al. basé sur la quadruple liaison H entre deux UPy<sup>74</sup>.

Afin d'atteindre de meilleures propriétés mécaniques, le groupement UPy peut également être utilisé dans un copolymère tribloc dont la rigidité est accrue à cause de la micro-séparation de phase. Dans ce but Yoshida et al. ont synthétisé des norbornènes fonctionnalisés<sup>75</sup>. Comme présenté en Figure 36, la présence de motifs UPy au sein de la phase norbornène introduit des liaisons sacrificielles au sein du matériau. Cela conduit à une augmentation importante de la contrainte à rupture par rapport au copolymère statistique P(D-r-U) et au copolymère PU-b-PD-b-PU possédant le même nombre d'unité UPY (multiplication de la contrainte à rupture par 2 et 16 respectivement). Après tests de tractions cycliques, ces matériaux présentent une efficacité de cicatrisation de 83% lorsqu'ils sont maintenus 24h à température ambiante.

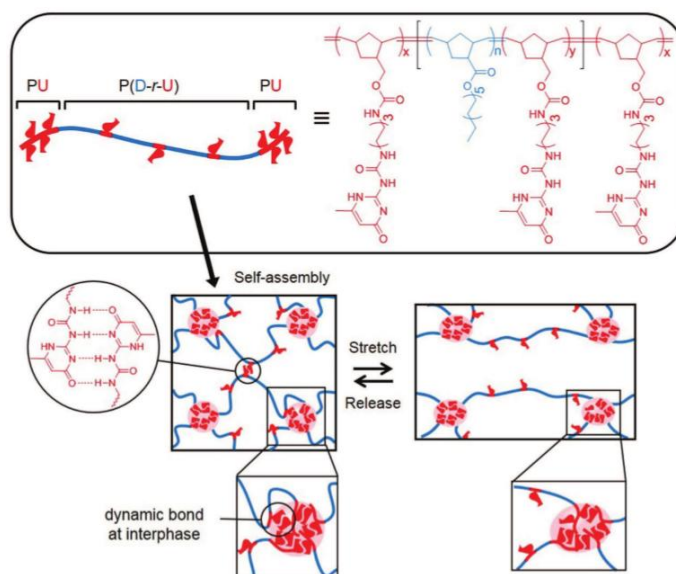


Figure 36: Copolymère tribloc de type ABA synthétisé à partir de norbornène fonctionnalisé UPY présentant une micro-séparation de phase<sup>75</sup>.

D'autres motifs associatifs peuvent également être considérés lors de la synthèse de polymères supramoléculaires autocicatrisants comme les dérivés de bases nucléiques, par exemple l'interaction entre les groupes THY et DAT déjà mentionnée auparavant<sup>21</sup>. Mais dans ce cas, bien que l'association THY-DAT soit favorable, Cordier et al. ont montré que le mélange de polypropylènes glycol (PPG) téléchéliques fonctionnalisés par ces groupements ne présentaient aucune tenue mécanique<sup>76</sup>. Seul le PPG téléchélique fonctionnalisé par deux groupements THY est un solide. Ceci est dû à la cristallisation des motifs THY, qui est inhibée en présence de l'interaction THY-DAT.

D'autres motifs dérivés de bases nucléiques ont été utilisés, comme la cytosine substituée par un groupe urée (UrCy)<sup>77</sup>. Le polymère synthétisé à partir de polypropylène glycol et contenant ce motif UrCy forme un réseau supramoléculaire dynamique. Le côté réversible permet au matériau de présenter de bonnes propriétés cicatrisantes, et il retrouve presque intégralement sa contrainte à la rupture initiale après cicatrisation pendant 24h à température ambiante.

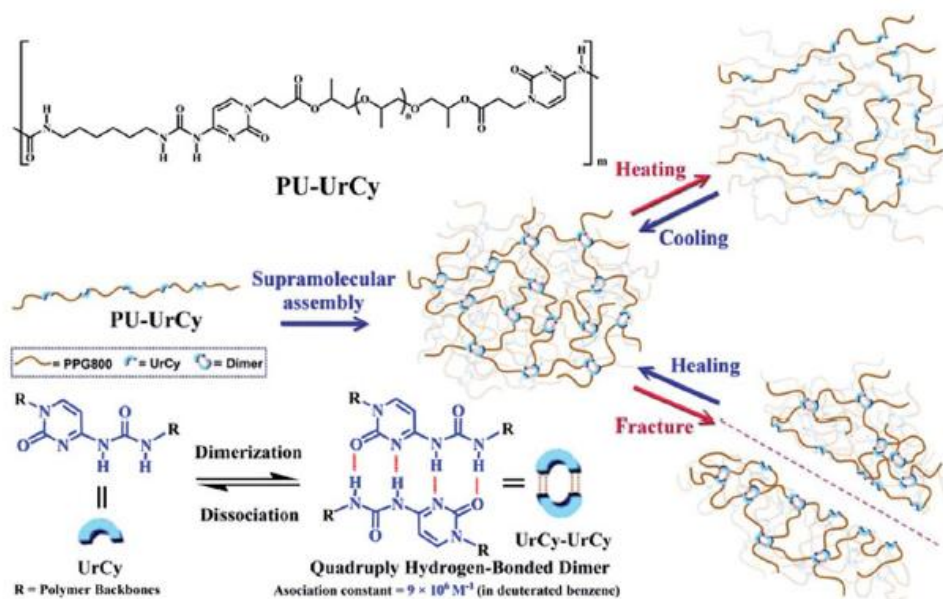


Figure 37: Schéma du polymère supramoléculaire contenant des motifs UrCy, et mécanismes mis en jeu lors de la cicatrisation de ce dernier<sup>77</sup>.

L'acide barbiturique (BA) a aussi été régulièrement implanté en tant que promoteur de liaisons hydrogène. Herbst et al. ont utilisé le motif BA pour la synthèse de polyisobutènes téléchéliques fonctionnalisés<sup>78</sup>. Ces polymères présentent une structure avec des agrégats dynamiques de BA. La présence de ces agrégats permet, comme le montrent les photos en Figure 38, la bonne tenue mécanique du matériau (pas de fluage après 48h) ainsi que la capacité de se reformer totalement après 48h à température ambiante.

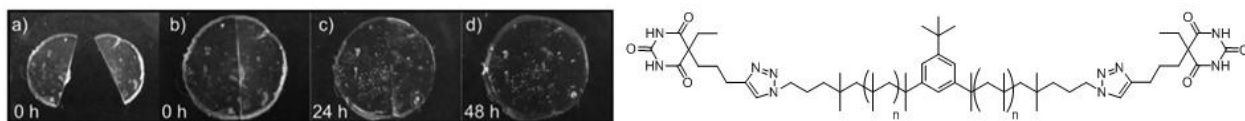


Figure 38: Auto-cicatrisation de polyisobutènes fonctionnalisés par deux motifs acide barbiturique après coupure (a) et remise en contact (b) puis après 24h (c) et 48h (d)<sup>78</sup>.

D'autre part, on peut aussi considérer d'autres dérivés carbonylés comme les amides, les uréthanes, les urées ou des mélanges de ces composés comme donneur/accepteur de liaisons hydrogène. Par exemple, Chen et al. ont développé un polymère en brosse avec un cœur polystyrène et des chaînes latérales polyacrylamide<sup>79</sup>. La présence des fonctions amide en bout de chaîne ainsi que la nanostructure créée permettent de rendre ces polymères auto-réparables (Figure 39). Les propriétés mécaniques et l'efficacité de la cicatrisation sont contrôlées notamment par la proportion des chaînes polyacrylamide. Ces polymères présentent un module de Young de 17 MPa et une recouvrance d'élongation à rupture de 51 et 90% après 1h et 24h respectivement à température ambiante. Ce résultat est très intéressant car les modules de Young atteints dans cette étude sont très élevés pour des polymères auto-cicatrisants de façon autonome à température ambiante.

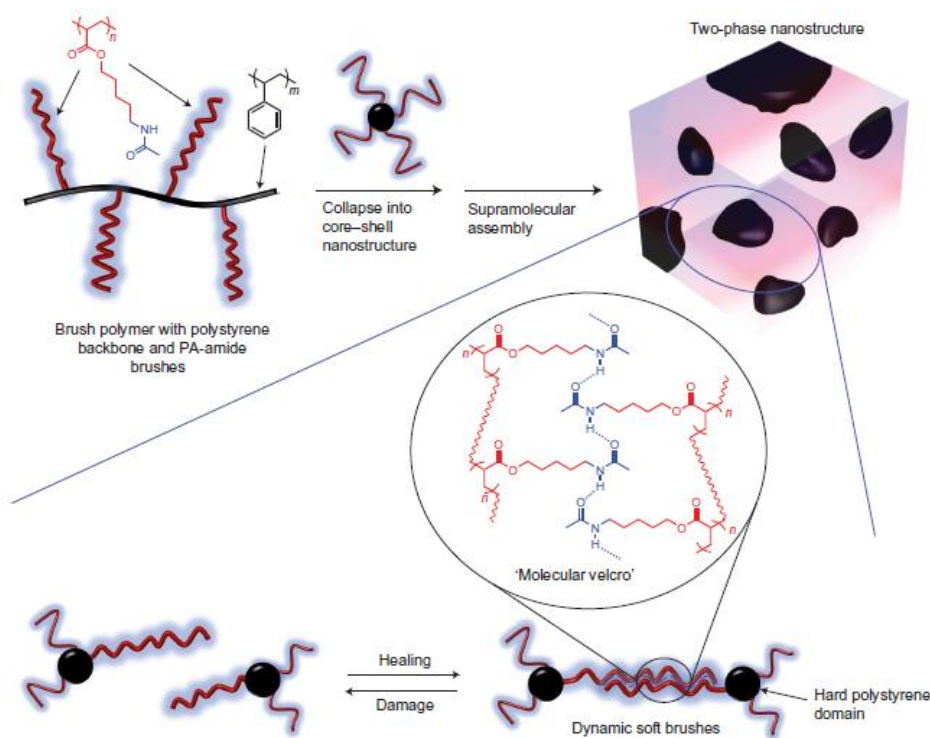


Figure 39: Polymère en brosse avec un squelette polystyrène et des chaînes latérales polyacrylate amide. Ces polymères présentent des propriétés d'autoréparation grâce aux liaisons H formées entre motifs amide<sup>79</sup>.

Le cas des polyuréthanes ou polyurées cicatrisants est plus complexe. La micro-séparation de phase renforcée par les interactions plus fortes entre uréthane/urée réduit généralement fortement la dynamique des chaînes, inhibant ainsi la cicatrization de ces matériaux. Certains groupes, ont tout de même réussi à surmonter cette limitation via la synthèse de polyuréthanes à base de polyéther polyol et de toluène diisocyanate (TDI) avec un faible taux d'extension de chaîne par le butanediol (BDO)<sup>80</sup>. La courbe contrainte-déplacement présentée en Figure 40 montre qu'après cicatrization pendant 1 semaine à température ambiante, le matériau coupé a retrouvé 82% de sa contrainte à rupture.

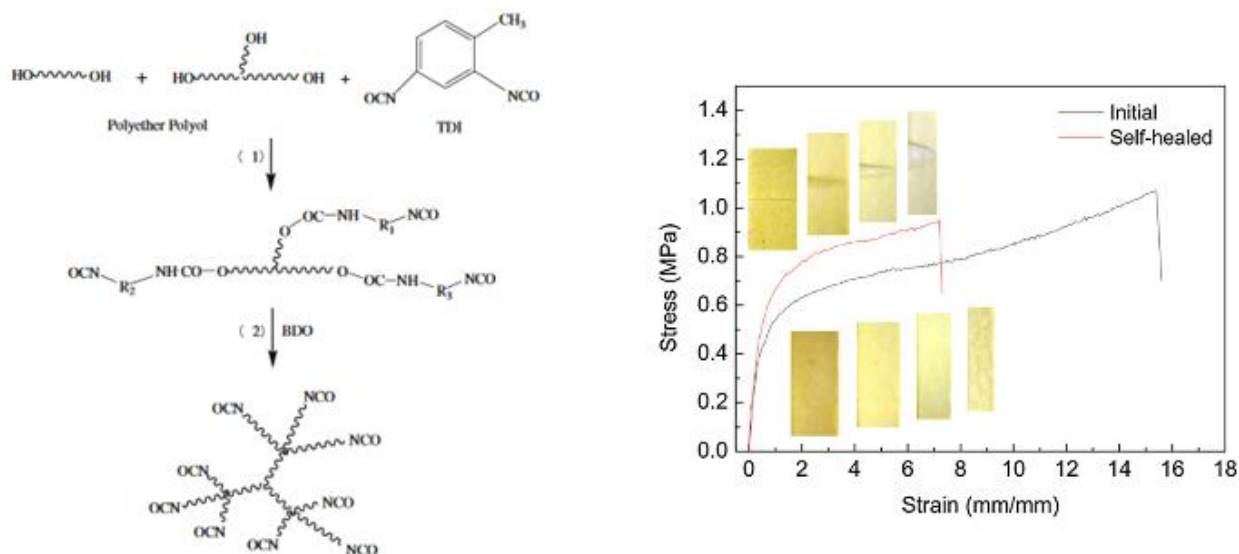


Figure 40: Synthèse de polyuréthanes et tests de traction après 1 semaine de cicatrization à température ambiante<sup>80</sup>.

Afin d'obtenir des polyuréthanes cicatrisables possédant de bonnes propriétés mécaniques, une autre voie a été explorée. D'autres motifs capables d'interagir par liaisons hydrogène ont été ajoutés lors de la synthèse de ces matériaux. Ainsi des polycarbonates<sup>81</sup> en tant que phase souple permettent une récupération d'environ 50% de contrainte à rupture après 24h à 58°C. L'ajout de groupements sulphonate rendent également possible la cicatrization après 18h à 100°C<sup>82</sup>. Plus récemment, Zhu et al. ont synthétisé un polyuréthane à base de polyéthylène glycol et d'acide diméthylolpropionique (DMPA)<sup>83</sup>. La présence de cet acide carboxylique apporte des interactions secondaires conduisant à la possibilité de recouvrance de 90% de contrainte à rupture après 8h à 80°C (Figure 41).

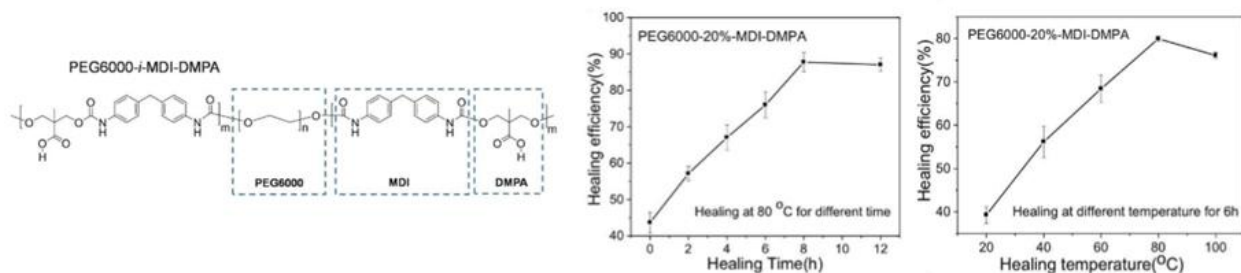


Figure 41: Evolution du pourcentage d'auto-cicatrisation de polyuréthane PEG6000-i-MDI-DMPA en fonction du temps de cicatrisation ainsi que de la température de cicatrisation<sup>83</sup>.

La présence des interactions secondaires au sein des polyuréthanes segmentés permet de rendre la séparation de phase plus irrégulière et donc plus mobile, assistant le processus de cicatrisation. Cela devient d'autant plus important lorsqu'on considère les polyurées. Les liaisons hydrogène formées par les urées étant plus fortes que celles entre uréthanes, la dynamique est d'autant plus figée. Donc dans le but d'obtenir un poly(uréthane-urée) cicatrissable, Ying et al. ont utilisé une diamine secondaire lors de la synthèse de leur matériau<sup>84</sup>. Cela aboutit à la formation d'une urée dynamique qui permet la cicatrisation et la récupération de 87% de la contrainte à rupture après 12h à 37°C.

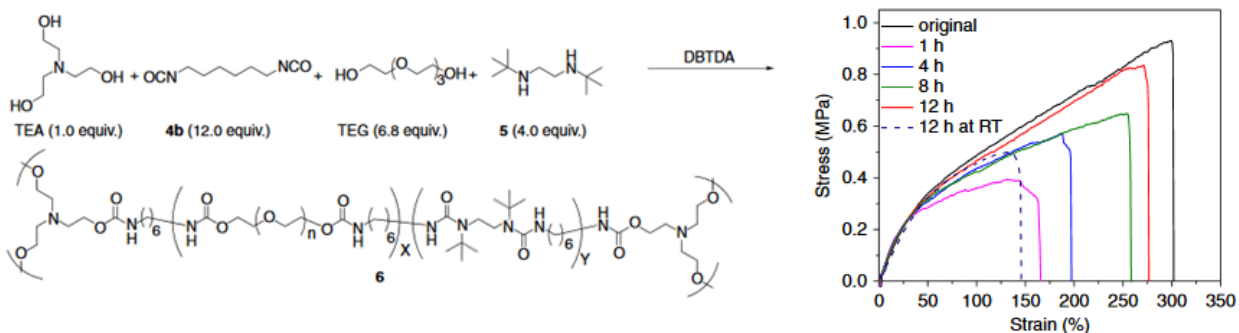


Figure 42: Poly(uréthane-urée) cicatrissable à 37°C présentant des motifs urées modifiés<sup>84</sup>.

### Ionomères

L'autocicatrisation des ionomères repose sur la formation de clusters ioniques dynamiques. Ces agrégats forment des nœuds de réticulation physique apportant de la rigidité au matériau. Les ionomères les plus souvent étudiés, présentant des propriétés cicatrisantes après impact balistique, sont les poly(éthylène-co-acide méthacrylique) (EMAA) partiellement neutralisés<sup>85,86</sup>. Kalista et al. ont d'ailleurs décrit le diagramme de phase de l'EMAA en fonction de la température et du pourcentage de neutralisation (Figure 43). Il est alors possible de voir que le pourcentage ionique ainsi que la température ont une importance sur le processus de cicatrisation. A trop faible température, la dynamique globale du système est trop faible pour permettre la cicatrisation. De même à trop fort taux de neutralisation, les agrégats ioniques

deviennent de plus en plus nombreux et de moins en moins dynamiques, inhibant également la cicatrisation.

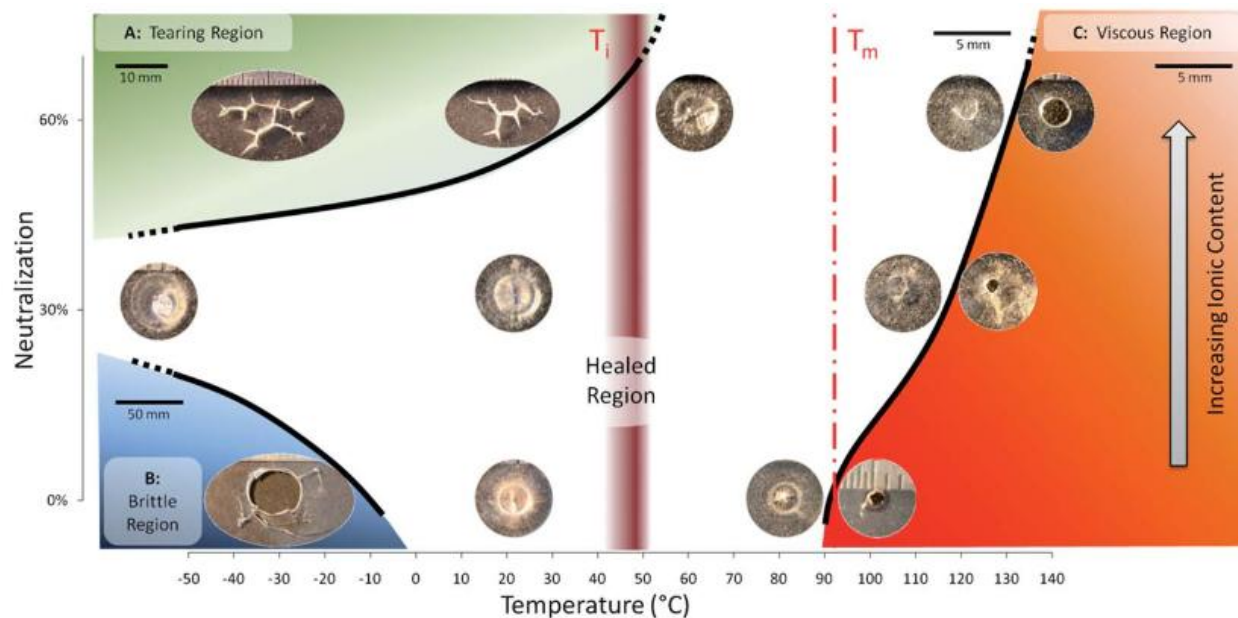


Figure 43: Diagramme de phase présentant les différents comportements de l'EMAA en fonction de la température et du pourcentage de neutralisation<sup>86</sup>.

Varley et al. ont également étudié les propriétés d'autoréparation de l'EMAA en ajoutant des plastifiants (Figure 44) dans la formulation de ces ionomères<sup>87</sup>. Cet ajout a permis de confirmer l'importance du cluster ionique dans le processus de cicatrisation. Lorsqu'un acide est utilisé, la dynamique des agrégats, et donc la cicatrisation, est grandement augmentée alors que lorsqu'un acide neutralisé est ajouté, l'effet inverse est observé.

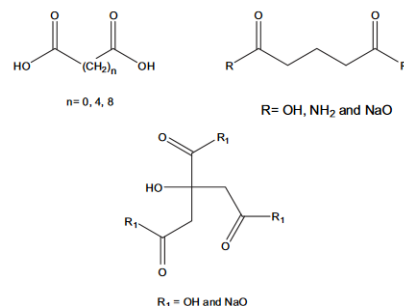


Figure 44: Plastifiants utilisés par Varley et al. pour la synthèse d'ionomères cicatrisants<sup>87</sup>.

Les propriétés des ionomères de poly(acrylate de butyle-co-acide acrylique) ont également été étudiés par van der Zwaag et ses collègues<sup>40,36</sup>. Ils ont étudié l'effet du taux de neutralisation, de différents contre-cations, et de la température sur l'efficacité de la cicatrisation de ces polymères en mesurant la profondeur d'une rayure. Finalement, dans le cas de l'ionomère avec un pourcentage ionique de 6% et du cobalt en tant que contre-ion, la cicatrisation totale est observée après 11 minutes à 100°C.

## Interactions $\pi$

Comme dans le cas des autres liaisons supramoléculaires, les interactions  $\pi$ - $\pi$  vont induire une certaine conformation au matériau lui conférant une certaine rigidité. Mais cette interaction étant faible, la structure mobile alors créée permet potentiellement la cicatrification du matériau après endommagement. En se basant sur les travaux de Greenland et al.<sup>88</sup> sur l'interaction entre le groupement pyrèneyle ( $\pi$  donneur) et le motif naphthalène diimide ( $\pi$  accepteur), Burratini et al. ont développé des polyimides cicatrissables<sup>89</sup>. Le mélange d'un naphthalène polyimide et d'un polyamide fonctionnalisé par un motif pyrèneyle présente une structure repliée due aux interactions  $\pi$  (Figure 45). Les études rhéologiques ont montré que le mélange possède un module de traction de 1MPa à 30°C. Mais, cette structure reste tout de même suffisamment mobile pour permettre la cicatrification totale en 5min à 50°C.

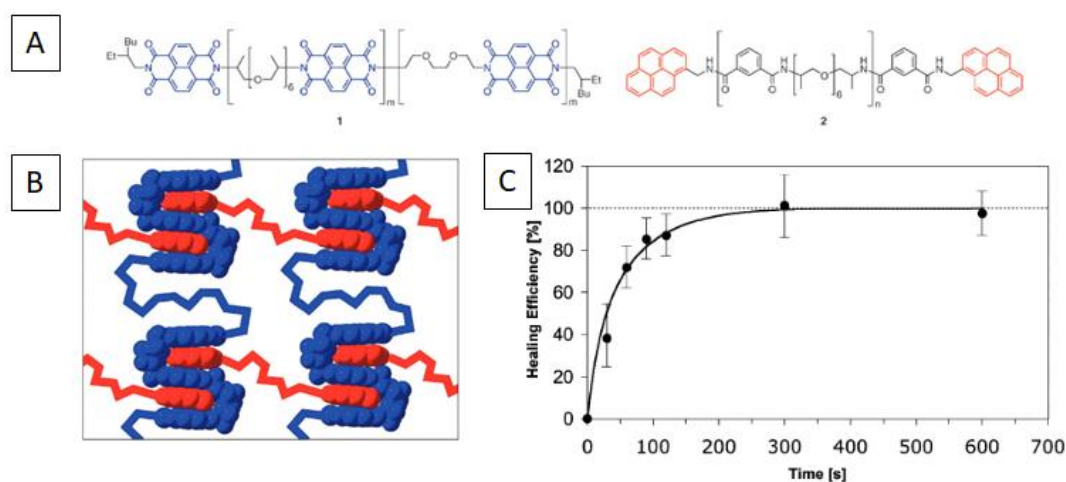


Figure 45: Structure chimique des naphthalènes polyimide et des polyamides terminés par des motifs pyrèneyle (A) formant une structure repliée due aux interactions  $\pi$  (B) et possédant de bonnes propriétés cicatrisantes à 50°C mesurées par recouvrance de contrainte à la rupture (C)<sup>89</sup>.

Par la suite, cette même équipe a utilisé un polyuréthane possédant un groupement pyrèneyle afin de renforcer les propriétés mécaniques<sup>90</sup>. Le mélange avec le naphthalène polyimide présente un module de 510MPa mais cette fois, la cicatrification totale n'est possible qu'à 100°C après 240min.

Plus récemment, des polymères cicatrisants basés sur le mélange de polyimides naphthalène et de polyéthylènes glycol fonctionnalisés ont été développés. Que ce soit avec un motif pyrèneyle (Figure 46.A) ou par un motif pérylène (Figure 46.B), ces mélanges peuvent être totalement cicatrisés à 200°C et 125°C respectivement.





Figure 46: Structure chimique des polyéthylènes glycol fonctionnalisés par des motifs pyrène (A)<sup>91</sup> et pérylène (B)<sup>92</sup>.

### Interactions métal/ligand

La dernière interaction supramoléculaire développée ici est la coordination métal/ligand. Dans le cas des polymères supramoléculaires basés sur ce type de liaisons, le processus de cicatrisation va être modulé par l'affinité entre ligand et métal. En effet, deux mécanismes peuvent expliquer la réparation de ces matériaux, soit un échange de ligand, soit la formation d'un cluster ionique réversible. Or, les simulations de ces deux mécanismes ainsi que des données de spectroscopie Raman permettent de supposer qu'à une température inférieure à 100°C la dynamique des clusters ioniques n'est pas suffisante pour permettre la cicatrisation<sup>93</sup>. La stabilité et la dynamique du complexe domine alors la rigidité ainsi que la cicatrisation de ces matériaux. Le choix du métal ainsi que du ligand est donc primordial. Bode et al. ont montré que la nature du contre-ion va également piloter la cicatrisation<sup>94</sup>. L'autoréparation des polyméthacrylates présentée en Figure 47, dépend grandement du sel de cadmium utilisé. L'autoréparation n'est pas possible dans le cas des halogénures de cadmium, alors qu'en présence d'acétate de cadmium à 100°C, les rayures disparaissent au bout de quelques minutes. L'acétate étant un ligand de pontage pour le cadmium, l'interaction cadmium/pyridine est donc réduite ce qui permet suffisamment de dynamique à 100°C pour observer la cicatrisation du matériau.

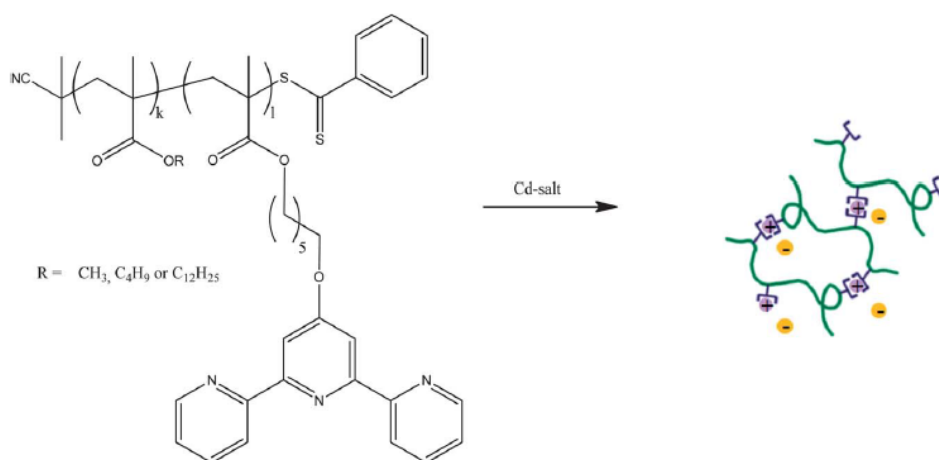


Figure 47: Schéma du réseau supramoléculaire créé par le complexe bis(terpyridine)/cadmium<sup>94</sup>.

De plus, les travaux de van der Zwaag et ses collègues, ont montré que les polymères supramoléculaires basés sur le complexe métal/terpyridine présentent, comme les ionomères, une corrélation entre le temps de vie de l'interaction et la cicatrisation<sup>95,96,39</sup>.

Par ailleurs, en s'inspirant des filaments byssox produits par les moules, de nombreux groupes se sont servis de l'interaction métal/histidine. Ces filaments possèdent de bonnes propriétés cicatrisantes, notamment grâce à leur structure comprenant des protéines riches en histidine pouvant être réticulées par des cations  $Zn^{2+97}$ . Cela a donc aboutit à la synthèse de polymères possédant des motifs histidine cicatrisables via l'ajout de sels de zinc comme résumé dans le Tableau 1.

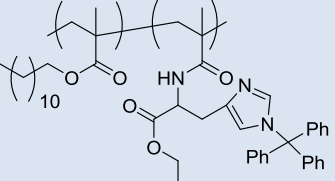
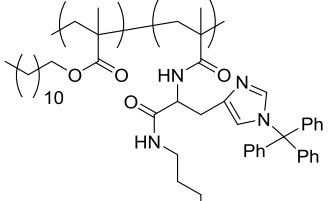
Polymère histidine	Sel de zinc	Conditions de cicatrisation	Ref.
	$Zn(NO_3)_2$	$40^\circ C / 20min$	98
	$Zn(OAc)_2$	$50^\circ C / 17h$	99

Tableau 1: Propriétés réparatrices de polymères portant des motifs histidine.

L'interaction métal/ligand a également été utilisée lors de la synthèse de polymères supramoléculaires multi-blocs. Par exemple Mozhdehi et al. ont utilisé des polymères multiphasiques polystyrène/polyacrylate de butyle fonctionnalisé par des groupements imidazole<sup>100</sup>. Ce motif, pouvant être complexé par les cations  $Zn^{2+}$ , permet une réticulation dynamique conduisant alors à la cicatrisation du matériau. De plus, le motif se situant dans la phase souple, la cicatrisation peut se dérouler à température ambiante, avec une récupération totale de la contrainte à rupture après 3h (Figure 48).

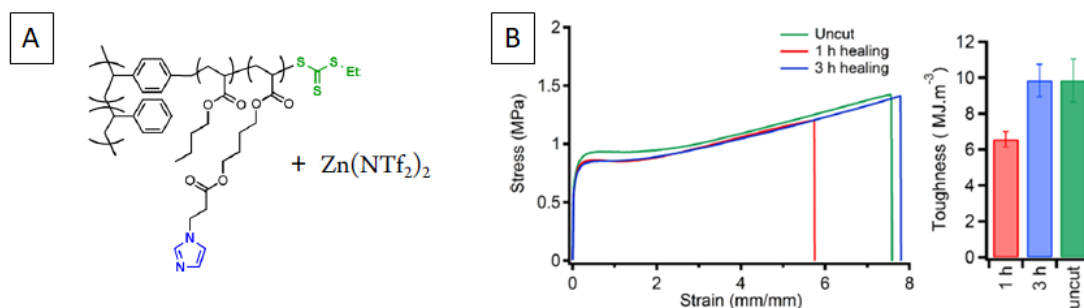


Figure 48: Polymère multiphase présentant des fonctions imidazole permettant la réticulation via complexation par les sels de zinc (A). Courbes de tractions des métallo-polymères avant et après endommagement (B)<sup>100</sup>.

## Réseau double

L'obtention d'un polymère supramoléculaire présentant à la fois un caractère rigide et cicatrisant est relativement contradictoire. La rigidité peut être apportée par la ségrégation des stickers supramoléculaires ou par leur greffage sur des polymères multiphasiques. Néanmoins il existe une autre voie permettant d'obtenir un bon compromis entre rigidité et dynamique, il s'agit de la formation d'un réseau double. La présence d'un réseau réticulé chimiquement apporte la tenue mécanique, et l'ajout de liaisons supramoléculaires peut permettre la cicatrisation. Comme par exemple l'utilisation de réticulation covalente via des réactions de type « click » ainsi que l'agrégation des motifs thymine (Figure 49)<sup>101</sup>. Les matériaux obtenus sont cicatrisables au bout de 70h à température ambiante.

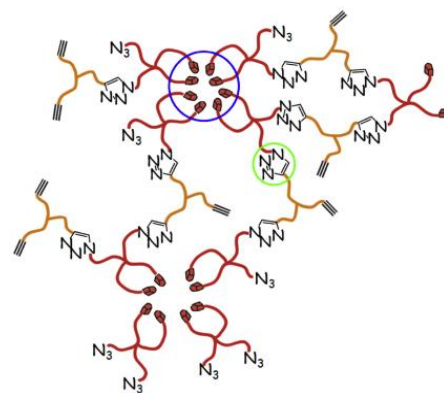


Figure 49: Schéma du réseau double composé d'un réseau faiblement réticulé (cercle vert) renforcé par l'agrégation des motifs thymine (cercle bleu)<sup>101</sup>.

Au final, plusieurs mécanismes permettent la cicatrisation de polymères. Soit de manière extrinsèque via la rupture de capsules/fibres nécessitant le plus souvent la présence d'un catalyseur et dont le nombre de réparation est limité dans le temps. Ou alors de manière intrinsèque par la présence de liaisons covalentes dynamiques ou d'interactions supramoléculaires. Dans le premier cas, généralement la cicatrisation est assistée par la présence d'un stimulus externe (température, UV, changement de pH...) ou en présence de catalyseur. En ce qui concerne les polymères supramoléculaires, la cicatrisation peut être autonome car reposant sur des interactions faibles, mais les matériaux obtenus sont souvent peu rigides. Plusieurs paramètres influencent la cinétique de cicatrisation comme la force des interactions supramoléculaires, la dynamique des chaînes de polymères, la séparation de phase ainsi que les propriétés de surface. Le problème étant que le plus souvent avec ces paramètres il est difficile d'améliorer à la fois la cinétique d'autoréparation et la rigidité du matériau. Il faut donc trouver un compromis permettant d'obtenir un matériau suffisamment rigide tout en laissant assez de dynamique au sein du matériau afin de favoriser sa cicatrisation. Le dernier paramètre expérimental prédominant le phénomène de cicatrisation est le temps d'attente avant cicatrisation ainsi que le temps de mise en contact des surfaces endommagées qui vont soit inhiber ou augmenter l'efficacité de ce processus.

### III. Silicones auto-cicatrisants

Il a été vu que l'application recherchée lors de ce projet s'appuie sur un cahier des charges assez précis, nécessitant l'utilisation de silicone. Voici donc un inventaire des différents travaux sur des matériaux silicones auto-cicatrisants.

Tout d'abord, les silicones sont grandement utilisés dans le domaine des matériaux extrinsèquement autoréparables. Le plus souvent, ils servent de liquide cicatrisant<sup>102</sup>, mais il existe également des exemples de composites comportant une phase silicone en tant que matrice<sup>103</sup>. Néanmoins, du fait des nombreux inconvénients associés à cette technique, les exemples traités ici correspondent uniquement à l'approche intrinsèque. Les caractéristiques de ces matériaux sont reportées dans le Tableau 2 ci-dessous et seront détaillées par la suite.

Mécanisme d'auto-cicatrisation	Module de Young (MPa)	Cicatrisation (%)	Conditions expérimentales	Mise en évidence	Ref.
Liaisons réversibles : Diels Alder	2,3	89	140°C (3h) et 80°C (24h)	Tests de traction	104
Liaisons réversibles : Diels Alder	1,4	> 95	140°C (30 min) et 80°C (24h)	Tests de traction	105
Liaisons réversibles : Diels Alder	2,4	> 95	120°C (10 min)	Microscopie	106
Liaisons réversibles : Diels Alder	300	> 95	150°C (3h) et 50°C (14h)	Microscopie	107
Liaisons réversibles : Métathèse S-S	0,8	80	TA (48h) lampe au xénon	Tests de traction	108
Liaisons réversibles : Photocycloaddition	Composite silicone dans microcapsules	> 95	TA (2h) sous irradiation	Microscope et tests de corrosion	109
Liaisons réversibles : Acylhydrazone	100	75	TA (4h) cat. acide	Tests de traction	110
Liaisons réversibles : Acylhydrazone	1,5	85 / > 95	TA (48h) cat. acide/ 120°C (2h)	Tests de traction	111
Liaisons réversibles : Boroxine	180	95	70°C (5h) en présence d'eau	Tests de traction	112
Liaisons réversibles : Boroxine	0,3		140°C (1 à 4h)	Rhéologie	113
Liaisons réversibles : Boroxine	1,3	64	TA (96h) en présence d'eau	Tests de traction	114
Liaisons réversibles : Imine	0,06	> 95	TA (1h) en présence d'eau	Tests de traction et de conductivité et anticorrosion	115
Liaisons réversibles : Uréthane vinylique	0,14	> 95	90°C (3h)	Tests de compression	116
Liaisons réversibles : Si-O-B	Composite silicone/céramique	> 90	TA (17h)	DCB	117
Liaisons réversibles : Si-O-B	Composite silicone/nanotube carbone	> 95	TA (4h)	Tests de traction et de conductivité	118
Liaisons réversibles : Si-O-B	Composite silicone/graphène	> 95	TA (24h)	Tests de traction et de conductivité	119
Liaisons réversibles : Si-O-Si	0,4	87	90°C (24h)	Tests de fracture	121

Liaisons réversibles : Si-O-Si	0,01-0,02 (G')	> 95	TA (15s)	Tests de poinçonnage	122
Liaisons supramoléculaires : Interactions $\pi$		> 95	115°C (20min)	Microscopie	123
Liaisons supramoléculaires : Ionomères	0,5	50%	120°C (12h) 80% d'humidité	Tests de traction	124
Liaisons supramoléculaires : Ionomères	5,0	81%	TA (1min) en présence de solvant	Tests de traction	125
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	0,035	91	TA (24h)	Tests de traction	126
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	0,25 ( $\sigma_{\max}$ )	> 95	30°C (10h)	Tests de traction	127
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	1,1	76	TA (48h)	Tests de traction	128
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	0,6	> 95	TA (24h)	Tests de traction	129
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	0,07	95	TA (30min)	Rhéologie et tests de traction	130
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	0,5	94	60°C (20h)	Tests de traction	131
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	0,5	66	-20°C (72h)	Tests de traction	132
Liaisons supramoléculaires : Complexe métallique	0,2	> 95	TA (12h)	Tests de traction	133
Liaisons supramoléculaires : Liaisons H	0,05	> 95	70°C (1h)	Tests de traction	134
Liaisons supramoléculaires : Liaisons H		> 95	TA (1-2h)	Suivi visuel	136
Liaisons supramoléculaires : Liaisons H	0,2	88	TA (72h)	Tests de traction	137
Liaisons supramoléculaires : Liaisons H	0,3	25	TA (24h)	Tests de traction	138
Liaisons supramoléculaires : Liaisons H	1,0	80	TA (24h)	Tests de traction	139
Liaisons supramoléculaires : Liaisons H	0,04	> 95	TA (2h)	Tests de traction et de perméabilité	140
Liaisons supramoléculaires : Liaisons H	0,2	60	80°C (24h)	Tests de traction	141

Tableau 2: Silicones auto-cicatrisants.

## A. Liaisons covalentes réversibles

### 1. Cicatrisation par réaction de Diels-Alder

Le processus de cicatrisation repose souvent sur des liaisons réversibles, il en va de même pour les silicones auto-réparables. Tout d'abord, la réaction de Diels-Alder a été introduite dans la composition de matériaux silicones permettant ainsi de s'approcher du comportement d'un élastomère réticulé tout en gardant un caractère recyclable. Pour ce faire, le motif maléimide peut être greffé en chaîne latérale d'un PDMS, qui peut être réticulé en présence de bisfurane<sup>104</sup>. Le réseau ainsi formé présente une bonne résistance à la traction ( $E=2,3\text{MPa}$ ) mais également

comme présenté en Figure 50, de bonnes propriétés cicatrisantes après traitements thermiques à 140°C pendant 3h puis 24h à 80°C.

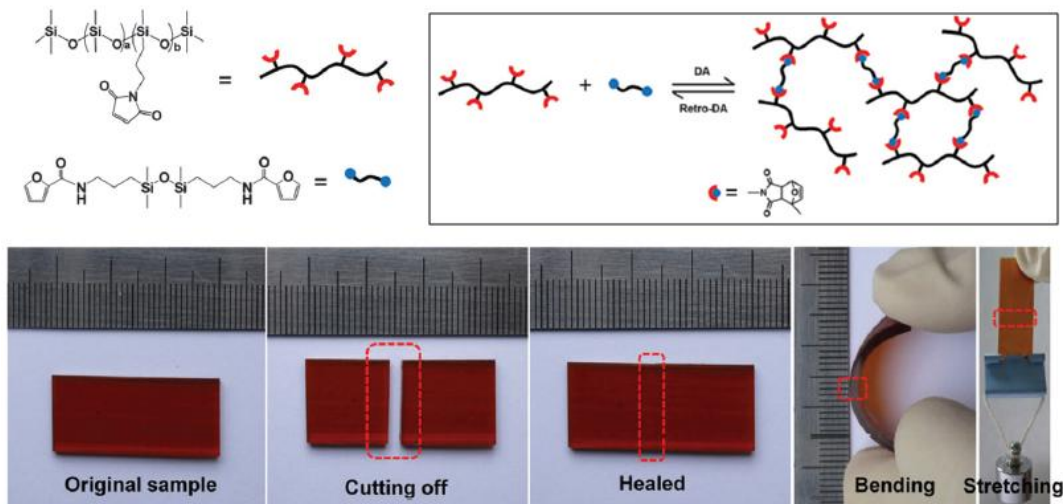


Figure 50: Schéma de la réaction de Diels-Alder permettant le réticulation réversible des chaînes de PDMS<sup>104</sup>.

Les propriétés cicatrisantes ont également pu être apportées à des polymères segmentés poly(silicone-uréthane) via réaction de Diels-Alder. Zhao et al.<sup>105</sup> ont par exemple synthétisé un polyuréthane segmenté faiblement réticulable par polycondensation de 1,4-cyclohexanediméthanol, d'un silicone diisocyanate, d'une faible quantité de triisocyanate, et de hydroxyméthyl)-10-oxatricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]dec-8-ène-3,5-dione-2-aminoéthanol (DA diol). Ce dernier réactif contient le motif réversible, qui une fois introduit dans la chaîne principale du polyuréthane peut se dissocier après traitement thermique. Ce matériau récupère entièrement ses propriétés mécaniques après endommagement, au bout de 30min à 140°C et 24h à 80°C. Plus récemment, Kim et al.<sup>106</sup> ont également remarqué la cicatrisation très rapide d'un poly(silicone-uréthane) segmenté. Ce polymère est obtenu par polycondensation d'un silicone diol, de différents diols comportant des motifs furanes, et d'isophorone diisocyanate (IPDI). L'ajout de 1,1'-(méthylènedi-4,1-phénylène)bismaléimide (BMI) permet la réticulation des chaînes de polyuréthanes. Le matériau résultant présente un module de Young de 2,4MPa. La réticulation étant thermiquement activée, la réparation de ces matériaux est possible après 10 minutes à 120°C.

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques atteignables avec ces silicones cicatrisables, la réaction de Diels-Alder a été adaptée sur des copolymères de type A-B-A<sup>107</sup>. Par polymérisation du furfuryl méthacrylate (FMA) par un macro agent RAFT obtenu à partir d'un PDMS diol, le copolymère triblocs PFMA-b-PDMS-b-PFMA est obtenu. Ce polymère en présence de BMI présente un module de 0,3GPa et est cicatrisable en 14h à 50°C. Toutefois, le module très élevé atteint dans cette étude est en grande partie due aux blocs PFMA.

La réaction de Diels-Alder est donc très avantageuse dans le domaine des silicones cicatrissables, car les matériaux obtenus peuvent atteindre des modules élevés. En revanche, dans tous les cas cités précédemment un stimulus thermique est nécessaire pour activer la cicatrisation. L'inhibition de cette réaction à température ambiante est donc un frein à son utilisation pour notre projet.

## 2. Cicatrisation stimulée par irradiation UV

La cicatrisation stimulée par irradiation a également été envisagée. Certaines études<sup>108</sup> ont montrées que la cicatrisation obtenue par le mélange d'une résine de silicone (SS-MTQ), d'un silicone diol et d'un agent réticulant (Si75) est due à la métathèse de la liaison S-S. Le réseau présenté en Figure 51 peut alors être cicatrisé après irradiation sous UV pendant 48h.

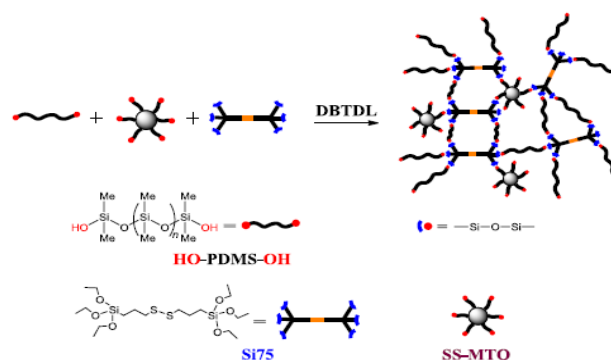


Figure 51: Résine silicone présentant des propriétés cicatrissantes via la métathèse de la liaison disulfure<sup>108</sup>.

De même, le PDMS portant le motif cinnamide (CA-PDMS) peut servir en tant qu'agent cicatrisant<sup>109</sup>. En effet, sous irradiation UV, une réaction de photo-cycloaddition peut avoir lieu. Comme présenté en Figure 52, l'addition de microcapsule de CA-PDMS dans la formulation d'une peinture permet d'apporter des propriétés réparatrices à cette dernière. L'utilisation de ce composite comme peinture anticorrosive a donc comme avantage de conserver ses propriétés même après rayures ou endommagement.

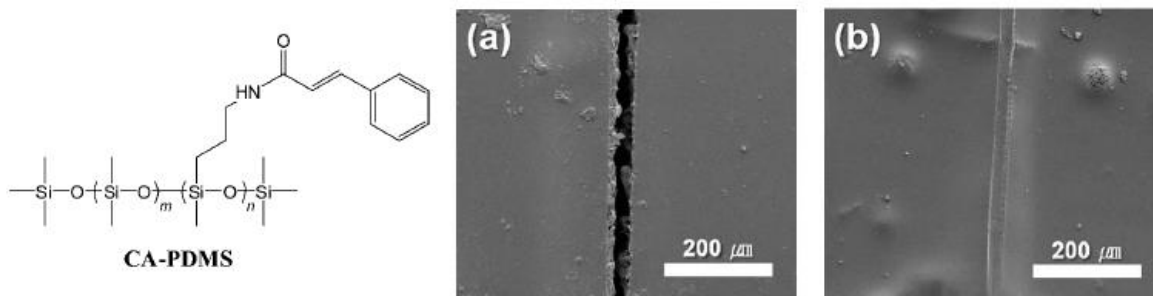


Figure 52: Image MEB de l'entaille avant (a) et après cicatrisation (b) par photo-cycloaddition de CA-PDMS<sup>109</sup>.

Pour les matériaux présentés ci-dessus, le processus de cicatrisation doit être activé par irradiation UV pendant plusieurs heures. Le but de cette étude est d'obtenir un silicone auto-cicatrisant sans stimulus externe, cette voie n'a donc pas été poursuivie.

### 3. Cicatrisation stimulée par un changement de pH

Parmi les liaisons réversibles permettant la cicatrisation, il a été vu que le motif acylhydrazone évoluait avec le pH. Voilà pourquoi les équipes de Lehn ont utilisé ce motif afin de lier des segments silicones<sup>110</sup>. En fonction du pH ou de la température, ces liens se rompent permettant de remettre en forme le matériau. La cicatrisation sous catalyse acide de ces matériaux peut avoir lieu comme le prouvent les photographies de la Figure 53.

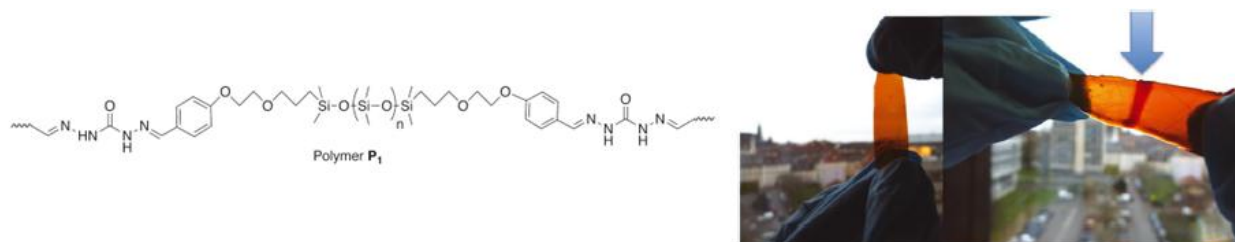


Figure 53: Photographies d'un silicone possédant des liens acylhydrazone (P1) après cicatrisation<sup>110</sup>.

Grace à cette équilibre dépendant du pH, Zhang et al.<sup>111</sup> ont obtenu la cicatrisation de PDMS fonctionnalisé tetra-acylhydrazine par l'ajout de terephthalaldéhyde. Deux voies de cicatrisation de ce réseau ont été étudiées: que ce soit par catalyse acide ou par traitement thermique, les deux aboutissent à la récupération d'une grande partie des propriétés mécaniques initiales. Pour notre projet, l'utilisation d'acide n'est pas souhaitée, la cicatrisation par ajout de liens acylhydrazone n'est donc pas envisagée.

### 4. Cicatrisation catalysée en présence d'eau

Des silicones auto-cicatrisants ont également été mis en place grâce à la liaison boroxine. La réticulation de chaînes de PDMS<sup>112,113</sup> ou la formation d'un réseau double<sup>114</sup> avec des nœuds de réticulation réversibles permet la cicatrisation de matériaux possédant des bonnes propriétés mécaniques. La liaison boroxine se rompt lors de l'endommagement du matériau, puis la cicatrisation a lieu via une étape de déshydratation (Figure 54). Bien que présentant des modules relativement élevés, l'équilibre permettant la cicatrisation nécessite la présence d'eau, ce qui est rédhibitoire pour le matériau visé dans notre étude.



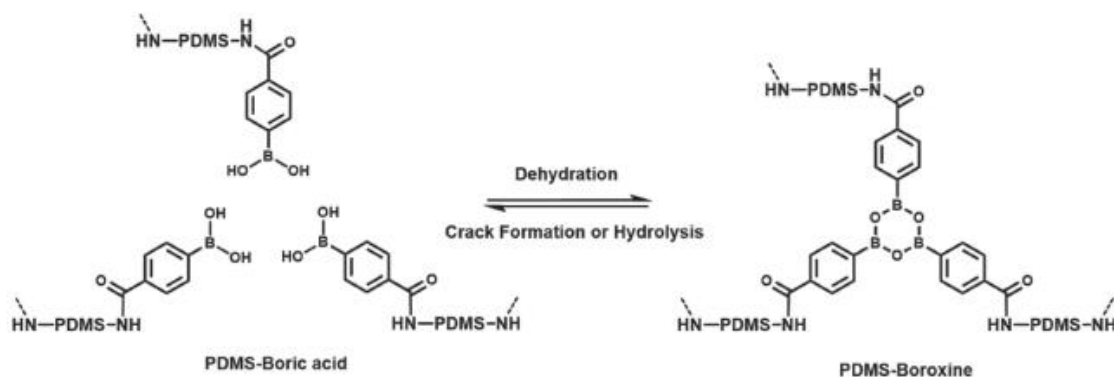


Figure 54: Equilibre entre acide borique et groupement boroxine<sup>112</sup>.

Sur le même principe, la liaison imine a été utilisée comme point de réticulation réversible (Figure 55)<sup>115</sup>. Le matériau formé présente l'avantage de pouvoir être cicatrisé sur une large gamme de températures allant jusqu'à -20°C (24h). En revanche ce matériau a un module de Young faible, environ 60kPa et comme dans le cas de la liaison boroxine, l'eau est nécessaire pour initier le processus de cicatrisation

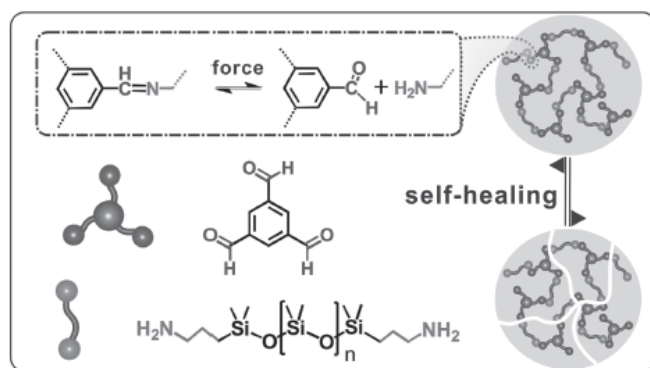


Figure 55: Réticulation dynamique par l'équilibre de formation de la liaison imine<sup>115</sup>.

### 5. Cicatrisation par réaction d'échange.

Récemment, la cicatrisation et le recyclage de dérivés siliconés a été obtenu par réticulation dynamique à l'aide d'uréthane bis-vinyle<sup>116</sup>. A haute température, une réaction de transamination peut avoir lieu (Figure 56), ce qui permet après 3h à 90°C de retrouver les propriétés mécaniques initiales. Mais la réparation est thermiquement activée et le module est faible (de l'ordre 135kPa).

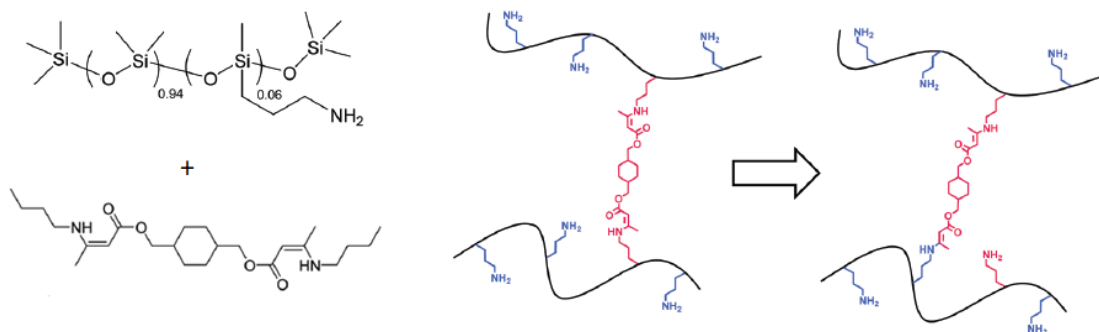


Figure 56: Cicatrisation de silicones par réticulation dynamique via la transamination d'uréthane vinylique<sup>116</sup>.

En s'appuyant sur la liaison covalente de coordination Si-O-B, le polyborosiloxane (PBS) est un polymère siliconé présentant de bonnes propriétés réparatrices. Cette liaison covalente réversible permet alors une réticulation dynamique du PBS<sup>63</sup>. Cependant, les propriétés mécaniques du PBS restent très faibles. Le plus souvent, ce polymère est utilisé dans des composites afin d'amener des propriétés cicatrisantes<sup>117,118,119</sup>.

Les silicones auto-cicatrisants peuvent également être obtenus par un mécanisme de polymérisation vivante. En s'inspirant d'une découverte réalisée en 1954<sup>120</sup>, Zheng et al.<sup>121</sup> ont utilisé le principe "d'échange de chaîne" dans les réseaux silicones. La réticulation chimique des chaînes siliconées présentées en Figure 57.a, peut en effet sous catalyse basique devenir dynamique suivant un processus d'échange de chaînes (Figure 57.b), conduisant à des matériaux cicatrisants à 90°C. Depuis, en retravaillant les conditions de synthèse, la cicatrisation a même pu être obtenue à température ambiante<sup>122</sup>. Toutefois, la diminution de la température de cicatrisation s'est accompagnée d'une baisse notable des propriétés mécaniques du matériau.

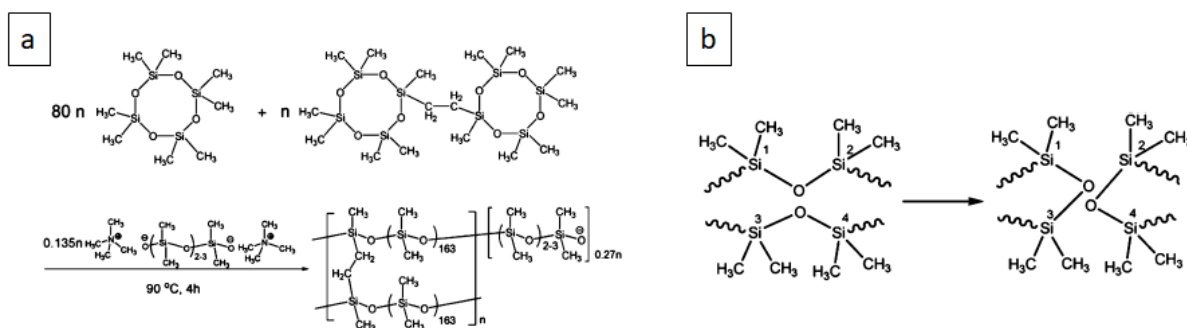


Figure 57: Schéma réactionnel de synthèse de réseau silicones (a). Principe d'échange de chaînes de silicones (b)<sup>121</sup>.

## B. Liaisons supramoléculaires

La majorité des techniques présentées jusqu'alors, permettant la cicatrization de silicones, nécessitent la présence d'un stimulus externe. Afin de contourner cette contrainte, l'étude se focalisera plus particulièrement sur la cicatrization via l'utilisation de liaisons supramoléculaires.

### 1. Interactions de type $\pi$

A ce jour, il existe peu d'exemples de silicones cicatrissables par interactions de type  $\pi$ . Cependant, il a été démontré, que le mélange entre un polyimide et un silicone difonctionnalisé pyrène, présentait des propriétés cicatrissantes<sup>123</sup>. Ce mélange, dont la structure dépend de la température (Figure 58) peut être remodelé à chaud, permettant de retrouver son intégrité après endommagement. Mais encore une fois, la cicatrization de ce type de matériau nécessite une température élevée (100°C).

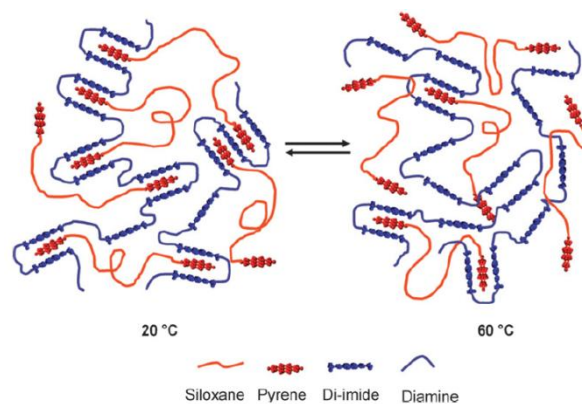


Figure 58: Equilibre thermique du mélange polyimide/silicone difonctionnalisé pyrène<sup>123</sup>.

### 2. Ionomères

Concernant les ionomères constitués de silicone, la synthèse d'un double réseau interpénétré a été réalisée<sup>124</sup>. La condensation de chaînes de silicones portant des motifs carboxylate et ammonium par agrégation de sels au sein d'un réseau de silicone réticulé chimiquement (Figure 59) semble posséder des propriétés auto-réparantes. L'efficacité d'autocicatrisation ainsi que le module de Young de ces matériaux, augmentent avec la proportion d'ionomères. Le mélange contenant 30% d'ionomères possède un module de Young de 0,5MPa et récupère environ 50% de sa contrainte à rupture après cicatrization pendant 12h. Cependant, afin d'obtenir une dynamique suffisante permettant la cicatrization une température de 120°C et un taux d'humidité de 80% sont nécessaires.

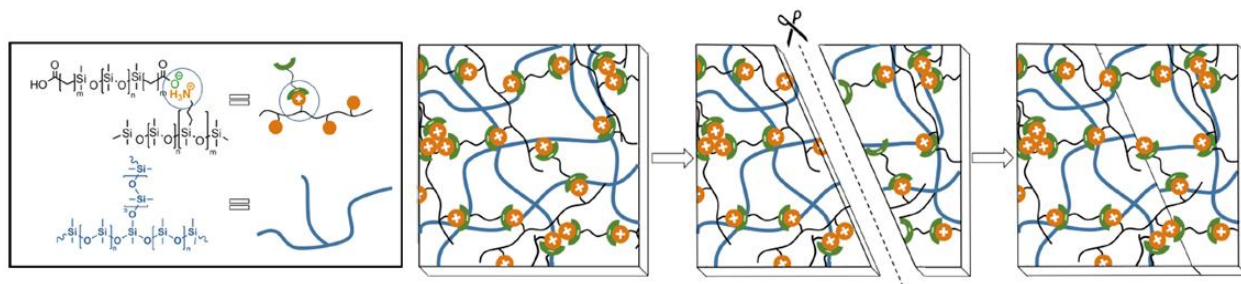


Figure 59: Schéma de l'interpénétration de deux réseaux siliconés<sup>124</sup>.

Par ailleurs, la cicatrisation de polyaminopropylméthylsiloxane a également été étudiée par ajout de diacide carboxylique<sup>125</sup>. Cet ajout crée des points de réticulation dynamique qui conduisent à un réseau réversible. Grâce à cette technique de vulcanisation par formation d'un sel, les échantillons peuvent atteindre des contraintes à la rupture de l'ordre de 7MPa (acide oxalique) et des efficacités de cicatrisation supérieures à 80%. Mais la dynamique du réseau est relativement inhibée par l'agrégation ionique, la cicatrisation n'est possible qu'en présence de solvant (mélange méthanol/chloroforme).

### 3. Interactions métal/ligand

En outre, de nombreux exemples de réseaux silicones réticulés par complexation métal/ligand et pouvant être cicatrisés ont été étudiés. Le ligand peut être greffé en chaîne latérale du silicone. Par exemple, le greffage du groupement pyridine sur une chaîne de PDMS et l'ajout de sel de cobalt permet d'obtenir un matériau de faible rigidité (module de Young de 35kPa) mais pouvant être complètement cicatrisé à température ambiante en 24h<sup>126</sup>. De même, en utilisant l'interaction entre une base de Schiff et  $\text{Cu}^{2+}$  (Figure 60), il est possible d'obtenir un silicone entièrement cicatrissable en 10h à 30°C<sup>127</sup>.

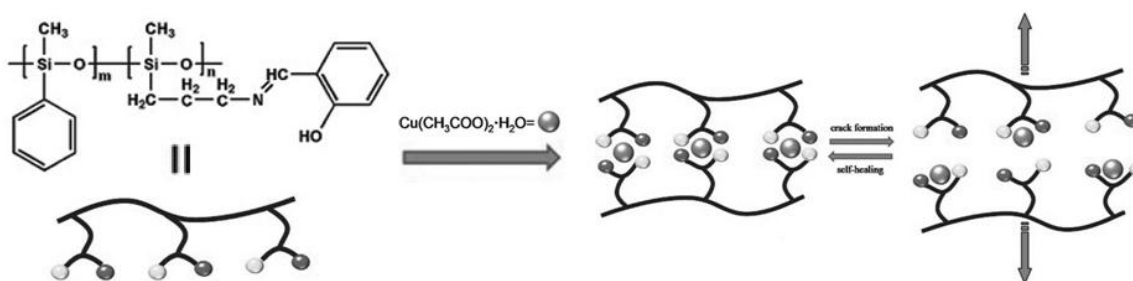


Figure 60: Auto-cicatrisation d'un silicone greffé base de Schiff par coordination métallique<sup>127</sup>.

Il est également possible d'obtenir des silicones auto-cicatrisants via des copolymères segmentés PDMS/ligand. L'incorporation de bipyridine entre les chaînes de silicones par polycondensation permet alors de créer des points de réticulation dynamiques (Tableau 3). Ces matériaux montrent des bonnes propriétés cicatrisantes à température ambiante en présence de sel de zinc<sup>128</sup> permettant même d'atteindre des modules supérieurs à 1MPa, ou par complexation par des lanthanides<sup>129</sup>. D'autres couples ligand/métal ont également été utilisés lors de la synthèse de

copolymères segmentés cicatrisants (Tableau 3) pouvant même permettre la cicatrisation à  $-20^{\circ}\text{C}$ <sup>132</sup>.

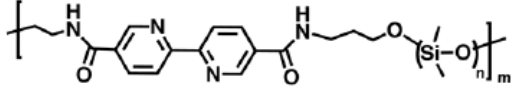
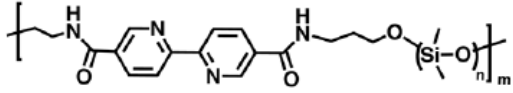
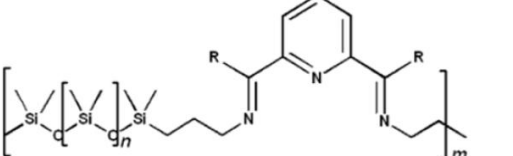
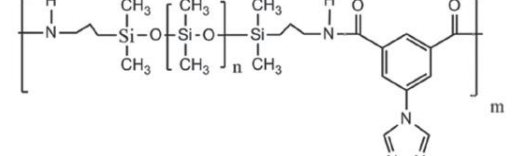
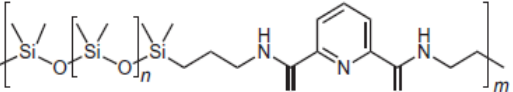
Copolymère segmenté	Cation métallique	Réf.
	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	128
	$\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Tb}^{3+}$	129
	$\text{Zn}^{2+}$	130
	$\text{Fe}^{3+}$	131
	$\text{Fe}^{3+}$	132

Tableau 3: Copolymères segmentés PDMS/ligand et les cations métalliques correspondants.

Finalement, Mei et al.<sup>133</sup> ont utilisé l'association de plusieurs liaisons faibles afin de renforcer leur matériau. En utilisant le 6-phényl-2,2'-bipyridyle en tant que ligand et des cations platine (II), le film formé semble adopter une structure particulière (Figure 61). L'empilement ainsi créé résulte de l'association des interactions  $\pi$  et Pt-Pt. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques accrues tout en gardant une dynamique suffisante pour permettre la cicatrisation à température ambiante.

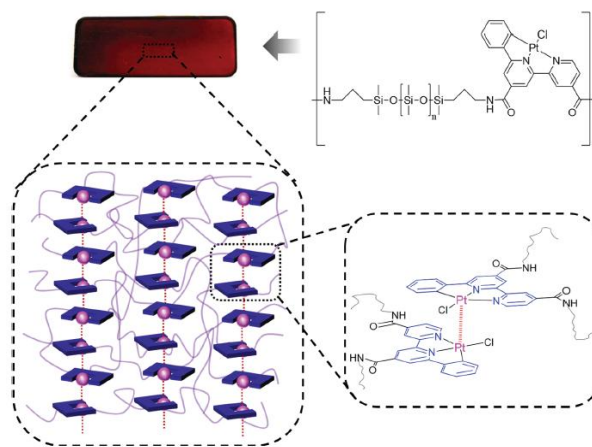


Figure 61: Représentation de l'empilement créé par interactions  $\pi$  et Pt-Pt et au sein du film de silicone<sup>133</sup>.

L'utilisation de complexes métalliques est donc une voie simple pour parvenir à des silicones auto-réparants. Cependant, bien que ces métallo-polymères présentent l'avantage d'être moins dépendants du temps d'attente avant remise en contact des surfaces endommagées, la présence de cations métalliques en forte quantité reste un frein à leur utilisation.

#### 4. Liaisons hydrogène

En dernier lieu, les liaisons hydrogène sont grandement employées pour la synthèse de silicones thermoplastiques. Il a été vu que le motif UPy a été souvent utilisé en tant que promoteur de liaisons H dans la synthèse de matériaux cicatrisants. Oglioni et al.<sup>134</sup> se sont servi de cette propriété lors de l'étude du copolymère synthétisé à partir de PDMS fonctionnalisé méthacrylate dont la structure est représentée en Figure 62. De tels matériaux peuvent récupérer presque entièrement leurs propriétés mécaniques après endommagement, mais la cicatrisation nécessite une température de 70°C et leur module de Young reste faible.

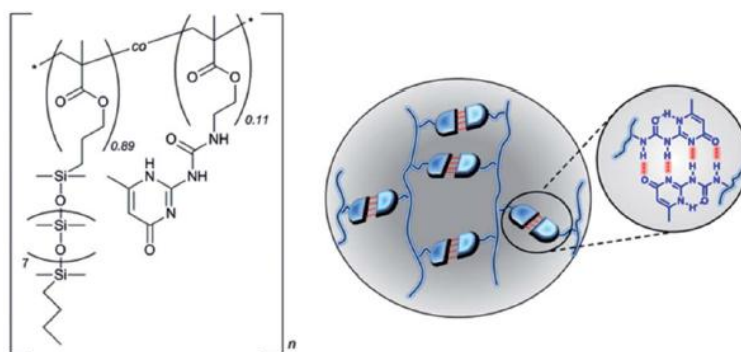


Figure 62: Copolymère PDMS fonctionnalisé méthacrylate-co-UPy méthacrylate réticulé par quadruple liaisons hydrogène du motif UPy<sup>134</sup>.

La très faible Tg du PDMS (-120°C)<sup>135</sup> reste un obstacle pour l'obtention d'élastomères rigides, et souvent la réticulation par liaisons H ne suffit pas à apporter suffisamment de rigidité. Afin d'accéder à des modules de Young plus élevés, il est nécessaire de favoriser une micro-séparation de phase ou bien d'augmenter la quantité de liaisons hydrogène formées. Dans ce but, le motif tris-urée a été introduit dans la composition d'un copolymère siliconé segmenté<sup>136</sup>. Ce motif capable de réaliser 6 liaisons hydrogène permet une réticulation plus forte des chaînes de polymère tout en laissant une dynamique suffisante pour permettre la cicatrisation à température ambiante.

De même, Cui et al. ont étudié la cicatrisation de copolymères segmentés PDMS-urée<sup>137</sup>. La polycondensation de diisocyanate et de diamino-PDMS conduit à la synthèse de silicones thermoplastiques dont la réticulation réversible est assurée par liaisons hydrogène ainsi que la séparation de phase des motifs urées (Figure 63.A). La cicatrisation du polymère uPDMS<sub>2</sub> est possible à température ambiante mais son efficacité reste limitée (environ 50% après deux semaines). Afin d'accélérer la cinétique de cicatrisation, des gouttelettes d'huile siliconée ont été piégées au sein de cette matrice supramoléculaire créant ainsi une surface lubrifiante. Lors de l'endommagement du matériau, le liquide est libéré dans la fissure permettant par la suite d'apporter suffisamment de mobilité aux chaînes macromoléculaires pour combler l'entaille formée (Figure 63.B).

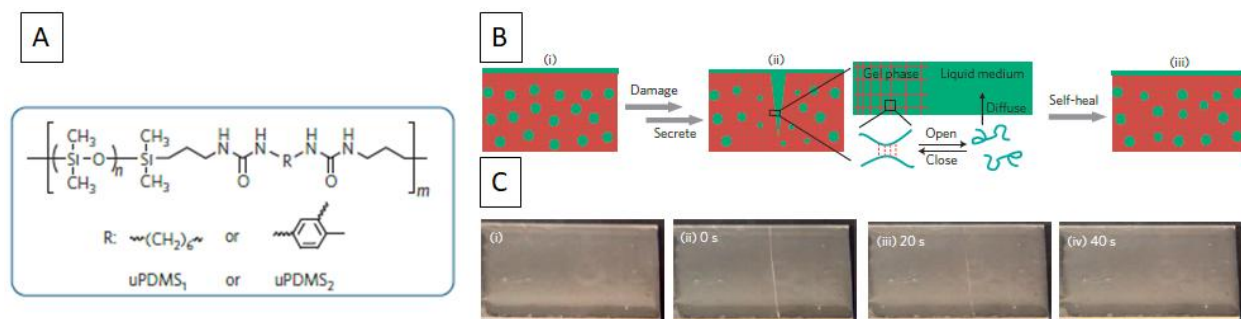


Figure 63: Structure des copolymères segmentés PDMS-urée (A). Schéma de la cicatrisation du gel supramoléculaire (B) ainsi que les photos du suivi visuel de la réparation du gel chargé à 160% en huile siliconée (C)<sup>137</sup>.

Ce nouveau matériau autolubrifiant (avec un pourcentage massique de 160% en huile siliconée par rapport au polymère) peut être réparé en quelques dizaines de secondes à température ambiante (Figure 63.C). Un autre exemple de copolymères segmentés PDMS-urée présentant des propriétés auto-réparantes a été étudié par Tazawa et al.<sup>138</sup>. En ajoutant de la L-phénylalanine lors de la synthèse du thermoplastique, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau tout en gardant la possibilité de cicatrisation à température ambiante.

La dernière voie de synthèse envisagée s'inspire des travaux de Leibler<sup>86</sup> qui furent adaptés aux silicones par Zhang et al.<sup>139</sup>. Par réaction entre des PDMS de fonctionnalités en acide carboxylique compris entre 1 et 3, et la diéthylène triamine suivie d'un traitement à l'urée (Figure 64), des élastomères supramoléculaires peuvent être produits. Tout comme le caoutchouc supramoléculaire de Leibler, ces élastomères peuvent être cicatrisés à température ambiante et possèdent une bonne résistance à la traction. Depuis, des améliorations ont été apportés à ce design, notamment en ajoutant un réseau réticulé chimiquement afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ces systèmes<sup>140,141</sup>.

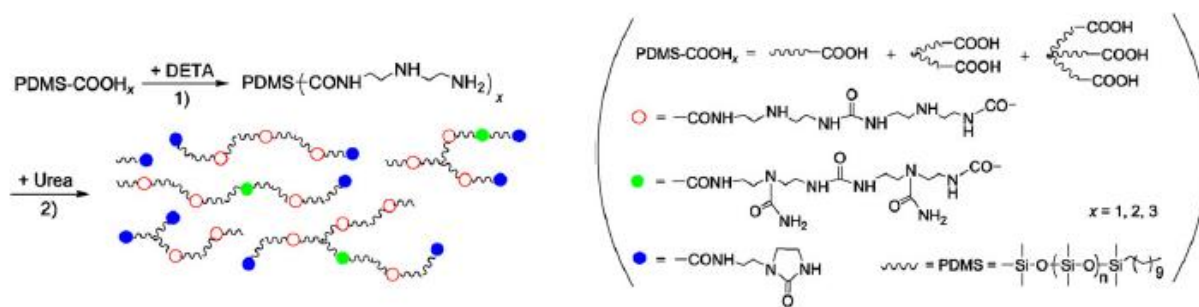


Figure 64: Schéma réactionnel d'obtention d'élastomères supramoléculaires inspirés des recherches de Leibler<sup>139</sup>.

## C. Bilan

Comme décrit précédemment et résumé dans le Tableau 2, différentes approches ont été utilisées dans l'étude de silicones auto-cicatrisants. Toutefois, un grand nombre d'entre eux repose sur une autocicatrisation assistée (cicatrisation à haute température, en présence d'UV ou de solvant) et notamment pour les matériaux avec de forts modules de Young. Les exemples de cicatrisation autonome à température ambiante, présentent des propriétés mécaniques en général plus faibles (module de Young inférieur ou égal à 1MPa). Notre objectif est donc d'augmenter cette limite, tout en gardant le caractère cicatrisable à température ambiante. Pour ce faire ce projet s'intéresse aux copolymères segmentés PDMS-urée. Ceux-ci présentent des bonnes propriétés mécaniques mais leur dynamique est bien souvent limitée ce qui conduit à de très faibles propriétés auto-cicatrisantes. Une étude de ces matériaux sera donc développée dans la prochaine partie.



#### IV. Référence

- <sup>1</sup>Zhang P.; Li Q.; *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 57, 32-63
- <sup>2</sup>White S.R.; Sottos N.R.; Geubelle P.H.; Moore J. S.; Kessler M.R.; Sriram S.R.; Brown E.N.; Viswanathan S.; *Nature* **2001**, 409, 794-797
- <sup>3</sup>Huynh T.P.; Sonar P.; Haick H.; *Adv. Mater.* **2017**, 1604973
- <sup>4</sup>Frei R.; Mc William R.; Derrick B.; Purvis A.; Tiwari A.; Di Marzo Serugendo G.; *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2013**, 69, 1033–1061
- <sup>5</sup>Van der Zwaag S.; *Self Healing Materials : an alternative approach to 20 centuries of materials science* **2007**, Delft: Springer
- <sup>6</sup>Blaiszik B.J.; Kramer S.L.B. ; Olugebefola S.C.; Moore J.S.; Sottos N.R.; White S.R.; *Annu. Rev. Mater. Res.* **2010**, 40, 179-211
- <sup>7</sup>Cho S.H.; Andersson H.M.; White S.R.; Sottos N.R.; Braun P.V.; *Adv. Mater.* **2006**, 18, 997-1000
- <sup>8</sup>Keller M.W.; White S.R.; Sottos N.R.; *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2399-2404
- <sup>9</sup>Wilson G.O.; Henderson J.W.; Caruso M.M.; Blaiszik B.J.; Mc Intire P.J.; Sottos N.R.; White S.R.; Moore J.S.; *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2010**, 48, 2698-2708
- <sup>10</sup>Yang J.; Keller M.W.; Moore J.S.; White S.R.; Sottos N.R.; *Macromolecules* **2008**, 41, 9650-9655
- <sup>11</sup>Jin H.; Mangun C.L.; Stradley D.S.; Moore J.S; Sottos N.R.; White S.R.; *Polymer* **2012**, 53, 581-587
- <sup>12</sup>Gragert M.; Schunack M.; Binder W.H.; *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 419-425
- <sup>13</sup>Van den Dungen E.T.A.; Klumperman B.; *WO2010081713* **2010**
- <sup>14</sup>White S.R.; Moore J.S.; Sottos N.R.; Krull B.P.; Santa Cruz W.A.; Gergely R.C.R.; *Science* **2014**, 344, 620-623
- <sup>15</sup>Luo X.; Ou R.; Eberly D.E.; Singhal A.; Viratyaporn W.; Mather P.T.; *ACS Appl. Matter. Interface* **2009**, 1, 612-620
- <sup>16</sup>Simic V.; Bouteiller L.; Jalabert M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13148-13154
- <sup>17</sup>Rubinstein M.; Semenov A.N.; *Macromolecules* **2001**, 34, 1058-1068
- <sup>18</sup>Stukalin E.B.; Cai L.H.; Kumar N.A.; Leibler L.; Rubinstein M.; *Macromolecules* **2013**, 46, 7525-7541
- <sup>19</sup>Leibler L.; Rubinstein M.; Colby R.H.; *Macromolecules* **1991**, 24, 4701-4707
- <sup>20</sup>Hackelbusch S.; Rossow T.; Van Assenbergh P.; Seiffert S.; *Macromolecules* **2013**, 46, 6273-6286
- <sup>21</sup>Herbst F.; Binder W.H.; *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3602-3609
- <sup>22</sup>Chen S.; Binder W.H.; *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1409-1420
- <sup>23</sup>Chen S.; Yan T.; Fischer M.; Mordvinkin A.; Sallwächter K.; Thurn-Albercht T.; Binder W.H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13016-13020
- <sup>24</sup>Sivakova S.; Bohnsack D.A.; Mackay M.E.; Suwanmala P.; Rowan S.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 18202-18211
- <sup>25</sup>Dankers P.Y.W.; Hermans T.M.; Baughman T.W.; Kamikawa Y.; KIELTYKA R.E.; Bastings M.M.C.; Janssen H.M.; Sommerdijk N.A.J.M.; Larsen A.; Van Luyn M.J.A.; Bosman A.W.; Popa E.R.; Fytas G. Meijer E.W.; *Adv. Mater.* **2012**, 24, 2703-2709
- <sup>26</sup>Colombani O.; Barioz C.; Bouteiller L.; Chanéac C.; Fompérie L.; Lortie F.; Montès H.; *Macromolecules* **2005**, 38, 1752-1759
- <sup>27</sup>Lacombe J.; Soulié-Ziakovic C.; *Polym. Chem.* **2017**, 8, 5954-5961
- <sup>28</sup>Phadke A.; Zhang C.; Arman B.; Hsu C.C.; Mashelkar R.A.; Lele A.K.; Tauber M.J.; Arya G.; Varghese S.; *PNAS* **2012**, 109, 4383-4388
- <sup>29</sup>Faghihnejad A.; Feldman K.E.; Yu J.; Tirrel M.V.; Israelachvili J.N.; Hawcker C.J.; Kramer E.J.; Zeng H.; *Adv. Funct. Matter.* **2014**, 24, 2322-2333
- <sup>30</sup>Maes F.; Montarnal D.; Cantournet S.; Tournilhac F.; Corté L.; Leibler L.; *Soft Matter* **2012**, 8, 1681-1687
- <sup>31</sup>Zedler L.; Hager M.D.; Schubert U.S.; Harrington M.J.; Schmitt M.; Popp J.; Dietzek B.; *Mater. Today* **2014**, 17, 57-69

- <sup>32</sup>Chen X.; Dam M.A.; Ono K.; Mal A.; Shen H.; Nutt S.R.; Sheran K.; Wudl F.; *Science* **2002**, 295, 1698-1702
- <sup>33</sup>Yan T.; Schröter K.; Herbst F.; Binder W.H.; Thurn-Albrecht T.; *Macromolecules* **2014**, 47, 2122-2130
- <sup>34</sup>Isare B.; Pensec S.; Raynal M.; Bouteiller L.; *C. R. Chimie* **2016**, 19, 148-156
- <sup>35</sup>Li Q.; Wie J.J.; Nguyen N.A.; Chung W.J.; Kim E.T.; Char K.; Mackay M.; Pyun J.; *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.* **2013**, 51, 3598-3606
- <sup>36</sup>Bose R.K.; Hohlbein N.; Garcia S.J.; Schmidt A.M.; Van der Zwaag S.; *Polymer* **2015**, 69, 228-232
- <sup>37</sup>Yan T.; Schröter K.; Herbst F.; Binder W.H.; Thurn-Albrecht T.; *Sci. Rep.* **2016**, 6, 32356
- <sup>38</sup>Grande A.M.; Bijleveld J.C.; Garcia S.J.; Van der Zwaag S.; *Polymer* **2016**, 96, 26-34
- <sup>39</sup>Bose R.K.; Enke M.; Grande A.M.; Zechel S.; Schacher F.H.; Hager M.D.; Garcia S.J.; Schubert U.S.; Van der Zwaag S.; *Eur. Poly. J.* **2017**, 93, 417-427
- <sup>40</sup>Bose R.K.; Holbein N.; Garcia S.J.; Schmidt A.M.; Van der Zwaag S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 1697-1704
- <sup>41</sup>Chen S.; Mahmood N.; Beiner M.; Binder W.H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 10188-10192
- <sup>42</sup>Harrington M.J.; Gupta H.S.; Fratzl P.; Waite J.H.; *J. Struct. Biol.* **2009**, 167, 47-54
- <sup>43</sup>Lopes R.M.; Campilho R.D.S.G.; da Silva F.J.G.; Faneco T.M.S.; *Int. J. of Adhesion & Adhesives* **2016**, 67, 103-111
- <sup>44</sup>Grande A.M.; Garcia S.J.; Van der Zwaag S.; *Polymer* **2015**, 56, 435-442
- <sup>45</sup>Kalista S.J.; *Self-Healing of Thermoplastic Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture* **2003**, Master degree
- <sup>46</sup>Varley R.J.; Van der Zwaag S.; *Polym. Test.* **2008**, 27, 11-19
- <sup>47</sup>Sun H.; You X.; Jiang Y.; Guan G.; Fang X.; Deng J.; Chen P.; Luo Y.; Peng H.; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 9680-9685
- <sup>48</sup>Moll J.L.; White S.R.; Sottos N.R.; *J. Compos. Mater.* **2010**, 44, 2573-2585
- <sup>49</sup>Sahoo B.; Nanda S.; Kozinski J.A.; Mitra S.K.; *RSC Adv.* **2017**, 7, 15027-15040
- <sup>50</sup>Li G.; *Self-healing composites: shape memory polymer based structures* **2014**, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd., p392
- <sup>51</sup>O'Connor K.M.; Wool R.P.; *J. Appl. Phys.* **1980**, 51, 5075-5079
- <sup>52</sup>Yamaguchi M.; Ono S.; Terano M.; *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1396-1399
- <sup>53</sup>Craven J.; US3435003 **1969**
- <sup>54</sup>Zhang Y.; Broekhuls A.A.; Picchioni F.; *Macromolecules* **2009**, 42, 1906-1912
- <sup>55</sup>Liu Y.L.; Chen Y.W.; *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, 208, 224-232
- <sup>56</sup>Kavitha A.A.; Singha N.K.; *J. Polym. Sci. Part A : Poly. Chem.* **2007**, 45, 4441-4449
- <sup>57</sup>Chang J.Y.; Do S.K.; Han M.J.; *Polymer* **2001**, 42, 7589-7594
- <sup>58</sup>Higaki Y.; Otsuka H.; Takahara A.; *Macromolecules* **2006**, 39, 2121-2125
- <sup>59</sup>Imato K.; Nishihara M.; Kanehara T.; Amamoto Y.; Takahara A.; Otsuka H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1138-1142
- <sup>60</sup>Montarnal D.; Capelot M.; Tournilhac F.; Leibler L.; *Science* **2011**, 334, 965-968
- <sup>61</sup>Denissen W.; Rivero G.; Nicolay R.; Leibler L.; Winne J.M.; Du Prez F.E.; *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 2451-2457
- <sup>62</sup>Meyer C.D.; Joiner C.S.; Stoddart J.F.; *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1705-1723
- <sup>63</sup>Li X.; Zhang D.; Xiang K.; Huang G.; *RSC Adv.* **2014**, 4, 32894-32901
- <sup>64</sup>Chung C.M.; Roh Y.S.; Cho S.Y.; Kim J.G.; *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3982-3984
- <sup>65</sup>Radl S.; Kreimer M.; Griesser T.; Oesterreicher A.; Moser A.; Kern W.; Schlögl S.; *Polymer* **2015** 80 76-87
- <sup>66</sup>Anamoto Y.; Kamada J.; Otsuka H.; Takahara A.; Matyjaszewski K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 1660-1663
- <sup>67</sup>Ghosh B.; Chellappan K.V.; Urban M.W.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 14473-14486
- <sup>68</sup>Otsuka H.; Nagano S.; Kobashi Y.; Maeda T.; Takahara A.; *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1150-1152
- <sup>69</sup>Ono T.; Nobori T.; Lehn J.M.; *Chem. Commun.* **2005**, 0, 1522-1522

- <sup>70</sup>Deng G.; Tang C.; Li F.; Jiang H.; Chen Y.; *Macromolecules* **2010**, 43, 1191-1194
- <sup>71</sup>Jay J.I.; Langheinrich K.; Hanson M.C.; Mahalingam A.; Kiser P.F.; *Soft Matter*. **2011**, 7, 5826-5835
- <sup>72</sup>Cordier P.; Tournilhac F.; Soulié-Ziakovic C.; Leibler L.; *Nature* **2008**, 451, 977-980
- <sup>73</sup>Sijbesma R.P.; Beijer F.H.; Brunsveld L.; Folmer B.J.B.; Hirschberg J.H.K.K.; Lang R.F.M.; Lowe J.K.L.; Meijer E.W.; *Science* **1997**, 278, 1601-1604
- <sup>74</sup>Wu Y.; Wang L.; Zhao X.; Hou S.; Guo B.; Ma P.X.; *Biomaterials* **2016**, 104, 18-31
- <sup>75</sup>Yoshida S.; Ejima H.; Yoshie N.; *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27, 1701670
- <sup>76</sup>Cortese J.; Soulié-Ziakovic C.; Tencé-Girault S.; Leibler L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3671-3674
- <sup>77</sup>Cheng C.C.; Chang F.C.; Chen J.K.; Wang T.Y.; Lee D.J.; *RSC Adv.* **2015**, 5, 101148-101154
- <sup>78</sup>Herbst F.; Seiffert S.; Binder W.H.; *Polym. Chem.* **2012**, 3, 3084-3092
- <sup>79</sup>Chen Y.; Kushner A.M.; Williams G.A.; Guan Z.; *Nature Chem.* **2012**, 4, 467-472
- <sup>80</sup>Zhang Y.; Qi Y.H.; Zhang Z.P.; *J. Polym. Res.* **2015**, 22, 94
- <sup>81</sup>Kull K.L.; Bass R.W.; Craft G.; Julien T.; Marangon E.; Marrouat C.; Harmon J.P.; *Eur. Poly. J.* **2015**, 71, 510-522
- <sup>82</sup>Xiao Y.; Huang H.; Peng X.; *RSC Adv.* **2017**, 7, 20093-20100
- <sup>83</sup>Zhu K.; Song Q.; Chen H.; Hu P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 45929
- <sup>84</sup>Ying H.; Zhang Y.; Cheng J.; *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3218
- <sup>85</sup>Kalista S.J.; Ward T.C.; *J. R. Soc. Interface* **2007**, 4, 405-411
- <sup>86</sup>Kalista S.J.; Pflug J.R.; Varley R.J.; *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4910-4926
- <sup>87</sup>Varley R.J.; Shen S.; Van der Zwaag S.; *Polymer* **2010**, 51, 679-686
- <sup>88</sup>Greenland B.W.; Burattini S.; Hayes W.; Colquhoun H.M.; *Tetrahedron* **2008**, 64, 8346-8354
- <sup>89</sup>Burattini S.; Colquhoun H.M.; Fox J.D.; Friedmann D.; Greenland B.W.; Harris P.J.F.; Hayes W.; Mackay M.E.; Rowan S.J.; *Chem. Commun.* **2009**, 6717-6719
- <sup>90</sup>Burattini S.; Greenland B.W.; Hermida Merino D.; Weng W.; Seppala J.; Colquhoun H.M.; Hayes W.; Mackay M.E.; Hamley I.W.; Rowan S.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12051-12058
- <sup>91</sup>Hart L.R.; Hunter J.H.; Nguyen N.A.; Harries J.L.; Greenland B.W.; Mackay M.E.; Colquhoun H.M.; Hayes W.; *Polym. Chem.* **2014**, 5, 3680-3688
- <sup>92</sup>Hart L.R.; Nguyen N.A.; Harries J.L.; Mackay M.E.; Colquhoun H.M.; Hayes W.; *Polymer* **2015**, 69, 293-300
- <sup>93</sup>Kupfer S.; Zedler L.; Guthmuller J.; Bode S.; Hager M.D.; Schubert U.S.; Popp J.; Gräfe S.; Dietzek B.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 12422-12432
- <sup>94</sup>Bode S.; Bose R.K.; Matthes S.; Ehrhardt M.; Seifert A.; Schacher F.H.; Paulus R.M.; Stumpf S.; Sandmann B.; Vitz J.; Winter A.; Hoepfener S.; Garcia S.J.; Spange S.; Van der Zwaag S.; Hager M.D.; Schubert U.S.; *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4966-4973
- <sup>95</sup>Bode S.; Enke M.; Bose R.K.; Schacher F.H.; Garcia S.J.; Van der Zwaag S.; Hager M.D.; Schubert U.S.; *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 22145-22153
- <sup>96</sup>Enke M.; Bose R.K.; Bode S.; Vitz J.; Schacher F.H.; Garcia S.J.; Van der Zwaag S.; Hager M.D.; Schubert U.S.; *Macromolecules* **2016**, 49, 8418-8429
- <sup>97</sup>Reinecke A.; Brezesinski G.; Harrington M.J.; *Adv. Mater. Interfaces* **2017**, 4, 1600416
- <sup>98</sup>Enke M.; Bode S.; Vitz J.; Schacher F.H.; Harrington M.J.; Hager M.D.; Schubert U.S.; *Polymer* **2015**, 69, 274-282
- <sup>99</sup>Enke M.; Jehle F.; Bode S.; Vitz J.; Harrington M.J.; Hager M.D.; Schubert U.S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218, 1600458
- <sup>100</sup>Mozhdehi D.; Ayala S.; Cromwell O.R.; Guan Z.; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 16128-16131
- <sup>101</sup>Döhler D.; Peterlik H.; Binder W.H.; *Polymer* **2015**, 69, 264-273
- <sup>102</sup>Chung U.S.; Min J.H.; Lee P.C.; Koh W.G.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2017**, 518, 173-180
- <sup>103</sup>Keller M.W.; Hampton K.; Mc Laury B.; *Wear* **2013**, 307, 218-225
- <sup>104</sup>Zhao J.; Xu R.; Luo G.; Wu J.; Xia H.; *J. Mater. Chem. B* **2016**, 4, 982-989
- <sup>105</sup>Zhao J.; Xu R.; Luo G.; Wu J.; Xia H.; *Polym. Chem.* **2016**, 7, 7278-7286

- <sup>106</sup>Kim J.W.; Lee D.H.; Jeon H.J.; Jang S.I.; Cho H.M.; Kim Y.; *Appl. Surface Sci.* **2018**, 429, 128-133
- <sup>107</sup>Pramanik N.B.; Mondal P.; Mukherjee R.; Singha N.K.; *Polymer* **2017**, 119, 195-205
- <sup>108</sup>Xiang H.P.; Rong M.Z.; Zhang M.Q.; *Polymer* **2017**, 108, 339-347
- <sup>109</sup>Song Y.K.; Chung C.M.; *Polym. Chem.* **2013**, 4, 4940-4947
- <sup>110</sup>Roy N.; Buhler E.; Lehn J.M.; *Polym. Int.* **2014**, 63, 1400-14005
- <sup>111</sup>Zhang D.D.; Ruan Y.B.; Zhang B.Q.; Qiao X.; Deng G.; Chen Y.; Liu C.Y.; *Polymer* **2017**, 120, 189-196
- <sup>112</sup>Lai J.C.; Mei J.F.; Jia X.Y.; Li C.H.; You X.Z.; Bao Z.; *Adv. Mater.* **2016**, 28, 8277-8282
- <sup>113</sup>Xu K.; Tan Y.; Xin J.H.; Liu Y.; Lu C.; Deng Y.; Han C.; Hu H.; Wang P.; *Mater. Today Commun.* **2015**, 5, 50-59
- <sup>114</sup>Zuo Y.; Gou Z.; Zhang C.; Feng S.; *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 1052-1059
- <sup>115</sup>Zhang B.; Zhang P.; Zhang H.; Yan C.; Zheng Z.; Wu B.; Yu Y.; *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, 38, 1700110
- <sup>116</sup>Stukenbroeker T.; Wang W.; Winne J.M.; Du Prez F.E.; Nicolaÿ R.; Leibler L.; *Polym. Chem.* **2017**, 8, 6590-6593
- <sup>117</sup>D'Elia E.; Eslava S.; Miranda M.; Georgiou T.K.; Saiz E.; *Sci. Rep.* **2016**, 6, 25059
- <sup>118</sup>Wu T.; Chen B.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 24071-24078
- <sup>119</sup>D'Elia E.; Barg S.; Ni N.; Rocha V.G.; Saiz E.; *Adv. Mater.* **2015**, 27, 4788-4794
- <sup>120</sup>Osthoff R.; Bueche A.M.; Grubb W.T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4659-4663
- <sup>121</sup>Zheng P.; Mc Carthy J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2024-2027
- <sup>122</sup>Schmolke W.; Perner N.; Seiffert S.; *Macromolecules* **2015**, 48, 8781-8788
- <sup>123</sup>Burattini S.; Colquhoun H.M.; Greenland B.W.; Hayes W.; *Faraday Discuss.* **2009**, 143, 251-264
- <sup>124</sup>Madsen F.B.; Yu L.; Skov A.L.; *ACS Macro Lett.* **2016**, 5, 1196-1200
- <sup>125</sup>Lu H.; Feng S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 903-911
- <sup>126</sup>Liu L.; Liang S.; Huang Y.; Hu C.; Yang J.; *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12088-12091
- <sup>127</sup>Yu D.; Zhao X.; Zhou C.; Zhang C.; Zhao S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218, 1600519
- <sup>128</sup>Rao Y.L.; Chortos A.; Pfattner R.; Lissel F.; Chiu Y.C.; Feig V.; Xu J.; Kurosawa T.; Gu X.; Wang C.; He M.; Chung J.W.; Bao Z.; *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6020-6027
- <sup>129</sup>Rao Y.L.; Feig V.; Gu X.; Wang G.J.; Bao Z.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 3110-3116
- <sup>130</sup>Wang D.P.; Lai J.C.; Lai H.Y.; Mo S.R.; Zeng K.Y.; Li C.H.; Zuo J.L.; *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 3232-3242
- <sup>131</sup>Jia X.Y.; Mei J.F.; Lai J.C.; Li C.H.; You X.Z.; *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 952-956
- <sup>132</sup>Li C.H.; Wang C.; Keplinger C.; Zuo J.L.; Jin L.; Sun Y.; Zheng P.; Cao Y.; Lissel F.; Linder C.; You X.Z.; Bao Z.; *Nat. Chem.* **2016**, 8, 618-624
- <sup>133</sup>Mei J.F.; Jia X.Y.; Lai J.C.; Sun Y.; Li C.H.; Wu J.H.; Cao Y.; You X.Z.; Bao Z.; *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 1667-1675
- <sup>134</sup>Ogliani E.; Yu L.; Javakhishvili I.; Skov L.; *RSC Adv.* **2018**, 8, 8285-8291
- <sup>135</sup>Yilgör E.; Yilgör I.; *Prog. Poly. Sci.* **2014**, 39, 1165-1195
- <sup>136</sup>Roy N.; Buhler E.; Lehn J.M.; *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8814-8820
- <sup>137</sup>Cui J.; Daniel D.; Grinthal A.; Lin K.; Aizenberg J.; *Nature Mater.* **2015**, 14, 790-795
- <sup>138</sup>Tazawa S.; Shimojima A.; Maeda T.; Hotta A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 45419
- <sup>139</sup>Zhang A.; Yang L.; Lin Y.; Yan L.; Lu H.; Wang L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 2435-2442
- <sup>140</sup>Cao P.F.; Li B.; Hong T.; Townsend J.; Qiang Z.; Xing K.; Vogiatzis K.D.; Wang Y.; Mays J.W.; Sokolov A.P.; Saito T.; *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 1800741
- <sup>141</sup>You Y.; Huang W.; Zhang A.; Lin Y.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 3760-3768



## **Chapitre II :**

# **Copolymères segmentés, relation structure-propriétés**

## Sommaire

I.	Etat de l’art sur les polyuréthanes/polyurées segmentés .....	71
A.	Micro-séparation de phase .....	72
B.	Influence de la phase souple .....	73
C.	Blocs rigides.....	75
1.	<i>Influence de la force des liaisons hydrogène.....</i>	75
2.	<i>Influence de la structure du diisocyanate.....</i>	76
3.	<i>Influence de l’extenseur de chaîne .....</i>	79
4.	<i>Influence du pourcentage de blocs durs .....</i>	79
D.	Méthodes de synthèse .....	80
E.	Bilan .....	81
II.	Article : Importance of supramolecular interactions on chains dynamics of PDMS-urea segmented copolymers. ....	83
A.	Experimental section.....	83
B.	Discussion .....	86
1.	<i>Synthesis and mechanical properties .....</i>	86
2.	<i>Evaluation of hydrogen bond strength .....</i>	88
3.	<i>Microstructure.....</i>	92
4.	<i>Thermo-mechanical properties .....</i>	94
C.	Conclusion .....	99
D.	Supporting info.....	100
III.	Références .....	113

## I. Etat de l'art sur les polyuréthanes/polyurées segmentés

Afin d'obtenir des matériaux silicones auto-cicatrisants possédant de meilleures propriétés mécaniques, la méthode envisagée est d'apporter des propriétés auto-réparatrices à un dérivé siliconé dont les caractéristiques mécaniques correspondent à nos attentes.

Les huiles siliconées présentent de très faibles propriétés mécaniques, il faut donc envisager la réticulation des chaînes de PDMS afin de les utiliser en tant que matériau rigide. L'étape de vulcanisation permet d'obtenir la réticulation chimique des silicones mais bloque totalement la dynamique des chaînes, empêchant la cicatrisation de ces matériaux. Il faut alors plutôt prendre en compte les élastomères thermoplastiques (TPE) siliconés et plus particulièrement les copolymères segmentés. Ces derniers tirent leurs bonnes propriétés mécaniques de la formation de points de réticulation physique faisant de ces matériaux de bons candidats pour l'obtention de matériaux auto-cicatrisants.

Les élastomères thermoplastiques segmentés ont été découverts il y a plus de 50 ans par Schollenberger<sup>1</sup>, leur synthèse repose sur la polycondensation de diisocyanate, d'un segment souple ainsi que d'un extenseur de chaîne (Figure 1). La phase souple (SS) est un polymère possédant une  $T_g$  basse, permettant d'apporter de la flexibilité au matériau à température ambiante. Au contraire, les blocs durs (HS), composés du diisocyanate et de l'extenseur de chaîne (diol ou diamine), présentent des  $T_g$  ou des températures de fusion très élevées et agissent en tant que fibres renforçantes.

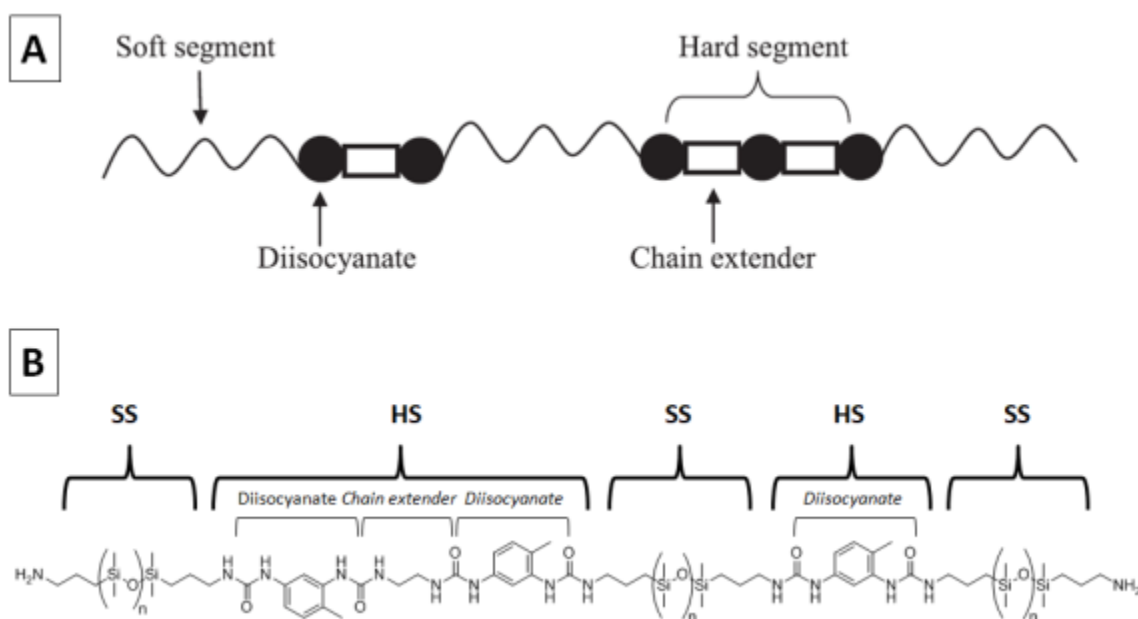


Figure 1: Représentation schématique des élastomères thermoplastiques segmentés<sup>2</sup> (A) et exemple de copolymère PDMS-urée segmenté (B).



## A. Micro-séparation de phase

Les bonnes propriétés mécaniques de ces polymères proviennent de la création de points de réticulation physique découlant d'une micro-séparation de phase entre les segments souple et rigide. Ce phénomène thermodynamique provient de l'incompatibilité chimique entre les groupements polaires du bloc rigide et la phase souple beaucoup moins polaire. La séparation de phase est contrôlée par l'énergie libre de mélange (équation 1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Où  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  sont respectivement l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange. La partie enthalpique dépend fortement de la valeur de  $\chi N$  où N représente la taille des blocs et où  $\chi$  est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui est relié aux paramètres de solubilité par l'équation 2<sup>3</sup> :

$$\chi = \chi_{\Delta S} + \frac{\bar{v}(\delta_{HS} - \delta_{SS})^2}{RT} \quad (2)$$

avec  $\delta_{HS}$  et  $\delta_{SS}$  les paramètres de solubilité des blocs durs et souples respectivement,  $\chi_{\Delta S}$  un paramètre entropique positif et  $\bar{v}$  le volume molaire. En fonction de la température, de la taille des blocs et de la différence de paramètre de solubilité, l'énergie libre de mélange peut être positive ce qui conduit à une séparation des blocs. Mais ces segments étant chimiquement liés, il n'y a pas de démixtion de phase mais plutôt une micro-séparation de phase (Figure 2).

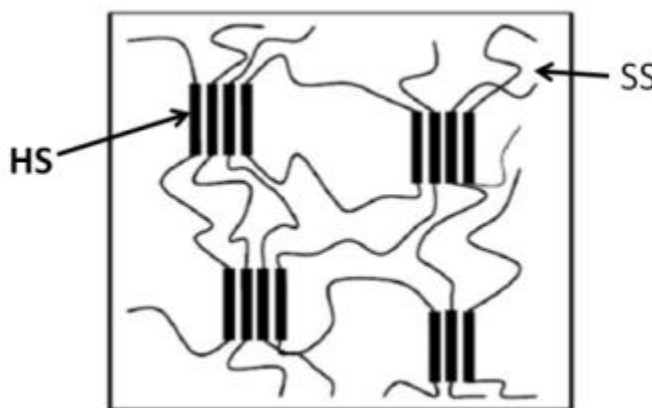


Figure 2: Micro-séparation de phase de polymères segmentés<sup>4</sup>.

Les paramètres de solubilité des groupements uréthane et urée étant de 37,2 et 45,6  $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ <sup>5</sup>, ils seront bien différents de ceux des principaux oligomères utilisés en tant que blocs souples lors de la synthèse de polyuréthane/polyurée segmentés (Tableau 1). L'apparition d'une micro-séparation de phase est donc possible, créant ainsi des points de réticulation physique. Toutefois, cette réticulation repose sur des interactions faibles, le matériau peut bien souvent être remis en forme en chauffant ce dernier.

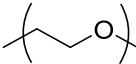
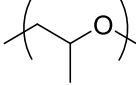
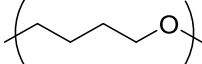
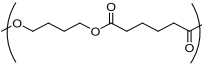
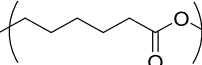


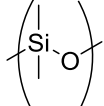
Oligomères	Abréviation	Formule chimique	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	δ <sub>SS</sub> (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Poly(éthylène glycol)	PEG		-65	50	20,2
Poly(propylène glycol)	PPG		-70		18,9
Poly(tetrahydrofurane)	PTHF		-76	43	17,6
Poly(butylène adipate)	PBA		-68	55	17,0
Poly(ε-caprolactone)	PCL		-60	60	17,0
Poly(isobutylène)	PIB		-71		16,4
Poly(éthylène-butylène)	PEB		-50		16,2
Polydiméthylsiloxane	PDMS		-123	-50	15,6

Tableau 1: Structure chimique et caractéristiques des principaux polymères utilisés en tant que phase souple de polyuréthane/polyurée segmentés<sup>2</sup>.

## B. Influence de la phase souple

Les caractéristiques du Tableau 1, montrent que le PDMS, le PIB et le PEB sont très apolaires, ils interagissent très peu avec les motifs uréthane/urée. La différence de paramètre de solubilité plus importante implique une meilleure micro-séparation de phase<sup>6</sup> conduisant souvent à des modules de Young plus importants. Néanmoins, une trop grande différence peut entraîner la formation d'une interface franche entre les deux phases conduisant à un mauvais transfert de contrainte entre phases rigides et souples<sup>7</sup>. La principale conséquence de ce manque d'interactions intersegmentales est la rupture prématurée des polyuréthane/urée formés de phases PDMS, PIB ou PEB, au contraire des polyéthers (comme le PEG) ou polyesters. De plus, des faibles valeurs de contrainte et d'élongation à rupture sont mesurées pour ces polymères (Tableau 2).

Segment souple		Extenseur de chaîne	HS (%)	Module de Young (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)	Elongation à rupture (%)
Type	Mn (g/mol)					
PDMS	2500	MDAP	24.9	30.0	7.80	130
PDMS	2500	HMDA	20.2	19.0	8.10	195
PDMS	2500	ED	23.0	31.0	8.80	110
PEG	2000	MDAP	20.3	4.30	25.4	1320
PEG	2000	HMDA	20.2	4.20	25.8	1325
PEG	2000	ED	19.7	4.50	26.5	1450

Tableau 2: Propriétés mécaniques obtenues par tests de traction sur des copolymères segmentés PDMS-urée et PEG-urée<sup>8</sup>.

Toutefois, afin d'améliorer les propriétés à rupture de ces matériaux, il est possible d'incorporer des polyéthers ou des polyesters dans leur formulation<sup>9</sup>. Les interactions possibles entre urées/uréthanes et fonctions éthers/esters vont créer une interface progressive entre les blocs dur et souple (Figure 3.A). Les copolymères segmentés PDMS-PPG-urée présentent ainsi de meilleures propriétés à rupture, comme représentés en Figure 3.B.

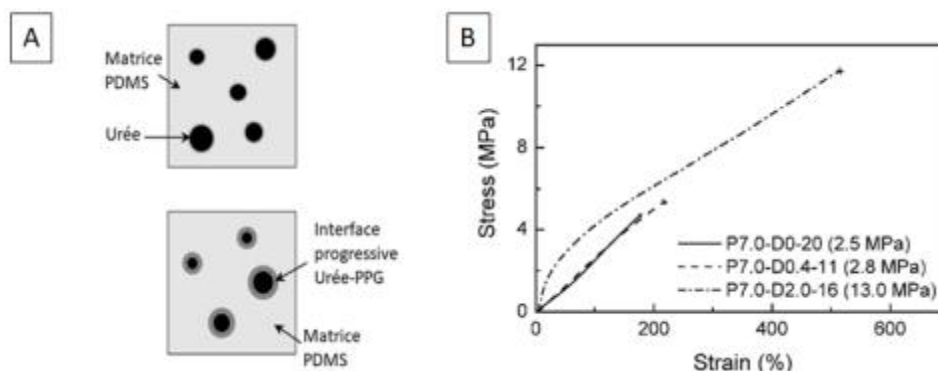


Figure 3: Représentation schématique de la séparation de phase d'un copolymère segmenté PDMS-urée avec et sans ajout de PPG (A). Courbes de tractions des polymères segmentés PDMS-urée (—) et PDMS-PPG-urée (- · -) (B)<sup>9</sup>.

Par ailleurs, la taille des oligomères flexibles utilisés lors de la synthèse des copolymères segmentés, influe grandement sur les propriétés du matériau. A pourcentage de blocs durs constant, l'augmentation de la masse molaire de la phase souple est accompagnée d'une augmentation de la taille des blocs durs. La séparation de phase dépendant du paramètre  $\chi N$ , plus N augmente plus la micro-séparation de phase est effective. Et comme représenté en Figure 4, l'utilisation d'un PDMS de 7 kg/mol permet d'obtenir un matériau possédant une gamme de température de service beaucoup plus importante que le PDMS de 0,9 kg/mol<sup>10</sup>. En revanche, l'utilisation de chaînes de PDMS de plus fort poids moléculaire (PDMS7.0k-EDA-25) augmente grandement la flexibilité du copolymère ce qui conduit à une plus faible valeur de module de Young (13,5MPa) comparé à PDMS0.9k-EDA-25 (56,0MPa).

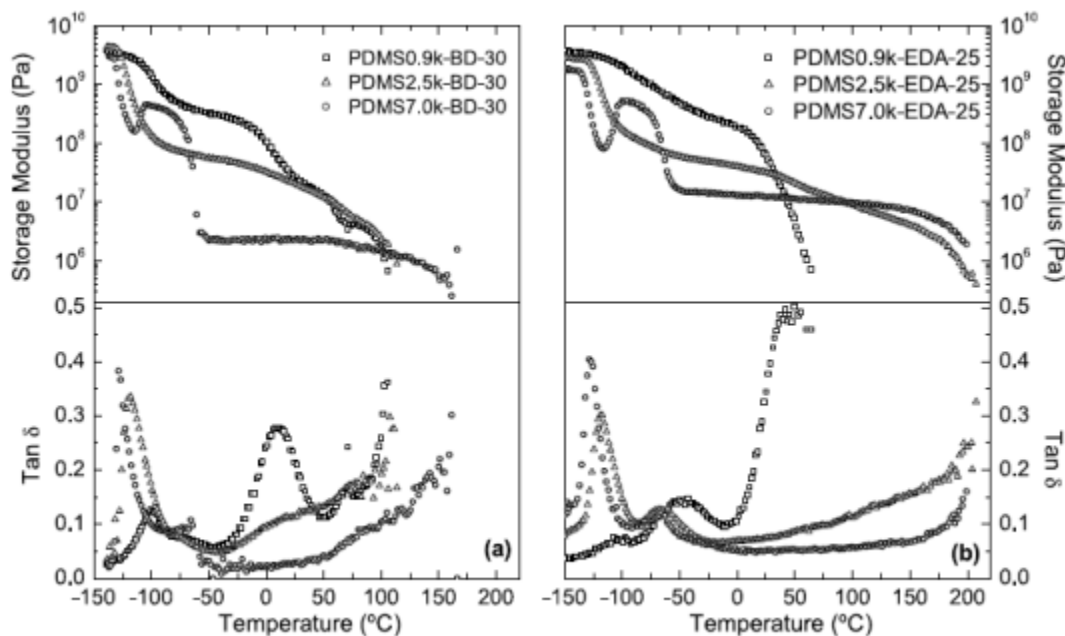


Figure 4: Profils DMA de copolymères segmentés PDMS-uréthane (a) et PDMS-urée (b)<sup>10</sup>.

Une taille de segments souples trop importante peut conduire à des phénomènes plus complexes comme la cristallisation<sup>3</sup> des segments souples. Par conséquent, la dynamique des chaînes est grandement diminuée ce qui est un frein majeur dans l'utilisation de tels polymères en tant que matériaux auto-cicatrisants.

### C. Blocs rigides

Les blocs durs sont constitués de groupements polaires pouvant interagir ensemble par liaisons hydrogène. Les propriétés mécaniques des matériaux vont dépendre grandement de ces blocs durs.

#### 1. Influence de la force des liaisons hydrogène

Dans le cas des uréthanes, seules des liaisons hydrogène monodentates peuvent avoir lieu au contraire des urées pouvant réaliser des liaisons bidentates (Figure 5). L'énergie entre groupements urées (58.5 kJ/mol) est donc supérieure à celle inter-uréthanes (46.5 kJ/mol)<sup>11</sup>. Les paramètres de solubilité des urées étant supérieurs à ceux des uréthanes, la séparation de phase est favorisée dans le cas des polyurées segmentées. La force des liaisons hydrogène semble donc promouvoir la micro-séparation de phase et la rigidification du matériau<sup>5,12</sup>.

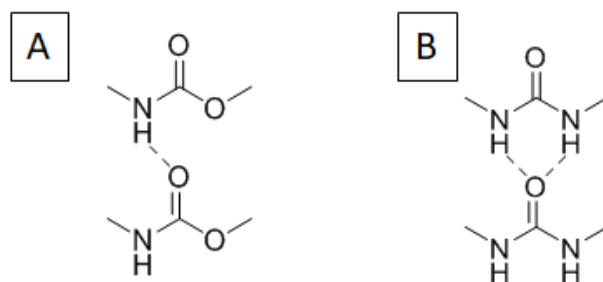
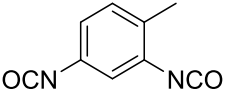
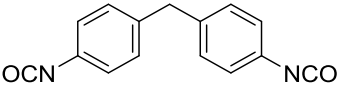
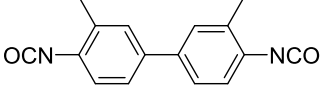


Figure 5: Liaison hydrogène monodentate pour les fonctions uréthanes (A) et bidentate pour les fonctions urées (B).

## 2. Influence de la structure du diisocyanate

La formation des blocs rigides est obtenue par l'utilisation de diisocyanates et optionnellement d'un extenseur de chaînes. Leur structure chimique influe sur les propriétés macroscopiques des copolymères segmentés. Comme explicité dans le Tableau 3, les principaux diisocyanates utilisés ont des structures différentes et varient en fonction de leur aromaticité ou de leur symétrie.

Diisocyanate	Abréviation	Structure chimique
Hexaméthylène	HDI	<chem>OCNCCCCCCNCO</chem>
Trans-1,4-cyclohexyle	CHDI	<chem>OCN[C@H]1CCCC[C@@H]1NCO</chem>
Bis(4-isocyanatocyclohexyle)	HMDI <sup>a</sup>	<chem>OCN[C@H]1CCCC[C@@H]1CC[C@H]2CCCC[C@@H]2NCO</chem>
Isophorone	IPDI	<chem>OCN[C@H]1CC(C)(C)CC(C)(C)CC1NCO</chem>
$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraméthyl-1,3-xylène	TMXDI	<chem>OCN[C](C)(C)c1ccc(C(C)(C)C)cc1NCO</chem>
m-Xylène	MXDI	<chem>OCNCC1=CC=C(C=C1)CCNCO</chem>
1,4-Phénylène	PPDI	<chem>OCNc1ccc(NCO)cc1</chem>
1,3-Phénylène	MPDI	<chem>OCNc1cccc(NCO)c1</chem>

2,4-Tolylène	TDI	
4,4'-Méthylènediphényle	MDI	
3,3'-Diméthylediphényle	TODI	

<sup>a</sup>Mélange d'isomères

Tableau 3: Principaux diisocyanates utilisés lors de la synthèse de copolymères segmentés.

Tout d'abord, les diisocyanates aromatiques sont plus réactifs que les aliphatiques, en revanche la séparation de phase est meilleure avec les diisocyanates aliphatiques due en partie à leur plus grande mobilité<sup>13,14</sup>.

La symétrie du diisocyanate utilisé lors de la synthèse influe souvent sur les propriétés macroscopiques des polymères segmentés.

Diisocyanate	Interference peaks (Å)	
	Polyurethane	Polyurea
PPDI	185	55
MPDI	–	61
MDI	–	75
HMDI	–	56
TDI	–	42
CHDI	112	79
HDI	189	80

Tableau 4: Distances entre blocs rigides calculées à partir du pic de Bragg obtenu en SAXS pour des copolymères segmentés PTHF-uréthane et PTHF-urée en fonction du diisocyanate utilisé<sup>12</sup>.

Dans le cas des copolymères PTHF-uréthane, l'utilisation des diisocyanates les moins symétriques (MPDI, MDI, HMDI et TDI) sans extenseur de chaînes ne permet pas d'obtenir de micro-séparation de phase<sup>12</sup>. En effet, on remarque l'absence de pic de Bragg en SAXS pour les matériaux synthétisés à partir des diisocyanates non symétriques (Tableau 4). Cette observation a par ailleurs été confirmée par AFM (Figure 6), où seul les copolymères PTHF-PPDI, PTHF-HDI et PTHF-CHDI présentent une micro-structuration. En revanche, l'influence de la symétrie du diisocyanate sur la micro-séparation de phase est moins évidente dans le cas des copolymères PTHF-urée. Les résultats obtenus par SAXS (Tableau 4) montrent la présence d'un pic de Bragg quelque soit la symétrie du diisocyanate utilisé. Il y a donc a priori micro-séparation de phase pour les copolymères PTHF-urée même si les phases dures sont non symétriques, et comme présenté sur les clichés AFM en Figure 7, la morphologie diffère très peu d'un copolymère à l'autre.

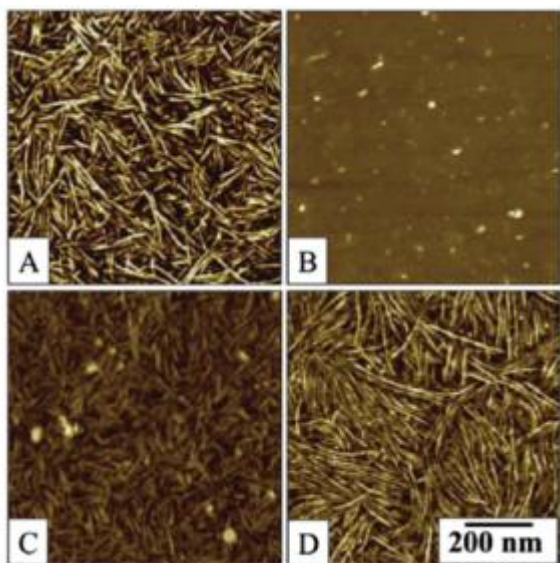


Figure 6: Images AFM de copolymères PTHF-uréthane synthétisés à partir de PPDI (A), MDI (B), HDI (C) et CHDI (D)<sup>12</sup>.

Si l'on s'intéresse à l'impact de la symétrie du diisocyanate sur les propriétés mécaniques<sup>15</sup>, on retrouve les mêmes tendances que précédemment. L'évolution du module élastique et de  $\tan \delta$  avec la température (Figure 8), montre dans le cas des copolymères PTHF-uréthane (courbes A et C) que la non-symétrie du MPDI entraîne la disparition du plateau à 100MPa. Cette chute du module au plateau peut s'expliquer par la perte de microstructure associée aux diisocyanates non-symétrique (Tableau 4, Figure 6).

Cependant, dans le cas des polymères PTHF-urée, bien que la micro-structuration soit présente quelque soit le diisocyanate utilisé, on observe sur la Figure 8 (courbes B et D) un plateau caoutchoutique plus long pour le diisocyanate symétrique.

L'influence de la symétrie des phases dures a donc été prouvée sur les copolymères PTHF-urée. Mais la transposition de ces résultats aux copolymères PDMS-urée n'est pas évidente. En effet, pour ces matériaux la micro-séparation de phase est renforcée du fait de la

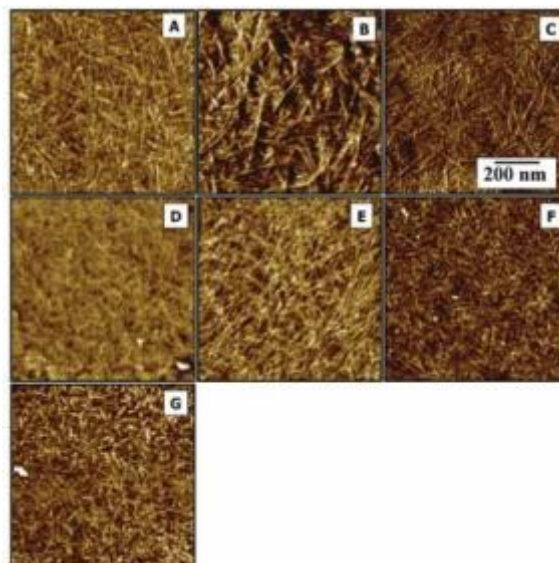


Figure 7: Images AFM de copolymères PTHF-urée synthétisés à partir de PPDI (A), HDI (B), CHDI (C), MDI (D), MPDI (E), TDI (F) et HMDI (G)<sup>12</sup>.

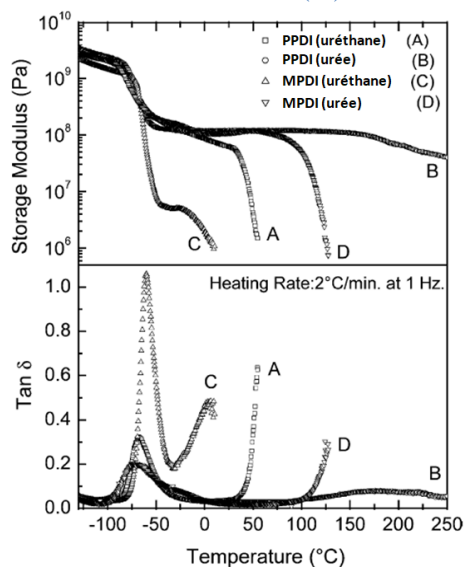


Figure 8: Module élastique et  $\tan \delta$  en fonction de la température pour des copolymères PTHF-uréthane/urée composés de PPDI ou de MPDI<sup>15</sup>.

plus grande différence de paramètre de solubilité entre la phase dure et la partie souple. Il se peut alors que la force des liaisons hydrogène outrepassé l'effet de la symétrie des phases dures. D'ailleurs, Yilgör a émis l'hypothèse que la symétrie du diisocyanate n'impacterait pas les propriétés des copolymères PDMS-urée du à une micro-séparation de phase totale<sup>16</sup>.

### 3. Influence de l'extenseur de chaîne

Les extenseurs de chaînes (CE) sont souvent utilisés lors de la synthèse de copolymères segmentés afin d'atteindre des pourcentages de blocs durs plus importants. N'importe quels diamines ou diols peuvent être utilisés en tant que CE, mais usuellement les plus employés sont le 1,4-butanediol et l'éthylène diamine qui comportent un nombre pair de carbones. En effet, les travaux de Prisacariu et al. ont permis de montrer que les CE avec un nombre pair d'atomes de carbone permettent la synthèse de polymères possédant de meilleures propriétés mécaniques (meilleur assemblage des blocs rigides) que les CE avec un nombre impair de carbones<sup>17</sup>.

### 4. Influence du pourcentage de blocs durs

Le pourcentage de blocs durs est également primordial dans la description des propriétés mécaniques des copolymères segmentés. Ce pourcentage massique est calculé par l'équation 3.

$$HS \% = \frac{m_{HS}}{m_{HS} + m_{SS}} = \frac{n_{DI} \times M_{DI} + n_{CE} \times M_{CE}}{n_{DI} \times M_{DI} + n_{CE} \times M_{CE} + n_{SS} \times M_{SS}} \quad (3)$$

Où n et M sont respectivement le nombre de moles et la masse molaire du diisocyanate (DI), de l'extenseur de chaîne (CE) et de la phase souple (SS) utilisés lors de la synthèse.

Afin de faire croître ce pourcentage, le plus souvent la quantité d'extenseur de chaîne est augmentée. Mais dans le cas d'une polycondensation sans CE, le pourcentage est fixé par la masse molaire de la phase souple. De nombreuses études ont montré que plus ce pourcentage augmente, meilleures sont les propriétés mécaniques des matériaux, que ce soit la contrainte à rupture<sup>5,6,18,19</sup>, le module<sup>6,20</sup> ou le pourcentage d'hystérèse<sup>21</sup> (Figure 9, Figure 10, Figure 11). Ces résultats sont cohérents avec l'utilisation des blocs rigides en tant que fibres renforçantes.



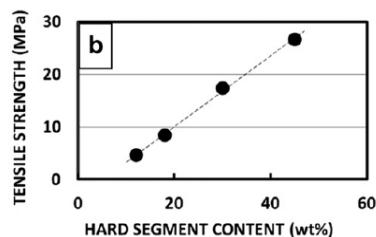


Figure 9: Evolution de la contrainte à rupture de copolymères PPG-urée/uréthane avec le pourcentage de blocs durs<sup>19</sup>.

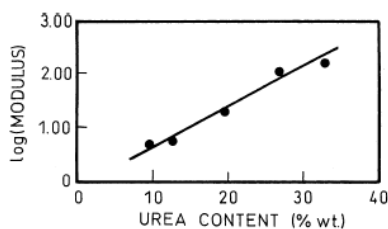


Figure 10: Evolution du module de Young de copolymères PDMS-urée avec le pourcentage de blocs durs<sup>6</sup>.

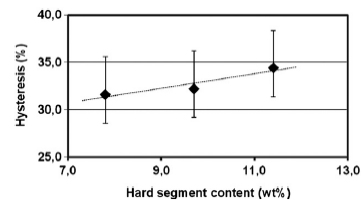


Figure 11: Evolution du pourcentage d'hystérèse mécanique obtenu entre la première mise en charge et la décharge de copolymères PDMS-urée avec le pourcentage de blocs durs<sup>21</sup>.

## D. Méthodes de synthèse

Le dernier paramètre important qui influence la structure des copolymères segmentés est la méthode de synthèse. La synthèse de polyuréées segmentées peut être réalisée à température ambiante sans catalyseur. En revanche au vu de la réactivité des diisocyanates vis-à-vis des alcools (Tableau 5), la synthèse de polyuréthanes segmentés est réalisée en chauffant le milieu réactionnel en présence de catalyseur.

hydrogen active compound	formula	relative reaction rate (noncatalyzed, 25 °C)
primary aliphatic amine	R-NH <sub>2</sub>	1000
secondary aliphatic amine	R <sub>2</sub> NH	200-500
primary aromatic amine	Ar-NH <sub>2</sub>	2-3
primary hydroxyl	RCH <sub>2</sub> -OH	1
water	HOH	1
secondary hydroxyl	R <sub>2</sub> CH-OH	0.3
urea	R-NH-CO-NH-R	0.15
tertiary hydroxyl	R <sub>3</sub> C-OH	0.005
phenolic hydroxyl	Ar-OH	0.001-0.005
urethane	R-NH-COOR	0.001

Tableau 5: Réactivité relative des isocyanates vis-à-vis de différents composés<sup>22</sup>.

Les fonctions uréthanes et urées sont réactives vis-à-vis des isocyanates (Tableau 5), et peuvent réagir à haute température formant des fonctions biurée et allophanate qui altèrent les propriétés mécaniques des polymères segmentés synthétisés. Ces réactions secondaires sont donc à surveiller lors de la synthèse des polyuréthanes notamment.

Ensuite deux voies de synthèse peuvent être envisagées : la méthode en une étape, et la méthode de prépolymérisation (Figure 12). La synthèse en une étape consiste à ajouter tous les réactifs (oligomères souples, diisocyanate et extenseur de chaînes) en même temps dans le milieu réactionnel. Cette voie conduit alors à une distribution aléatoire des segments durs et souples interférant alors sur la micro-séparation de phase, il n'est donc pas rare d'observer une fraction de blocs durs incorporée dans la phase souple<sup>23</sup>. De ce fait, le plus souvent, la deuxième voie de synthèse est préférée. La première étape de synthèse, qui consiste à faire réagir les oligomères souples et le diisocyanate en excès, est souvent réalisée en masse. Dans un second temps, l'extenseur de chaîne est ajouté conduisant à une forte élévation de la viscosité du milieu réactionnel. Afin d'atteindre une meilleure homogénéisation des blocs durs cette seconde étape est le plus souvent réalisée par extrusion on en ajoutant du solvant<sup>24</sup>.

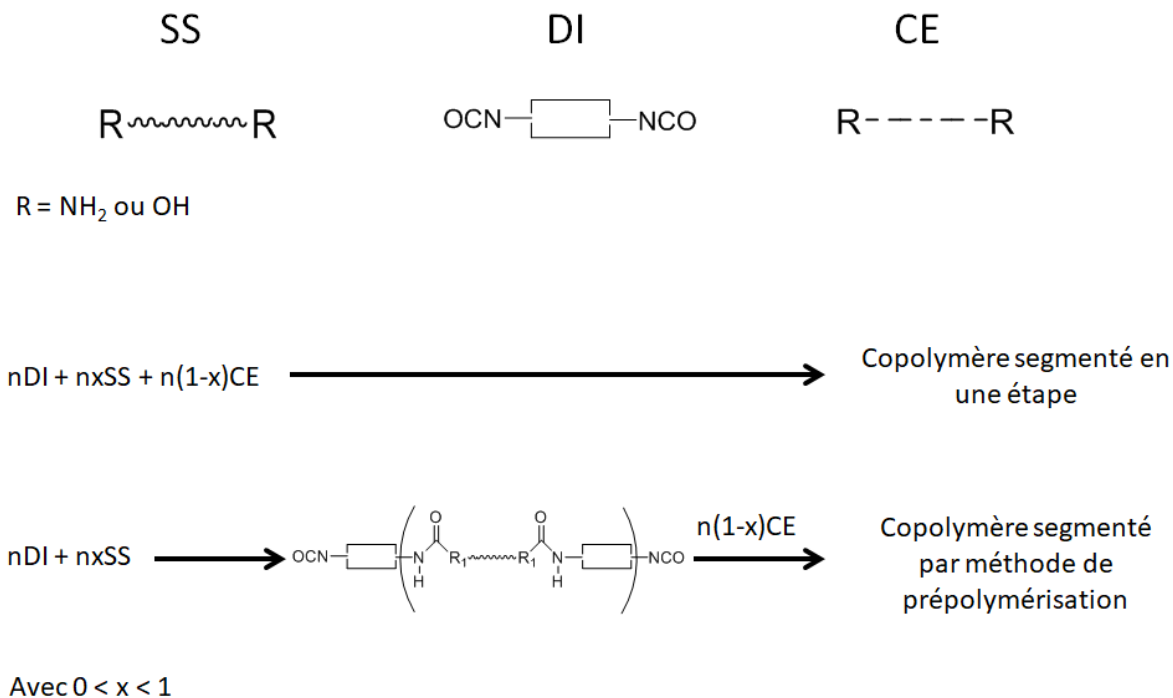


Figure 12: Schéma réactionnel des deux voies de synthèse de copolymères segmentés.

## E. Bilan

Dans le but d'obtenir des matériaux silicones cicatrisants avec de bonnes propriétés mécaniques, il est donc intéressant de considérer les copolymères segmentés silicone-urée. Ces derniers ont d'ailleurs été commercialisés par Wacker sous le nom de GENIOMER (Figure 13). Stricher et al. ont montré que ces matériaux possédaient de très bonnes propriétés mécaniques<sup>25</sup>. Avec un module de traction de plus d'un MPa, ce thermoplastique présente des propriétés similaires aux silicones chargés et réticulés chimiquement. Cela explique donc que ces matériaux soient utilisés dans de nombreuses applications comme les fibres optiques<sup>26</sup>, ou en tant que lubrifiant<sup>27</sup>.

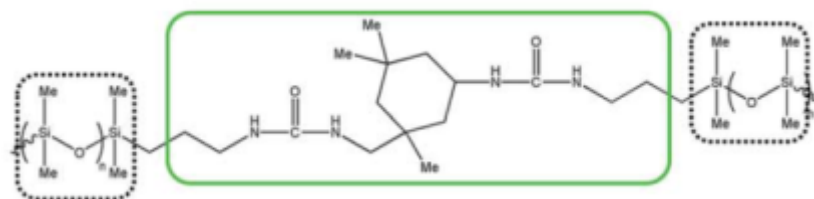


Figure 13: Structure chimique d'un GENIOMER<sup>12</sup>.

Toutefois, comme vu précédemment avec les travaux de Cui et al.<sup>28</sup>, la dynamique de tels matériaux ne permet pas forcément la cicatrisation à température ambiante. Nos travaux vont donc s'appuyer sur les résultats obtenus avec ces matériaux sans extenseur de chaînes, et l'objectif sera d'apporter suffisamment de dynamique pour observer la cicatrisation à température ambiante.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la dynamique des chaînes de polymères supramoléculaire était notamment gouvernée par la force et le temps de vie des interactions entre stickers. Afin d'augmenter cette dynamique il peut être intéressant de diminuer la force d'interactions entre stickers. A ce propos, Tyagi et al. ont observé des différences macroscopiques en variant la structure chimique des segments durs de copolymères PDMS-urée (Figure 14). Néanmoins, à ce jour aucune interprétation n'a été donnée.

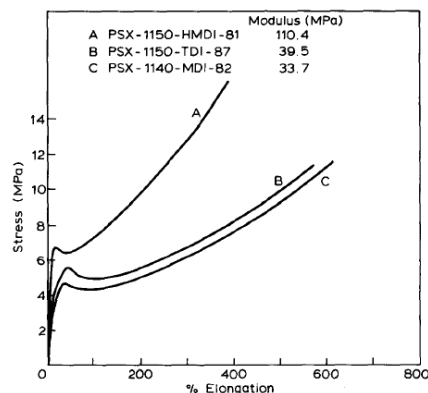


Figure 14: Courbe de traction de plusieurs copolymères PDMS-urée sans extenseur de chaînes synthétisés à partir de différents diisocyanates<sup>29</sup>.

Afin de comprendre l'influence des interactions supramoléculaires entre stickers, sur le comportement macroscopique des copolymères PDMS-urée, l'étude portera tout d'abord sur la relation entre la structure et les propriétés de ces matériaux. Cette étude préliminaire servira par la suite comme base de travail pour sélectionner d'une part la matrice adéquate et d'autre part l'additif permettant d'obtenir des matériaux auto-cicatrisants.

## II. Article : Importance of supramolecular interactions on chains dynamics of PDMS-urea segmented copolymers.

### A. Experimental section

#### *Polymer synthesis*

The experimental procedures are provided as supporting information. In short, the PDMS-urea copolymers were synthesized by addition of  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300 \text{ g.mol}^{-1}$ ) to diisocyanate in a THF solution. The samples are named PDMS-XX where XX is the name of the diisocyanate used for the synthesis.

#### *Model bis-urea synthesis*

As for copolymers synthesis, experimental procedures are reported in supporting information. In short, the model bis-ureas were synthesized in a THF solution with a mono-aminopropyl terminated PDMS (MCR-A12, 2 eq.) and a diisocyanate (1eq). The model bis-ureas are named BU-XX with XX the diisocyanate used for the synthesis.

#### *Film preparation*

The polymer films were prepared by solvent casting. A (20% w/w) solution in THF was poured into a polypropylene mold (8.5 by 5.5 cm) which was partially closed to slow down the solvent evaporation. After 1 day, the mold was opened and the film was kept 1 more day at room temperature. Then the mold was placed into a vacuum oven ( $10^{-3}$  mbar,  $60^\circ\text{C}$ ) for 1 day. After this treatment the film was removed from the mold and stored at room temperature. The film thickness was 0.5 to 1 mm. The absence of residual THF was checked by  $^1\text{H}$  NMR.

#### *Tensile testing*

Tensile tests were performed on a standard tensile Instron machine, model 5565. The device used a 100 N load cell (with a relative uncertainty of 0.1 % in the range from 1 to 100 N) and a video extensometer which follows the local displacement up to 120 mm (with a relative uncertainty of 0.11 % at full scale). Monotonic tensile tests were carried out on dogbone shaped samples, following the ISO4661-1 standard. Samples were cut from the films and had a reduced section of 4 mm-width x 0.5 to 1 mm-thickness. Tests were carried out at a velocity of  $0.1 \text{ mm.s}^{-1}$  (corresponding to a nominal strain rate of  $0.005 \text{ s}^{-1}$ ) until failure. All samples were marked with two dots within the reduced section, for their recognition by the video extensometer. During the test, the force (F) and the displacement ( $\Delta L$ ) were recorded and the nominal stress ( $\sigma = F/S_0$ ) and the nominal strain  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \Delta L/L_0$ ) were calculated.

*Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopy*

Solutions were introduced in a KBr cell (1mm path length). 32 scans were performed with a resolution of  $4\text{cm}^{-1}$  on a Nicolet iS10 spectrometer. The spectrum of the solvent was subtracted from the spectrum of the solution.

For bulk measurement at different temperatures, samples were dissolved in dry dichloromethane then deposited a KBr pellet. After solvent evaporation, spectra were obtained on a Nicolet iS10 spectrometer. The sample was heated at  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  and a spectrum was taken every  $10^\circ\text{C}$ . For each measurement 32 scans were performed with a resolution of  $4\text{cm}^{-1}$ . To follow the evolution of bonded C=O with temperature, the peak was normalized by a temperature-insensitive peak (C-H peak at  $2950\text{cm}^{-1}$ ).

*Isothermal titration calorimetric (ITC) measurements*

Data were recorded on a Microcal VP-ITC calorimeter, injecting a 10mM bis-urea solution in D4 into pure D4. Injections of 10  $\mu\text{L}$  over 20 seconds were performed every 500 seconds at a stirring rate of 300 rpm.

*Small angle neutron scattering (SANS)*

SANS measurements were made at the LLB (Saclay, France) on the PA20 instrument, at two distance-wavelength combinations to cover the  $5 \cdot 10^{-3}$  to  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$  q-range, where the scattering vector q is defined as usual, assuming elastic scattering ( $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ , where  $\theta$  is the angle between incident and scattered beam). Data were corrected for the empty cell signal and the solute and solvent incoherent background. A light water standard was used to normalize the scattered intensities to  $\text{cm}^{-1}$  units.

The data was fitted with the form factor of a star-shaped polymer<sup>30</sup> as previously discussed for a similar system<sup>31</sup>. Only two parameters were adjusted: the aggregation number and the radius of gyration of the star.

*Atomic force microscopy (AFM)*

Atomic force microscopy pictures were taken at MATEIS (INSA Lyon) by Florent Dalmas. AFM was conducted on a Dimension 3100 AFM device connected to a Nanoscope V scanning probe controller (VEECO Instruments, Plainview, NY). All images were obtained at ambient temperature in tapping mode using a pointprobe-plus® silicon (PPP-NCH-50) from Nanosensors with a high resonance frequency of about 300 kHz. A lateral resolution of 3-5 nm can be achieved by this configuration with a vertical resolution of 0.5 nm. Surfaces of bulk samples were prepared by cryo-ultramicrotomy on a Leica UC7 microtome at  $-150^\circ\text{C}$  using a diamond knife from Diatome. All AFM images thus show the bulk microstructure of each sample. Very flat surfaces can be obtained with this technic and only phase images (highlighting a hard/soft contrast) will be shown in the present paper.

*Static small angle X-ray scattering (SAXS) and ultra-small angle X-ray scattering (USAXS)*

SAXS and USAXS experiments were performed on the ID2 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble (France) by Guillaume Falco. For SAXS measurements, the sample-detector distance was 1 meter and the exposure time was set at 0.5 second while for the USAXS investigations, the distance between sample and detector was 10 meters and the exposure time was set at 0.05 second. A shift has been applied on USAXS y-*abscissa* data to obtain an optimal superposition with SAXS data in both common *q* domains. The SAXS/USAXS two-dimensional (2D) patterns of samples have not show any preferential orientation of the five copolymers.

*Mechanical spectroscopy*

Mechanical spectroscopy measurements were conducted to determine moduli of the five PDMS-diisocyanate samples from -50°C to 200°C at MATEIS (INSA Lyon) by Guillaume Falco. The Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was employed until 25°C while rheological analysis was used for higher temperatures. For PDMS-TMXDI, the DMA was only used due to its high moduli values. The DMA experiments were performed in tensile mode on a TA Instruments DMA Q800 under N<sub>2</sub> atmosphere with a 2 °C.min<sup>-1</sup> heating rate and 0.1% strain amplitude. The sample dimensions were 6.00 (length), 3.00 mm (width) and 0.70 mm (thickness) (± 0.01 mm). Rheological measurements were done on an Anton Paar MCR 702 TwinDrive at 2 °C.min<sup>-1</sup> under N<sub>2</sub> atmosphere. A 25 mm parallel plate with 0.5 mm gap, a constant normal force of 0.1 N and 1 % oscillatory shear deformation was applied. Each sample was placed on the lower plate at 160 °C before reducing the gap by bringing down the upper plate. The G' and G'' moduli collected was multiplied by a factor of 3 in order to be superposed to E' and E'' values obtained by DMA. No other shift of the moduli values was used to correlate DMA and rheology data.

*Differential scanning calorimetry (DSC)*

DSC measurements were taken with a TA-Q2000 DSC. Samples were heated from -150°C to 150°C (10°C/min) then cooled from 150°C to -150°C (10°C/min), this cycle was done three times.

## B. Discussion

### 1. Synthesis and mechanical properties

In order to facilitate the study of the relationship between microscopic structure and macroscopic properties, we synthesized materials with the same poly(dimethylsiloxane) (PDMS) soft segment (SS) and various hard segments (HS). Therefore, the polycondensation of diaminopropyl terminated PDMS was performed with five diisocyanates (Figure 15.A) that allowed to vary the rigidity, symmetry and hydrogen bond strength of the HS.

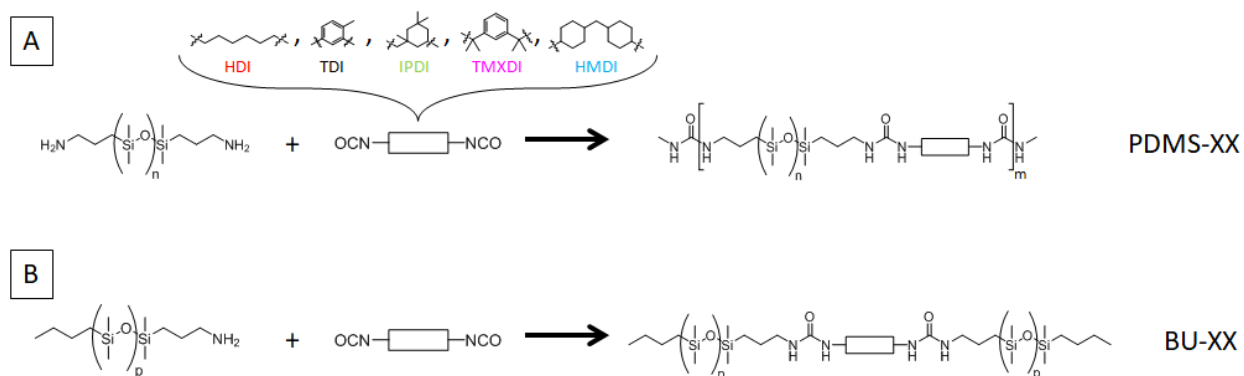


Figure 15: Synthetic scheme of silicone-urea segmented copolymers (A) and model bis-urea(B)

To allow the comparison based on the HS chemical structure only, the molecular weight of the five materials was checked by size exclusion chromatography (Figure S3). The values of  $M_n$  and dispersity are reported in the Table 1. All segmented copolymers have almost the same molecular weight (between 45 and 55 kg/mol) and the same dispersity.

Silicone-urea segmented copolymers	Hard segment content (%) <sup>a</sup>	$M_n$ (kg/mol) <sup>b</sup>	$\mathcal{D}^b$	Tensile Modulus (MPa) <sup>c</sup>	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
PDMS-HDI	4.9	43.3	1.9	4.0	0.3	1100
PDMS-TDI	5.1	55.6	1.6	0.9	0.2	1600
PDMS-IPDI	6.4	56.8	1.8	1.0	0.8	900
PDMS-TMXDI	7.0	49.6	1.8	35.0	2.4	200
PDMS-HMDI	7.5	48.6	1.8	3.9	2.0	600

Table 1: Hard segment content, molar mass, dispersity and mechanical properties at room temperature of silicone-urea segmented copolymers. <sup>a</sup>Measured by <sup>1</sup>H NMR, <sup>b</sup>Measured by SEC, <sup>c</sup>Determined as the slope of the stress-strain curve until 5% strain.

The HS content of the segmented copolymers synthesized with an equimolar ratio of hard and soft segments without chain extender was evaluated according to equation (1):

$$HS \% = \frac{M_{DI}}{M_{DI} + M_{PDMS}} \quad (1)$$

Where  $M_{DI}$  and  $M_{PDMS}$  are the molar mass of diisocyanate and diaminopropyl terminated PDMS used for the synthesis.

The HS content is an important parameter that directly influences mechanical properties<sup>6</sup>. However, the HS content changes very little among the present data set (from 4.9 to 7.5%) and we assume this parameter does not greatly affect the macroscopic behavior (Figure S4). Thus we will consider that the observed differences are mostly due to the HS chemical change.

Firstly, the mechanical properties of these segmented copolymers were shown by tensile measurements to be very different (Figure 16).

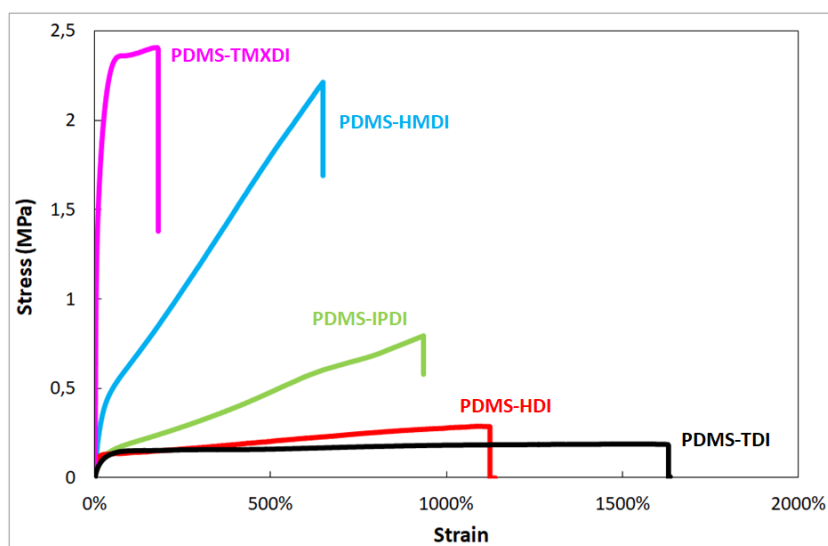


Figure 16: Stress-strain curves for silicone-urea segmented copolymers at room temperature ( $0.1 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

PDMS-TMXDI behaves like a rigid elastomer with a tensile modulus of 35.0 MPa while PDMS-TDI is a soft elastomer with a tensile modulus of 0.9 MPa and a strain at break of 1600% (Table 1).

Thanks to the mechanical analysis it is possible to rank the segmented copolymers from the stiffest to the softest: PDMS-TMXDI > PDMS-HDI / PDMS-HMDI > PDMS-IPDI / PDMS-TDI.

Interestingly, the hard segment even if it represents only few percents of the material has a huge impact on mechanical properties of the elastomer. This underscores the need to understand the effect of the HS structure on the macroscopic behavior to be able to correlate chemical structure to the material properties.



## 2. Evaluation of hydrogen bond strength

The rigidity of these materials is provided by the physical crosslinking between chains due to supramolecular segregations. It would be not surprising if a change in the H-bonding strength dramatically affected the material properties, as proposed for similar hydrogen bonded materials<sup>32</sup>.

To measure the strength of the supramolecular interaction between stickers, model compounds bearing a single bis-urea sticker per chain were synthesized (Figure 15.B). The association was first probed in chloroform solution by FT-IR spectroscopy<sup>33</sup>. Figure 17 shows the evolution of N-H vibration bands with the concentration for BU-TDI. It is clearly visible that at high concentration (97mM) N-H are mainly in bonded state whereas at 0.11mM only free N-H exist. Similar trend are observed for other model bis-urea (Figure S5).

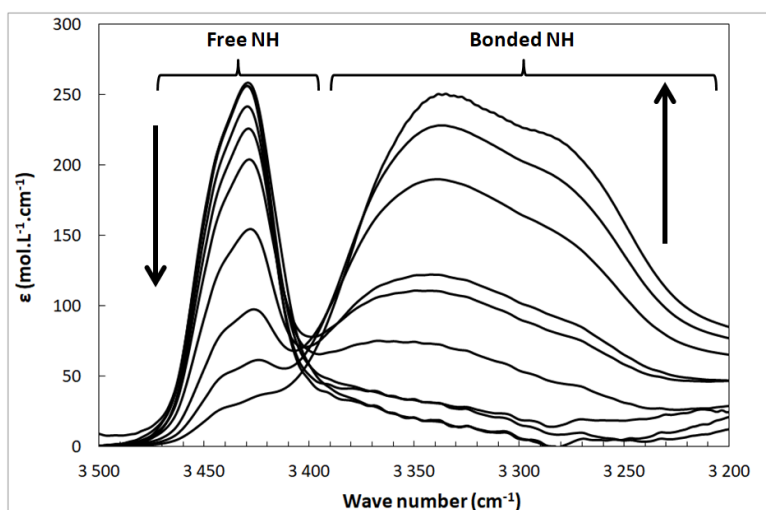


Figure 17: FTIR spectra of BU-TDI solutions in  $\text{CHCl}_3$  for different concentrations (0.11, 0.26, 0.47, 1.1, 2.8, 5.0, 9.8, 28, 55 and  $97 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). Arrows indicate increasing concentration.

The molar extinction coefficient of the 100% free N-H bond measured at low concentration can be used to quantify the fraction of free sticker at each concentration (Figure 18). By comparing the concentration for which 95% of the stickers are free, it is possible to rank the strength of H-bonding as  $\text{BU-TDI} > \text{BU-HMDI} / \text{BU-IPDI} / \text{BU-HDI} > \text{BU-TMXDI}$ .

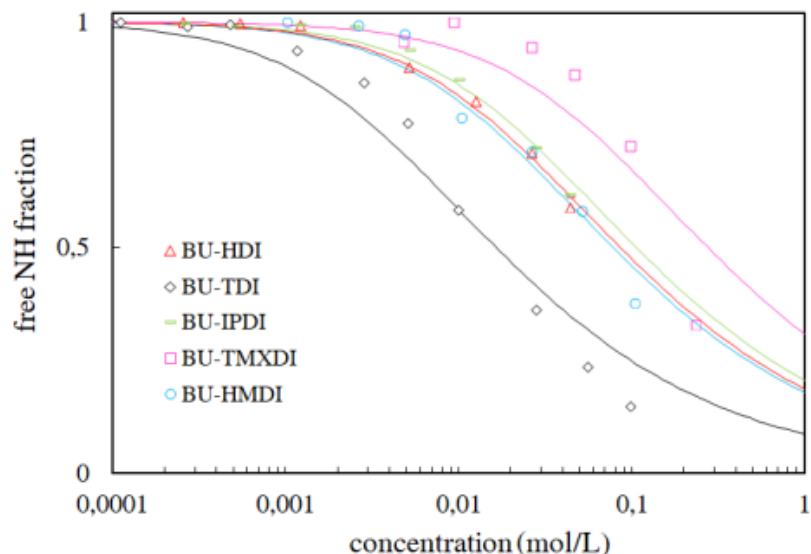


Figure 18: Fraction of free NH bond versus model bis-urea concentration in chloroform at room temperature. Full curves are obtained by a fit with the isodesmic model (according to Simic et al.<sup>33</sup> and with constants reported in Table 2).

Alternatively, an association constant can be determined if one assumes a particular association model<sup>33</sup>. The simplest association model for a supramolecular polymer is the isodesmic model (Figure 19). Results of the best fit with this model are represented on Figure 18. Better fits are obtained with a cooperative model (Figure S6), but to allow an easier comparison with other methods developed latter, only the isodesmic model will be discussed. The association constants measured with the isodesmic model (Table 2) yield the same ranking between the stickers, as qualitatively described before.

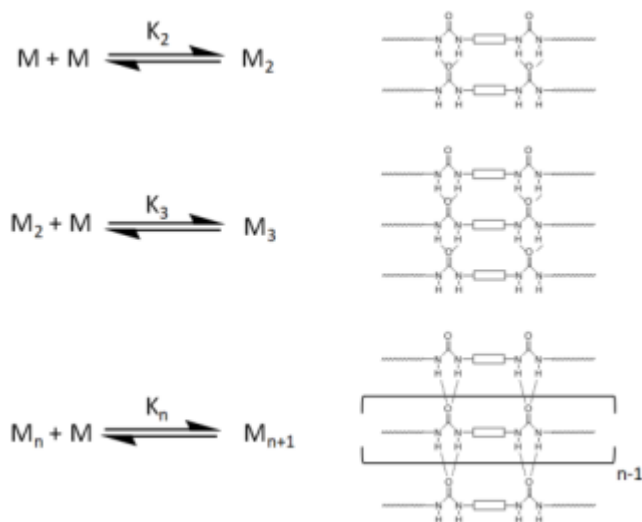


Figure 19: Formation of a supramolecular polymer by H-bonding interactions. In the isodesmic model,  $K_n$  is assumed to be independent from  $n$  ( $K_n = K$ ).

The strength of H-bonding was also evaluated by SANS analysis of the solutions of the model bis-ureas (in toluene) and reported in Figure 20. Structural parameters such as the aggregation number ( $N_{agg}$ ) and the gyration radius ( $R_g$ ) were determined by fitting with the form factor of a star-shaped polymer<sup>16</sup> and are reported in Table 2.

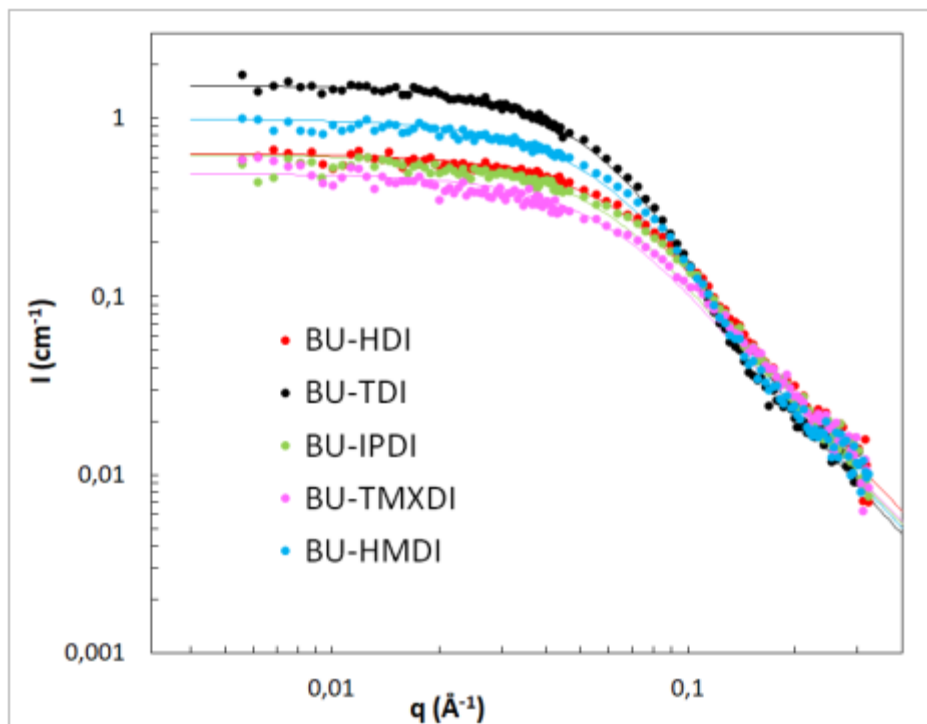


Figure 20: SANS scattered intensity for bis-ureas solutions in deuterated toluene (20°C, 0.01g.cm<sup>-3</sup>, ca. 2.3mmol.L<sup>-1</sup>). Full curves are fitted with the form factor of a star-shaped polymer.

BU-TDI is more aggregated ( $N_{agg} = 6.5$ ) and form longer filament ( $R_g = 31.3 \text{ \AA}$ ) than the other stickers which is totally correlated with the association constant measurements. Then BU-HMDI has an intermediate behavior with  $N_{agg} = 402$  and  $R_g = 29.0 \text{ \AA}$ , and finally BU-IPDI, BU-HDI and BU-TMXDI exhibit almost the same structural parameters.

Therefore, SANS analysis and FT-IR measurements provide the same conclusion: H-bonds between TDI-based bisureas are stronger than those of the other bis-ureas used in this study. The ranking from the strongest H-bond to the lowest is BU-TDI > BU-HMDI > BU-IPDI / BU-HDI / BU-TMXDI.

This ranking is not the same as the order established for the material rigidity (PDMS-TMXDI > PDMS-HDI > PDMS-HMDI > PDMS-IPDI / PDMS-TDI). One factor which may be considered to explain this surprising result is that the tests in solution were performed in organic solvents (chloroform and toluene) that have very different solubility properties than the PDMS matrix. Some studies<sup>34,35,36</sup> already report similar discrepancies, for which the supramolecular

interactions in solution cannot be directly correlated to bulk properties because of structural effects related to the solubility of the stickers in the matrix.

To overcome this issue and mimic the bulk materials, new measurements were done in a solvent with solubility characteristics as close as possible to the PDMS matrix: the cyclic tetrasiloxane D<sub>4</sub> (octamethylcyclotetrasiloxane). FTIR measurements in D<sub>4</sub> have shown that quantification is impossible because bis-ureas are fully associated at the lowest measurable concentration (1.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

Thus to analyze the association strength between bis-ureas in D<sub>4</sub> a study by isothermal titration calorimetry (ITC) was carried out. Measurements, reported in Figure S7, were fitted by the isodesmic model which gives the association constant and the binding enthalpy for the five model bis-ureas<sup>37</sup> (Table 2).

Model bis-ureas	FTIR (in CHCl <sub>3</sub> )	SANS (in deuterated toluene)		ITC (in silicone D <sub>4</sub> )	
	K (L.mol <sup>-1</sup> )	N <sub>agg</sub>	R <sub>g</sub> (Å)	K (L.mol <sup>-1</sup> )	ΔH (cal.mol <sup>-1</sup> )
BU-HDI	23.3	2.8	24.8	2.3 x 10 <sup>5</sup>	8600
BU-TDI	122	6.5	31.3	8.9 x 10 <sup>5</sup>	8000
BU-IPDI	18.8	2.7	27.1	7.6 x 10 <sup>3</sup>	950
BU-TMXDI	7.3	2.1	25.8	2.0 x 10 <sup>5</sup>	9400
BU-HMDI	25.7	4.2	29.0	5.9 x 10 <sup>5</sup>	7600

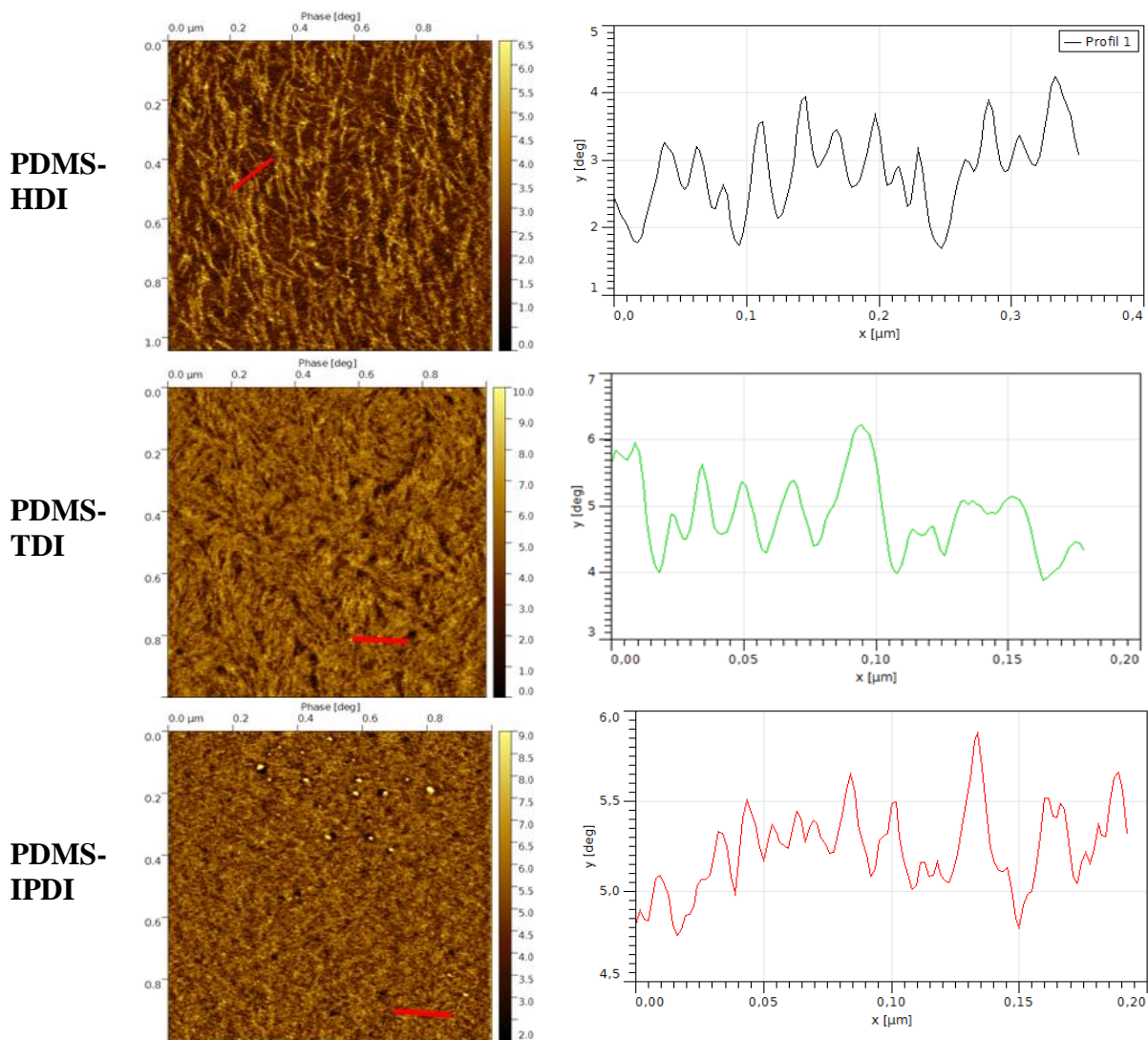
Table 2: Association constant (K), binding enthalpy (ΔH) of models bis-ureas measured in chloroform by FTIR and in silicone D<sub>4</sub> by ITC at room temperature according to the isodesmic model and structural parameters in deuterated toluene (C=0.01 g.cm<sup>-3</sup>) at 20°C extracted from the fits (Figure 20) for the models bis-ureas.

Data are in accordance with the isodesmic model. However, the value of K for BU-IPDI is much smaller than the other bis-ureas. This surprising result is not consistent with IR measurement done in silicone D<sub>4</sub>. If the value of K measured by ITC was correct, the percentage of free N-H at 10mM should be 10%, but IR spectra of BU-IPDI at 10mM exhibits no free N-H absorbance peak (Figure S8). This means that an other phenomenon probably interferes with the equilibrium between free and bonded BU-IPDI such as interactions with the solvent. Anyway, apart from the association constant of BU-IPDI, the same ranking as in chloroform is found in silicone D<sub>4</sub>.

In conclusion, our attempt to correlate supramolecular interaction between model bis-urea stickers to the macroscopic behavior of the segmented copolymers was not successful. The strength of H-bonding between bisurea is here not the key point to describe the bulk system. Such a discrepancy between the strength of hydrogen bonds in solution and the properties of bulk polymers has previously been noted on other systems<sup>34,38</sup>.

### 3. Microstructure

To investigate the impact of the HS on the microstructure of the material, structural analysis was performed on all the PDMS-urea segmented copolymers. AFM images, shown in Figure 21 confirm that a microphase separation occurs for the five silicone-urea copolymers. Upon looking closer, the structure seems well organized for PDMS-TMXDI and PDMS-HDI with nodules of 40 to 50nm and filaments of 20 to 30nm respectively. Meanwhile, for PDMS-IPDI, PDMS-HMDI and PDMS-TDI the size of the hard domains is smaller.



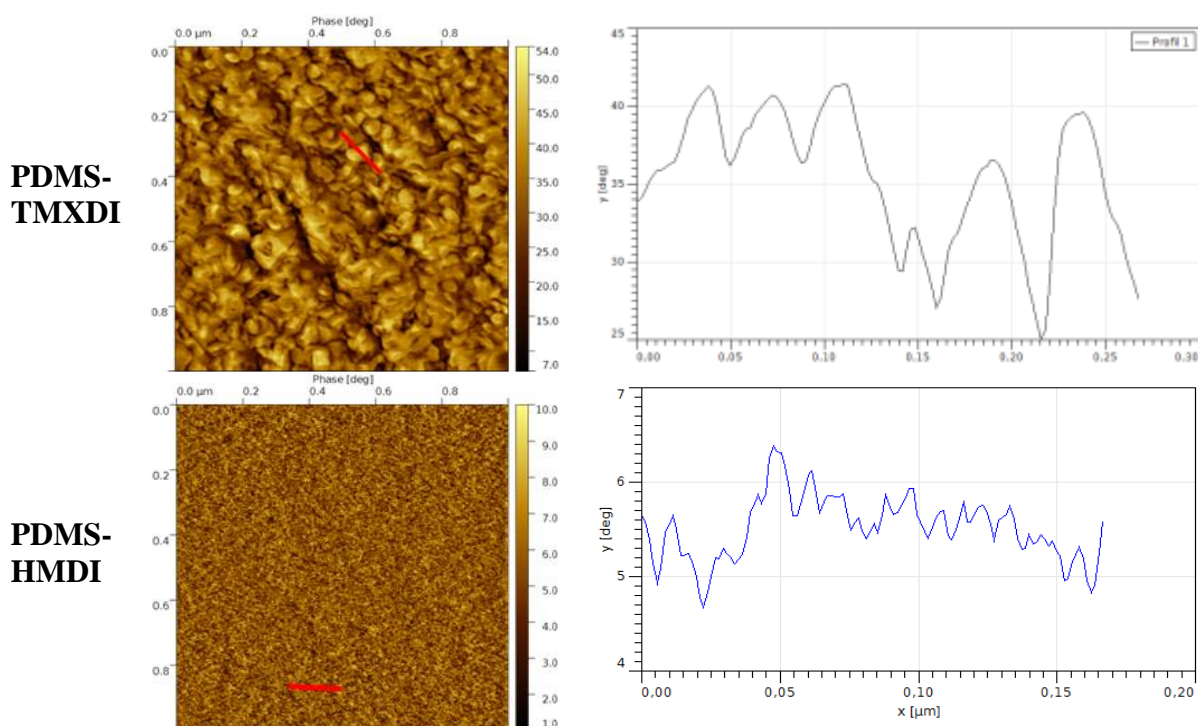


Figure 21: Ambient tapping-mode AFM phase images at room temperature of segmented copolymers PDMS-urea.

Microphase separation and structure therefore depends on the diisocyanate used for the synthesis. It is also possible to correlate the structure to the polymer rigidity. Indeed, the rigidity scale obtained by the tensile modulus measurements is in agreement with the ranking provided by the dimension of the main features found in AFM. Stiff materials as PDMS-TMXDI or PDMS-HDI exhibit the largest microphase separated domains. This observation, coupled with the diisocyanate chemical structure, provides the conclusion that TMXDI and HDI which are symmetrical diisocyanate lead to well organized materials with good mechanical properties.

Regarding the SAXS and USAX signals reported in Figure 22, a similar peak can be found for  $q$  between  $1.2$  and  $1.5 \text{ nm}^{-1}$ . The corresponding distances between  $4.5$  to  $5 \text{ nm}$  represent those between hard domains. The occurrence of this peak provides information about the homogeneity of the copolymer sequence. Besides, all samples follow a  $q^{-3.3}$  dependence for  $q$  lower than  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  reflecting the high hierarchical structure of these segmented copolymers. But unlike AFM images, SAXS signals do not reveal significant differences allowing the comparison of the five samples.

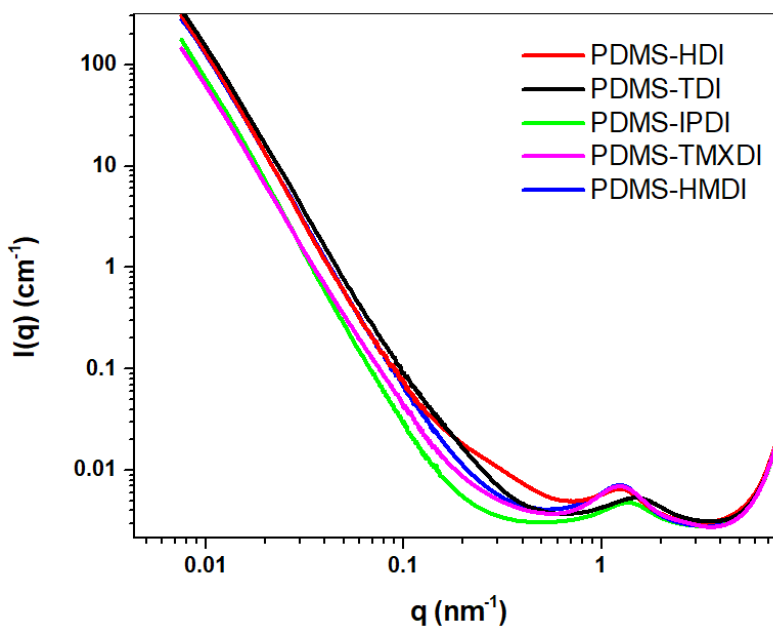


Figure 22: SAXS/USAXS 1D signal of PDMS-urea copolymers.

To summarize, PDMS-TMXDI and PDMS-HDI (symmetrical HS) display a stronger microphase separation than the other segmented copolymers. The micro-organization of PDMS-TMXDI even suggests the presence of a percolated HS network which may be validated by the yield point occurring at 50% strain on the stress-strain curve of PDMS-TMXDI<sup>3</sup> (Figure 16). The microstructure is then the relevant parameter that appears to be correlated to the mechanical properties of PDMS-urea segmented copolymers and symmetrical hard segments are beneficial to improve the mechanical properties of this class of material. In fact, although the differences between the solubility parameters of bisurea and PDMS are greater than with PTHF, results are similar to those obtained for PTHF-urea copolymers<sup>12</sup>.

However, microphase separation and supramolecular interaction properties are temperature dependent. It is important to compare the mechanical properties evolution with the temperature for the five materials.

#### 4. Thermo-mechanical properties

To analyze the mechanical properties evolution with the temperature, mechanical spectroscopy was performed. The storage and the loss modulus are presented in Figure 23. A rubbery plateau is observed for all samples at low temperature; but the breadth and the value of the modulus in the plateau depend on the HS structure. Storage modulus values in the rubbery plateau are coherent with tensile measurement in Figure 16. The decrease of the storage modulus, which coincides with the maximum of the loss modulus, seems sharper for PDMS-HDI and PDMS-TMXDI implying an abrupt transition for the two materials at this temperature.

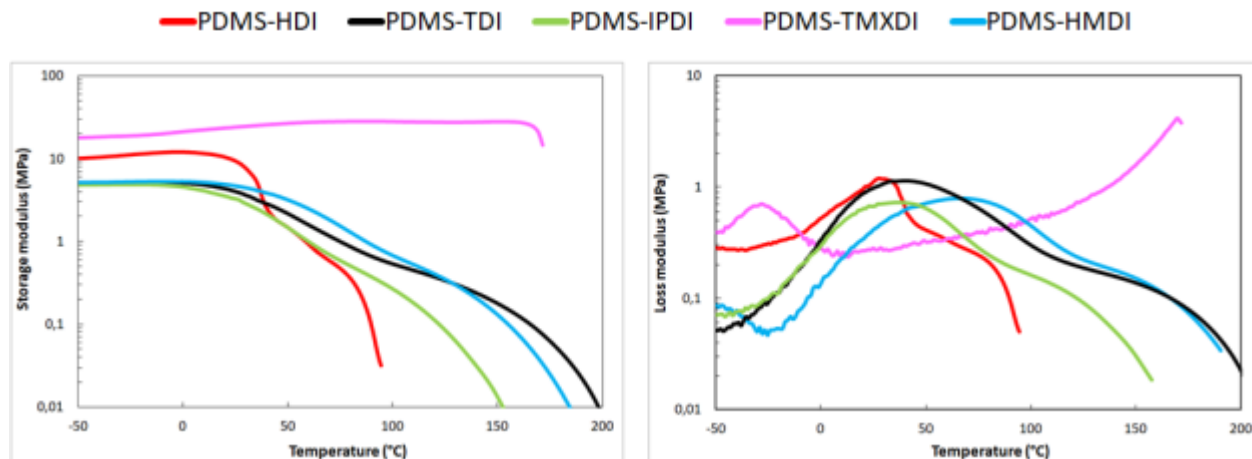


Figure 23: Storage (left) and loss (right) modulus versus temperature for PDMS-HDI (red), PDMS-TDI (black), PDMS-IPDI (green), PDMS-TMXDI (pink) and PDMS-HMDI (blue) (1Hz).

To confirm this effect, the temperature at which the storage modulus reaches 95% of its maximum ( $T_{95\%}$ , Table 3) was measured and used to rescale the data (Figure 24). On this plot, the abrupt transition for PDMS-HDI and PDMS-TMXDI is highlighted. For the three other PDMS-ureas copolymers a common behavior is observed after the rubbery plateau with a small variation for PDMS-TDI 90°C above the transition.

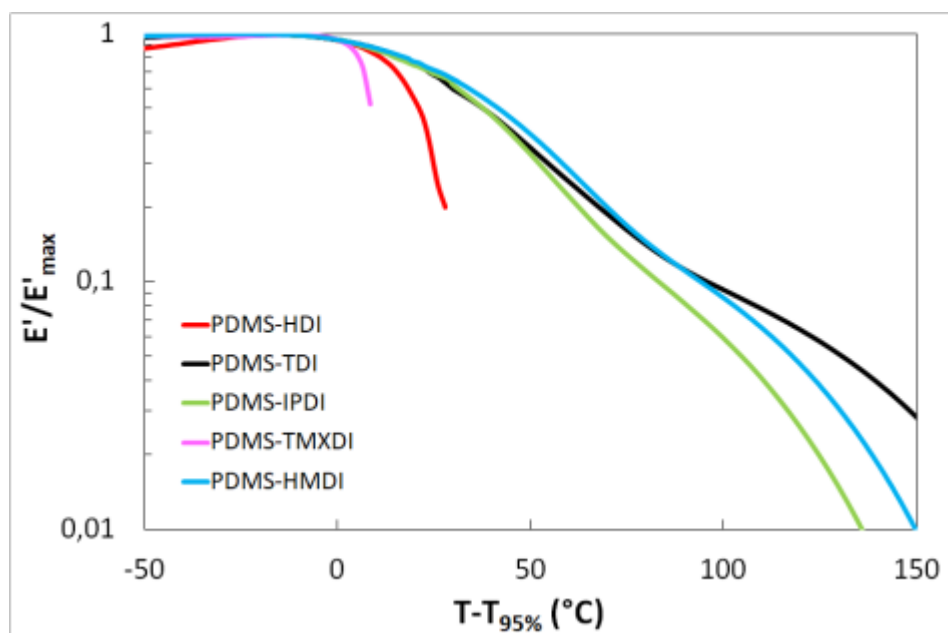


Figure 24: Storage modulus normalized by its maximum versus rescaled temperature for the PDMS-urea copolymers.

This different thermal behavior may be explained by results from DSC measurements (Figure 25). For all the samples a  $T_g$  is detected at  $-120^\circ\text{C}$ , similar to the  $T_g$  of PDMS which confirms that no phase mixing occurs. No endothermic peaks are detected for PDMS-IPDI, PDMS-HMDI



and PDMS-TDI. On the contrary, for both polymers with symmetrical HS, an endothermic peak is measured at 30°C and 170°C for PDMS-HDI and PDMS-TMXDI respectively (Table 3). Symmetry of the HS therefore brings highly structured materials and HS crystallized for those materials. The abrupt transition observed in Figure 24 is therefore due to melting of HS. The occurrence of crystalline parts provides stiffness, but after its melting the material loses any rigidity.

For PDMS-TMXDI this melting temperature is close to degradation temperature measured by TGA (Figure S9), explaining the shift of the endothermic peak in the thermogram in the different cycles.

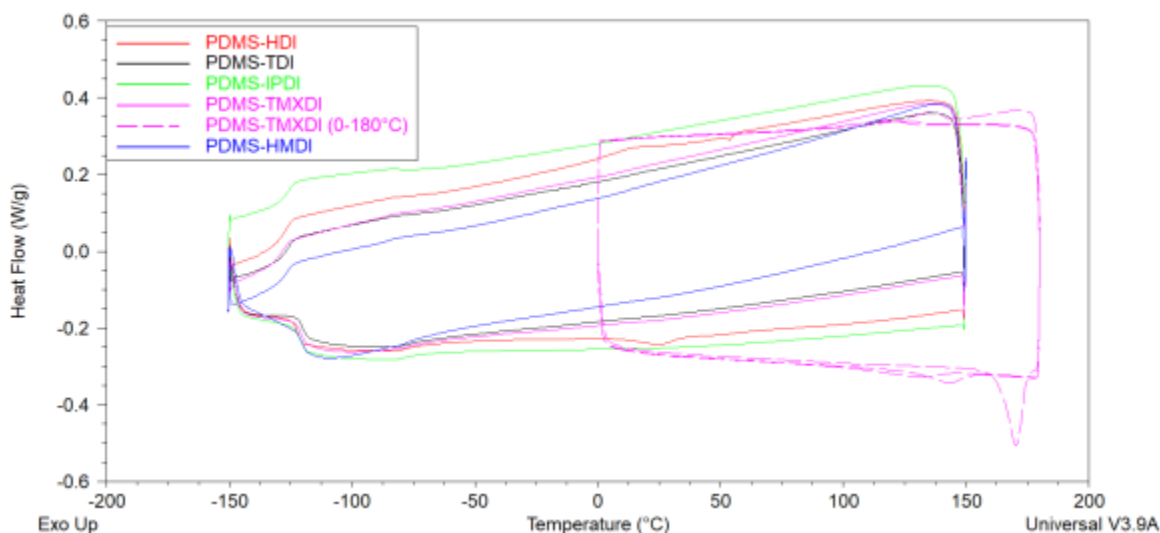


Figure 25: DSC results for PDMS-urea copolymers (-150°C to 150°C at 10°C/min) and for the PDMS-TMXDI (0°C to 180°C at 10°C/min).

Finally the evolution of H-bonding with the temperature was checked by FT-IR measurements. First, at room temperature (Figure 26), it seems that there are no peak in the free C=O and free N-H area ( $1650-1700\text{cm}^{-1}$  and  $3350-3450\text{cm}^{-1}$  respectively) which means that all ureas in the copolymers are hydrogen bonded.

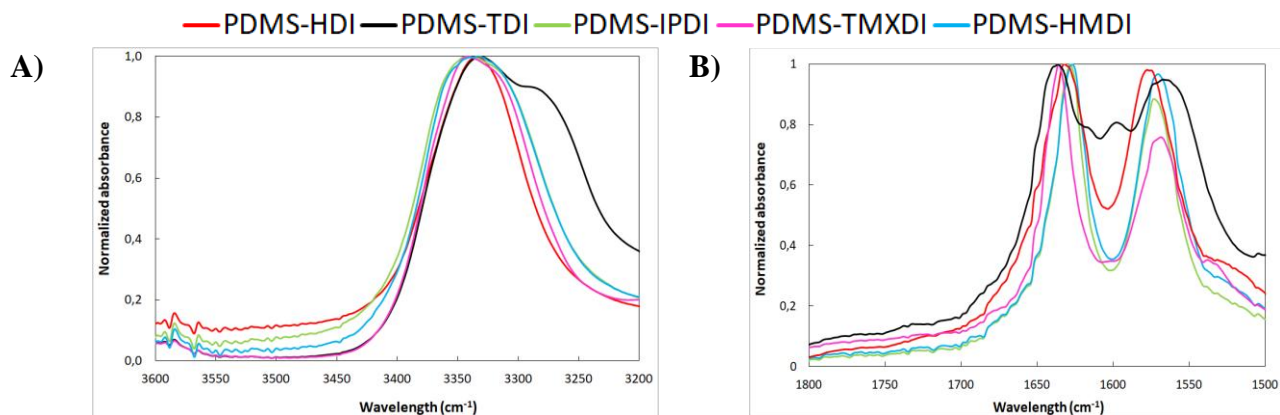


Figure 26: FT-IR spectra of silicone-urea segmented copolymers. Close up in N-H (A) and C=O (B) region (room temperature).

To analyze the evolution of hydrogen bonds with the temperature, the variation of the bonded C=O vibration band (around  $1650\text{cm}^{-1}$ ) was monitored thanks to FT-IR spectra of PDMS-urea copolymers at higher temperatures (Figure S10). The fraction of bonded C=O band was plot in Figure 27. Unsurprisingly, supramolecular interactions decrease with the temperature.

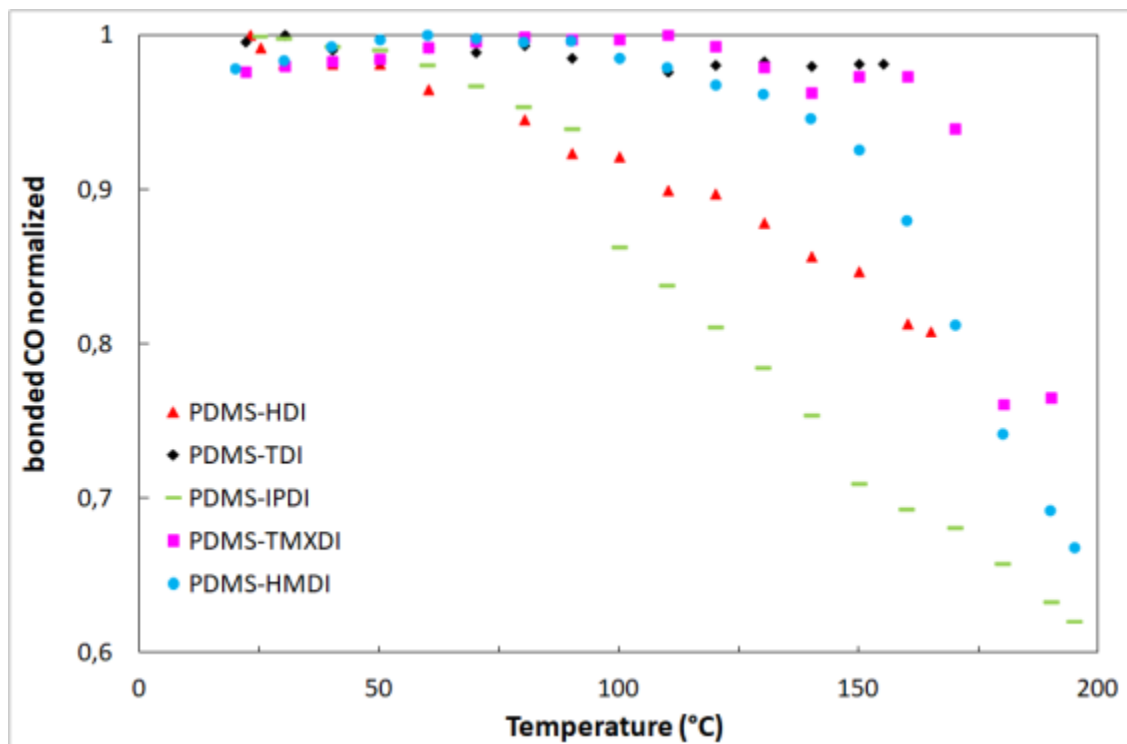


Figure 27: Temperature evolution of the bonded C=O intensity measured by FT-IR (normalized).

As shown in Table 3, the temperature at which 95% of C=O are still bonded ( $T_{95\% \text{ H-bond}}$ ) differs for all samples. For PDMS-HDI and PDMS-TMXDI, the decrease in hydrogen bonds coincides more or less with the melting of HS and the abrupt softening of the elastomer. For copolymers with unsymmetrical HS, the proportion of bonded C=O starts to decrease at a temperature higher

than the softening temperature measured by DMA (Table 3). This means that even above the rubbery plateau, ureas are still mostly bonded but are probably dynamic enough to allow the flow of the chains.

Sample	T <sub>95%</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>95% H-bond</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C) <sup>c</sup>
PDMS-HDI	13	60	30
PDMS-TDI	6	> 155	
PDMS-IPDI	-2	90	
PDMS-TMXDI	163	170	170
PDMS-HMDI	16	140	

Table 3: Characteristic temperatures. <sup>a</sup>Onset of softening determined by DMA, <sup>b</sup>Onset of hydrogen bond loss determined by FTIR spectra, <sup>c</sup>Melting temperature measured by DSC.

Moreover, for PDMS-TDI the percentage of bonded C=O remains constant up to 155°C. This unusual behavior is obviously related to the high association strength measured for BU-TDI (Table 2), and may explain why the decrease in modulus for PDMS-TDI far above T<sub>95%</sub> (Figure 24) is not as steep as for PDMS-IPDI and PDMS-HMDI.

Therefore, two different behaviors are highlighted by this study, depending on the symmetry of the hard segments. On one hand, if the diisocyanate used for the synthesis is symmetric (HDI and TMXDI), materials are rigid (thanks to crystallization of their HS) until the temperature reaches the melting temperature of HS, where materials lose all mechanical properties (due to a low H-bonding strength for those two bisureas). On the other hand with a non symmetrical diisocyanate, materials are softer at room temperature, but the temperature-induced softening is reduced if the hydrogen bonds are strong (TDI). Hence, the mechanical properties of these materials are governed by the microstructure on the rubbery plateau. But above the softening temperature, the storage modulus decrease seems to be influenced by the H-bonding strength.

## C. Conclusion

Five PDMS-urea segmented copolymers differing by their hard segment were synthesized. The effect of chemical structure of HS was investigated by analysis of mechanical and thermo-mechanical properties. It was found that even with a change of only few percent of the formulation of those polymers, the macroscopic behavior was totally different. To understand the results obtained, two interconnected phenomena were investigated: the supramolecular forces and the micro-phase separation.

The key point of the mechanical properties of those PDMS-urea segmented copolymers is the microstructure imposed by the micro-phase separation. The symmetry of the hard segment is a prerequisite to obtain a more pronounced microphase separation which leads to better rigidity.

Concerning the evolution of the mechanical properties with the temperature, once again the symmetry of HS plays a significant role in the thermal resistance of the segmented copolymers. On one hand, for the symmetrical HS (PDMS-HDI, PDMS-TMXDI) the melting of crystalline parts causes the loss of rigidity. On the other hand, for non-symmetrical HS (PDMS-IPDI, PDMS-HMDI and PDMS-TDI), the flow occurs at lower temperature but is less steep if hydrogen bonds are strong enough (PDMS-TDI).

## D. Supporting info

### *Materials*

$\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was provided by Wacker. Monoaminopropyl terminated PDMS: MCR-A12 ( $M_n=2100\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was purchased from Gelest. Isophorone diisocyanate (IPDI), 4,4'-methylenebis(cyclohexyl isocyanate) (HMDI), 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI), 1,3-bis(1-isocyanato-1-methylethyl)benzene (TMXDI) and 2,4-tolylene diisocyanate (TDI) were purchased from Sigma-Aldrich. Methanol was acquired from VWR chemicals. Tetrahydrofuran isocratic grade not stabilized (THF) was received from Carlo Erba and dried before use with a solvent purification system (IT-Inc). Deuterated solvent DMSO- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  and toluene- $d_8$  were obtained from Eurisotop. Finally solvent used for bonded urea quantification silicone  $\text{D}_4$  and chloroform (99.9% extra dry stabilized) were purchased from ABCR and Acros Organic respectively.

### *NMR*

NMR spectra were recorded in a mixture of DMSO  $d_6/\text{CDCl}_3$  (1/5 v/v) with a Bruker Avance 300 (300 MHz) spectrometer.

### *Size exclusion chromatography (SEC)*

SEC measurements were carried out with three PL Gel Mixte C  $5\mu\text{m}$  columns (7.5x300 mm; separation limits: 0.2 to  $2000\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) maintained at  $40^\circ\text{C}$  and coupled to a solvent and sample delivery module Viscotek GPCmax and to a differential refractive index (RI) detector Viscotek 3580. THF was used as the mobile phase at a flow rate of  $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , toluene was used as a flow rate marker. All polymers were injected ( $100\mu\text{L}$ ) at a concentration of  $5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  after filtration through a  $0.45\mu\text{m}$  pore-size membrane. The OmniSEC 4.7 software was used for data acquisition and analysis. Molar masses ( $M_n$ , the number-average molar mass,  $M_w$ , the weight-average molar mass) and dispersity ( $\text{Đ} = M_w/M_n$ ) were derived from a calibration curve based on polystyrene (PS) standards from Polymer Standards Service.

### *Thermo-gravimetric analysis (TGA)*

The stability of the silicone-urea segmented copolymers was analyzed by TGA with the Q50 device from TA Instrument. For each sample, a ramp from room temperature to  $600^\circ\text{C}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ) was performed under a  $\text{N}_2$  flow. The degradation temperature reported is the temperature from which the weight of the sample decreases below 95% of its initial value.

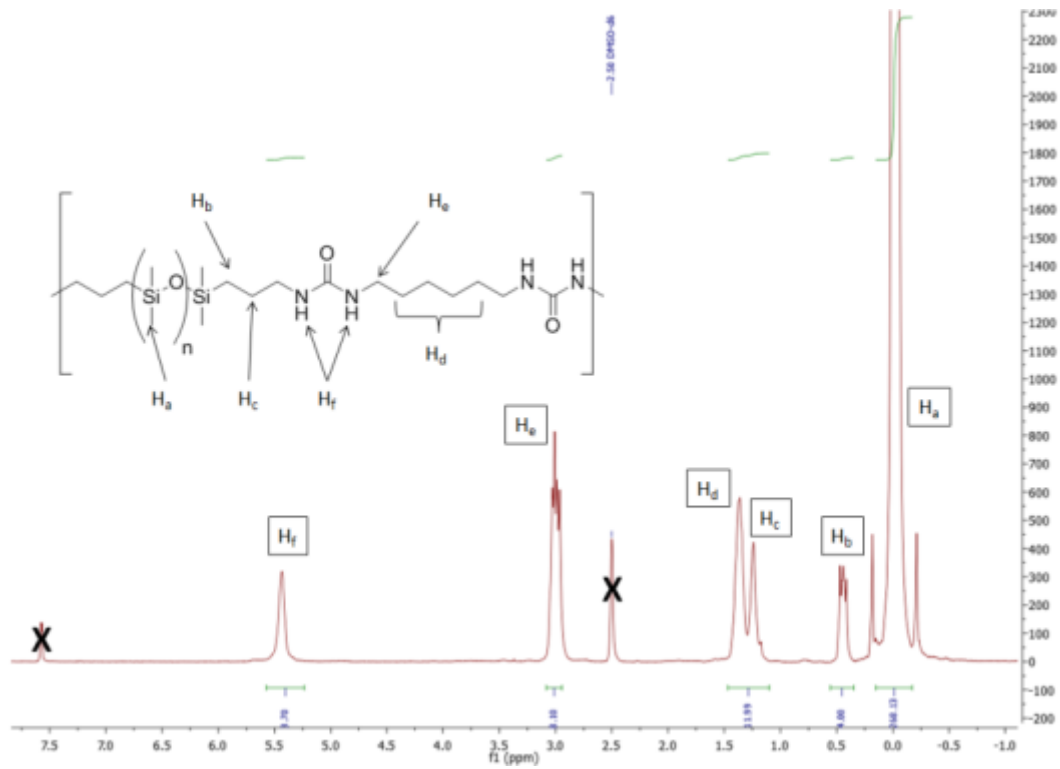
## Polymer Synthesis

Polymers were synthesized following the same protocol as exemplified here for PDMS-HDI. In a 500mL flask, 1.57g (9.34mmol) of hexamethylene diisocyanate was dissolved in 200mL of dry THF. In a 100mL flask, 33.95g (10.47mmol) of  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was dissolved in 35mL of dry THF. Then 20mL of the silicone solution was added to the diisocyanate solution and mixed for 3 hours. Subsequently, in order to approach stoichiometry in reactive functions during the second addition, the 50mL remaining silicone solution were injected with an automatic syringe pump (2.5mL/h). After the second addition, the disappearance of the isocyanate peak ( $2273\text{cm}^{-1}$ ) was checked by FT-IR. When all the isocyanate functions have been consumed, the reaction was stopped. The solution was then precipitated in 2.5L of methanol. The supernatant liquid was removed and a sticky paste was obtained. The product was dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^\circ\text{C}$  for two days. Finally, 10.75g of PDMS-HDI were obtained (yield of 34%).

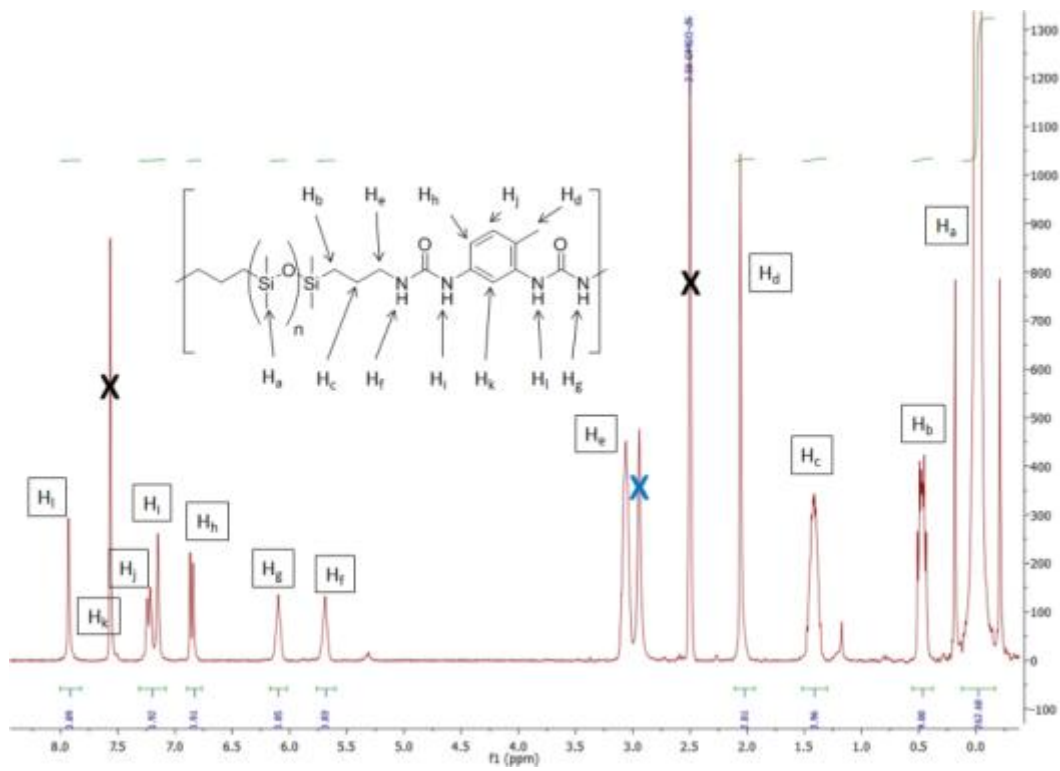
Other segmented copolymers were obtained following the same protocol with the characteristics reported in the table below.

Polymer	Diisocyanate (g)	Silicone (g)	Volume of 1 <sup>st</sup> injection (mL)	Volume of 2 <sup>nd</sup> injection (mL)	Flow rate of 2 <sup>nd</sup> injection (mL/h)	Yield (%)
PDMS-TDI	1.70 (9.76mmol)	33.95 (10.47mmol)	50	20	1.5	88 (29.22g)
PDMS-IPDI	2.10 (9.44mmol)	33.95 (10.47mmol)	20	50	2.5	85 (27.64g)
PDMS-TMXDI	2.44g (9.98mmol)	33.95 (10.47mmol)	50	50	1.5	77 (26.66g)
PDMS-HMDI	2.56 (9.75mmol)	33.95 (10.47mmol)	20	20	2.5	84 (28.65g)

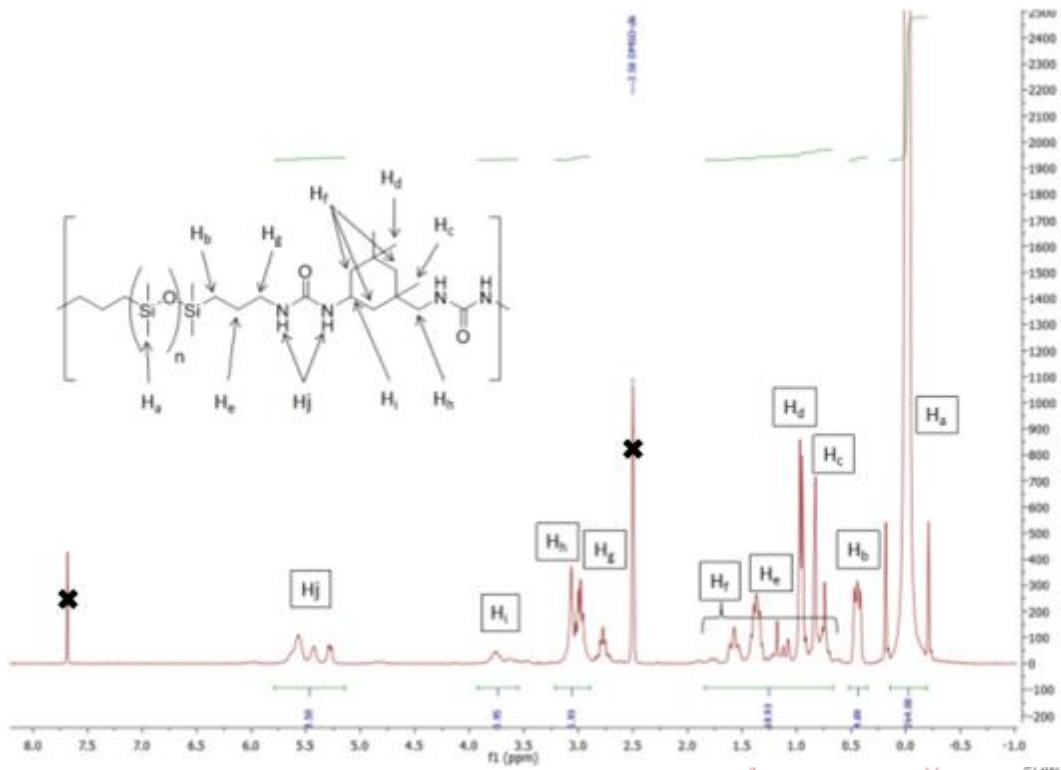
A)



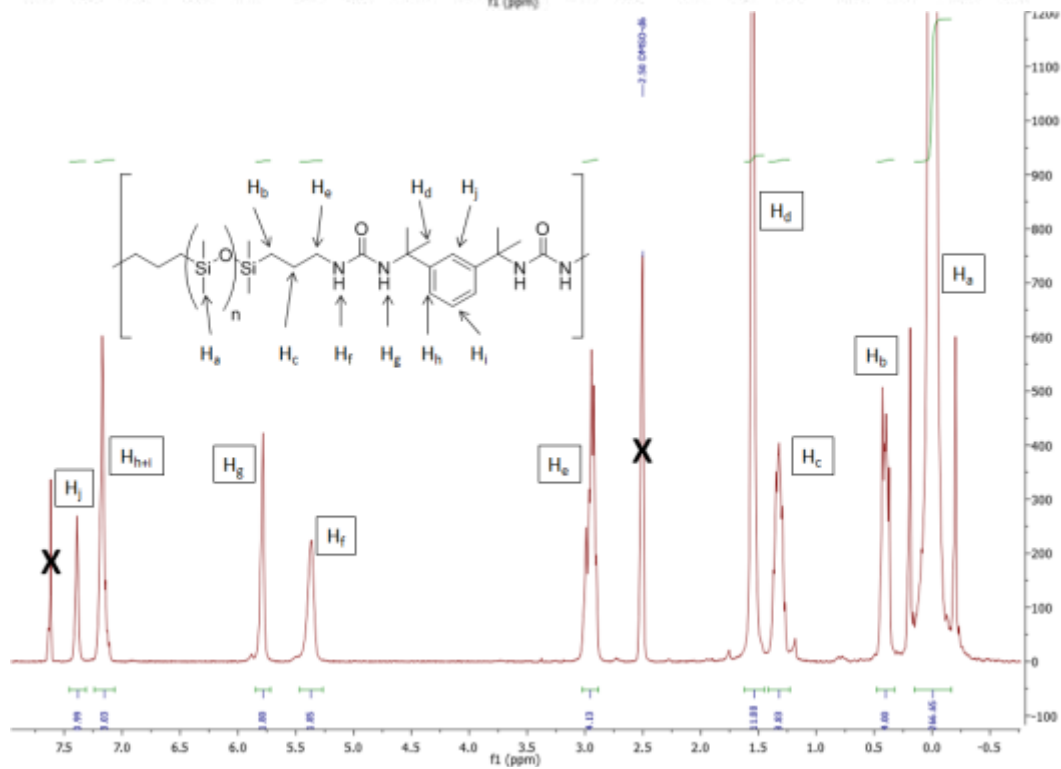
B)



C)



D)





E)

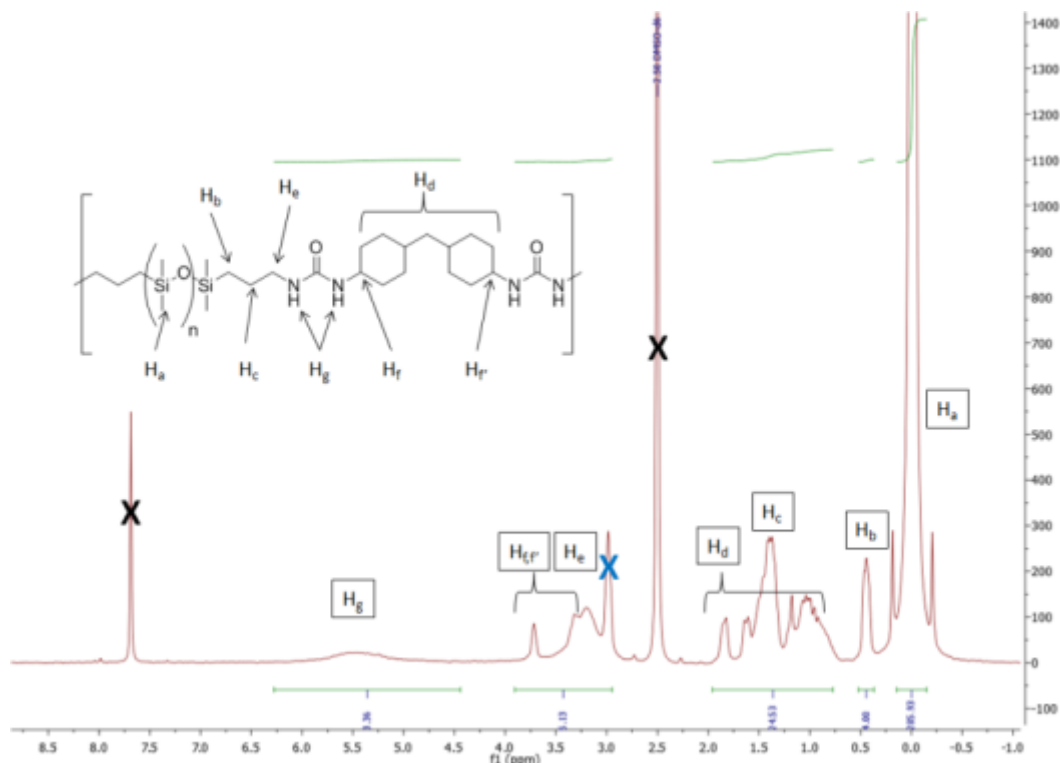


Figure S1:  $^1\text{H}$  NMR spectra in  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$  of PDMS-HDI (A), PDMS-TDI (B), PDMS-IPDI (C), PDMS-TMXDI (D) and PDMS-HMDI (E). Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO d}_6$ ) and blue cross represents residual water.

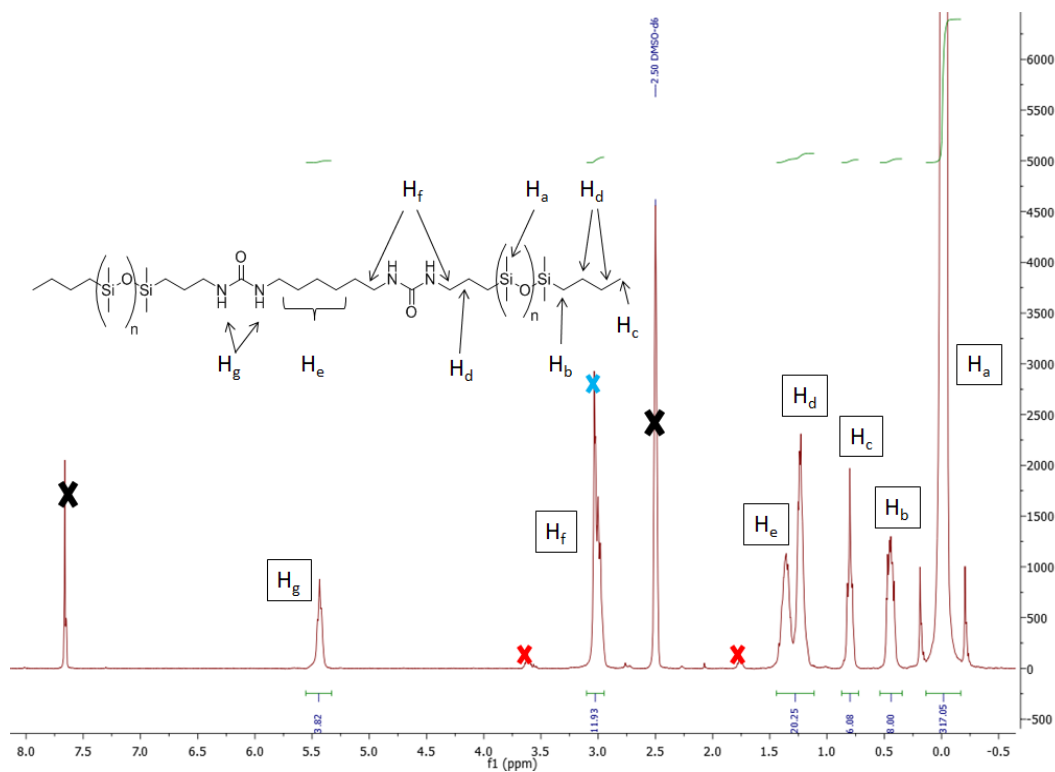
### Model bisurea synthesis:

Model bis-ureas were synthesized following the same protocol as exemplified here for BU-HDI. In a 50mL flask, 0.10 g (0.59mmol) of hexamethylene diisocyanate and 2.27g (1.08mmol) of mono-aminopropyl terminated PDMS (MCR-A12) were dissolved in 10mL of dry THF. The reaction was let for 1 hour under stirring at room temperature. In the same time 0.32g (0.15mmol) of MCR-A12 was dissolved in 10mL of THF. The decrease of the isocyanate peak ( $2273\text{cm}^{-1}$ ) was checked by FT-IR. Then 2mL of the MCR-A12 solution was injected into the reactor and let for 30 minutes. The isocyanate peak was still appearing in the FT-IR spectra, thus 1mL of the MCR-A12 was added again into the reactor. After 30 minutes, the isocyanate peak has disappeared in the FT-IR spectra. The reaction was stopped, and THF was removed using a rotary evaporator. The viscous fluid obtained was then dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $60^\circ\text{C}$  for 1 day. Finally, 2.08g (yield of 81%) of BU-HDI was obtained.

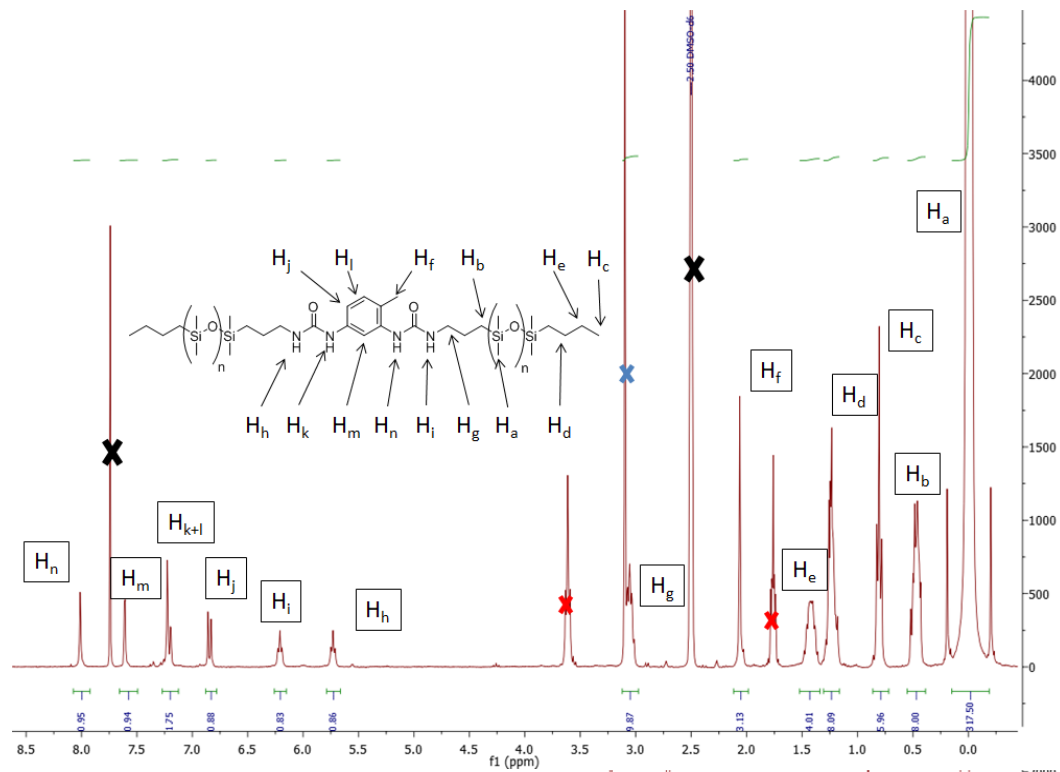
Other model bis-ureas were obtained following the same protocol with the characteristics reported in the table below.

Model bis-urea	Diisocyanate (g)	MCR-A12 (g)	MCR-A12 solution (g)	Volume of 1 <sup>st</sup> injection (mL)	Volume of 2 <sup>nd</sup> injection (mL)	Volume of 3 <sup>rd</sup> injection (mL)	Volume of 4 <sup>th</sup> injection (mL)	Volume of 5 <sup>th</sup> injection (mL)	Yield (%)
BU-TDI	0.11 (0.61mmol)	2.27 (1.08mmol)	0.31 (0.15mmol)	2	2	0.5	1	0.5	75 (2.00g)
BU-IPDI	0.13 (0.59mmol)	2.27 (1.08mmol)	0.32 (0.15mmol)	2	0.5	/	/	/	59 (1.54g)
BU-TMXDI	0.14 (0.58mmol)	2.27 (1.08mmol)	0.31 (0.15mmol)	2	2	/	/	/	79 (2.05g)
BU-HMDI	0.15 (0.57mmol)	2.27 (1.08mmol)	0.32 (0.15mmol)	1	/	/	/	/	81 (2.08g)

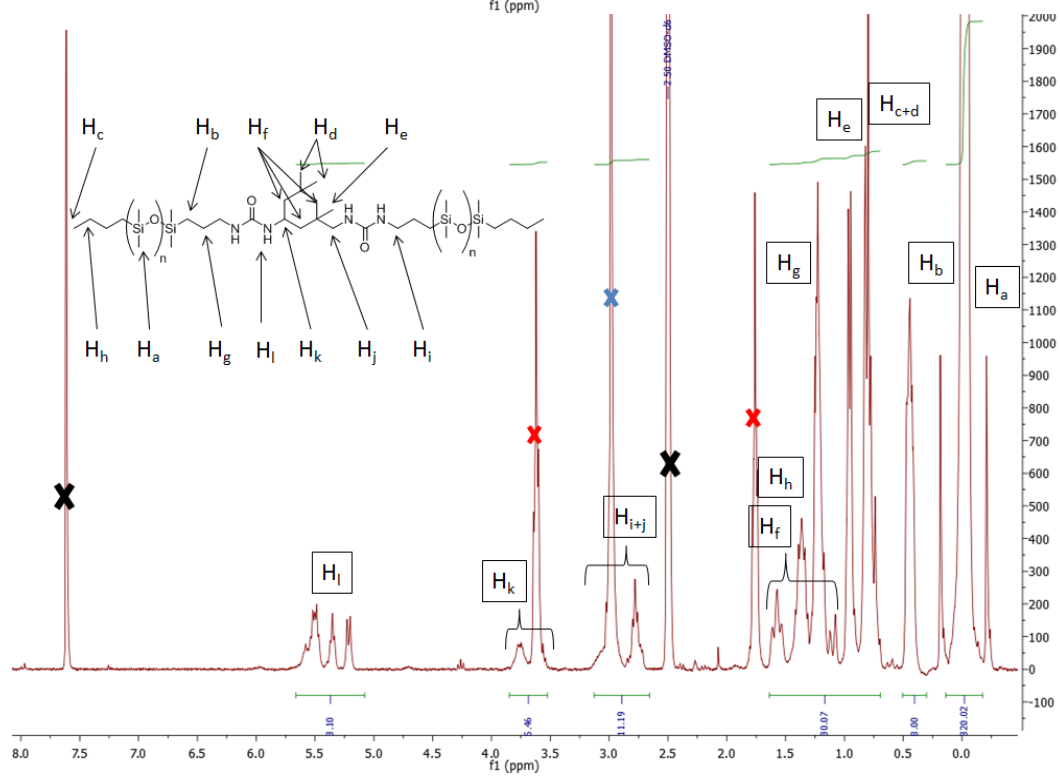
A)



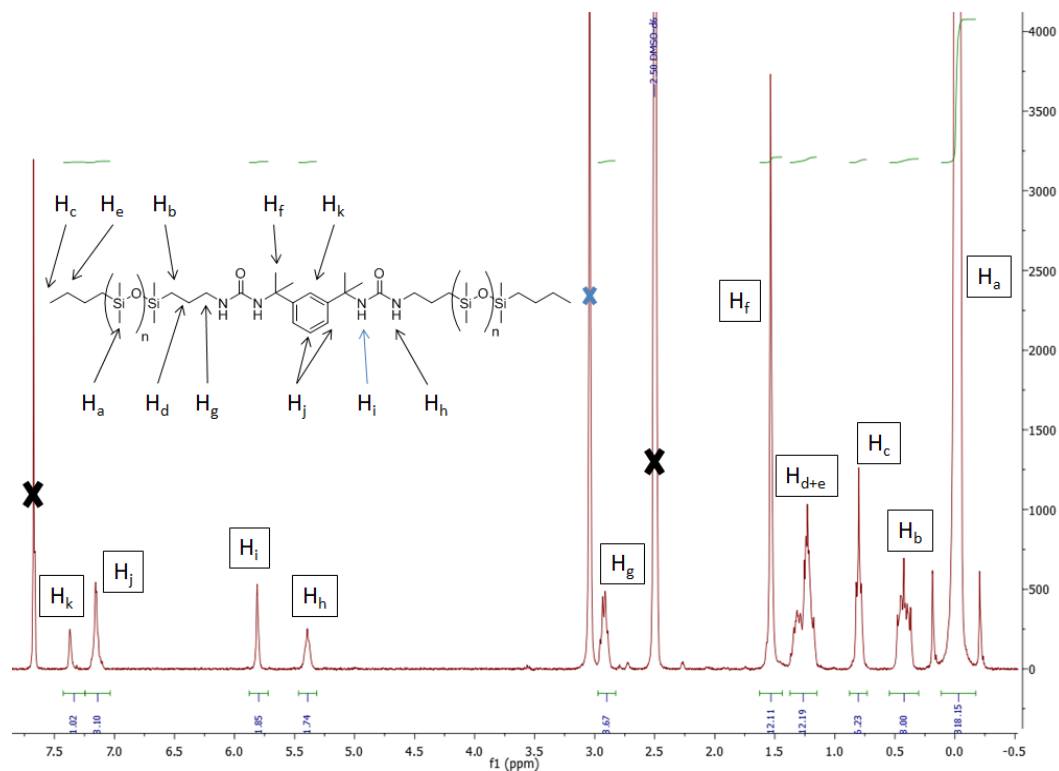
B)



C)



D)



E)

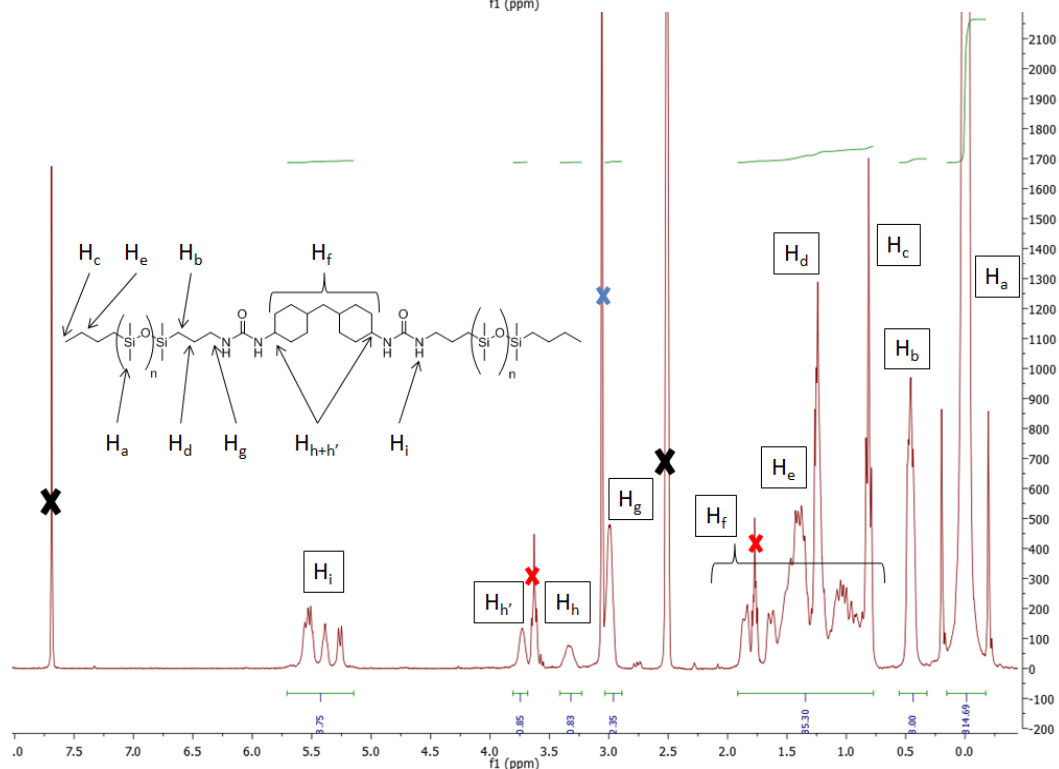


Figure S 2: <sup>1</sup>H NMR spectra in CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub> of BU-HDI (A), BU-TDI (B), BU-IPDI (C), BU-TMXDI (D) and BU-HMDI (E). Black crosses represent NMR solvent (CDCl<sub>3</sub>, DMSO d<sub>6</sub>) blue cross water (in DMSO) and red crosses residual THF.

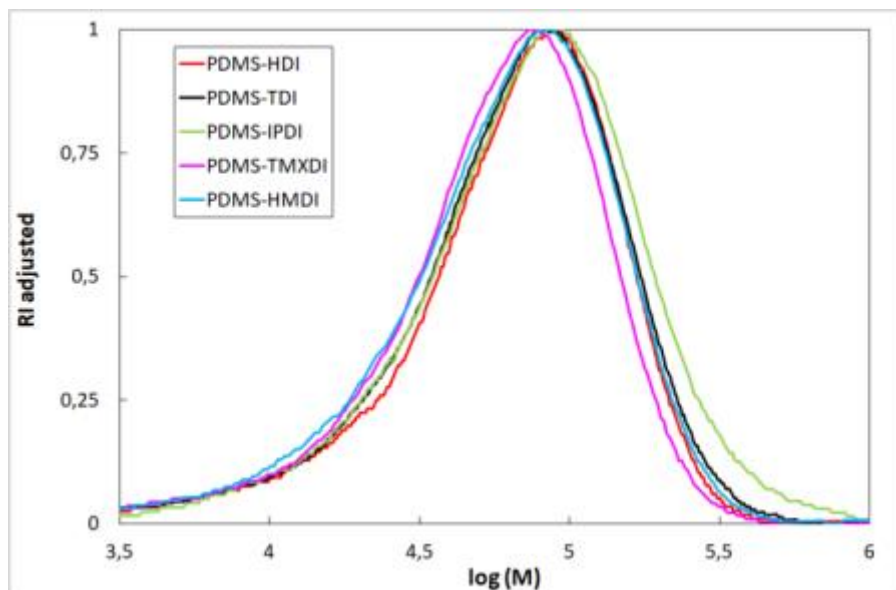


Figure S3: SEC chromatograms of the five silicone-urea segmented copolymers.

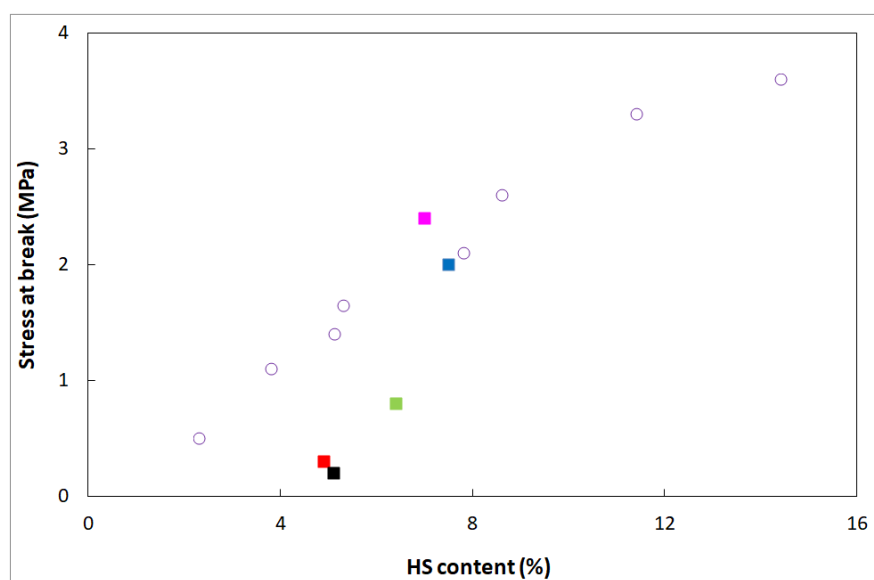


Figure S4: Relationship between stress at break and HS content percentage for our copolymers PDMS-HDI (red), PDMS-TDI (black), PDMS-IPDI (green), PDMS-TMXDI (pink) and PDMS-HMDI (blue) and PDMS-urea copolymers reported by Yilgör et al. (open circle)<sup>4</sup>.

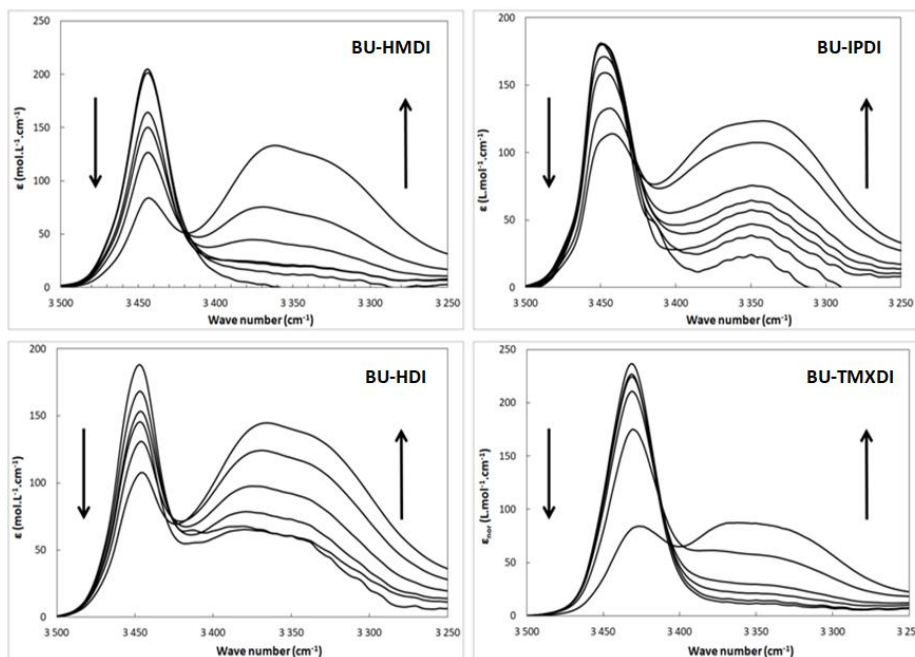


Figure S5: FTIR spectra of solutions of bis-ureas in CHCl<sub>3</sub> for different concentrations. Arrows indicate increasing concentrations (from 0.1mM to 20mM).

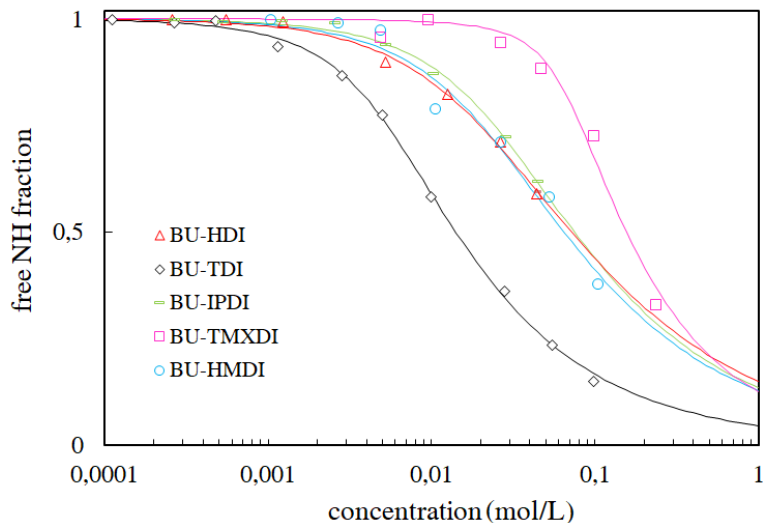


Figure S6: Fraction of free NH bands versus concentration in chloroform at room temperature. Full curves are obtained by the cooperative model ( $K_2 \neq K_n$ ).

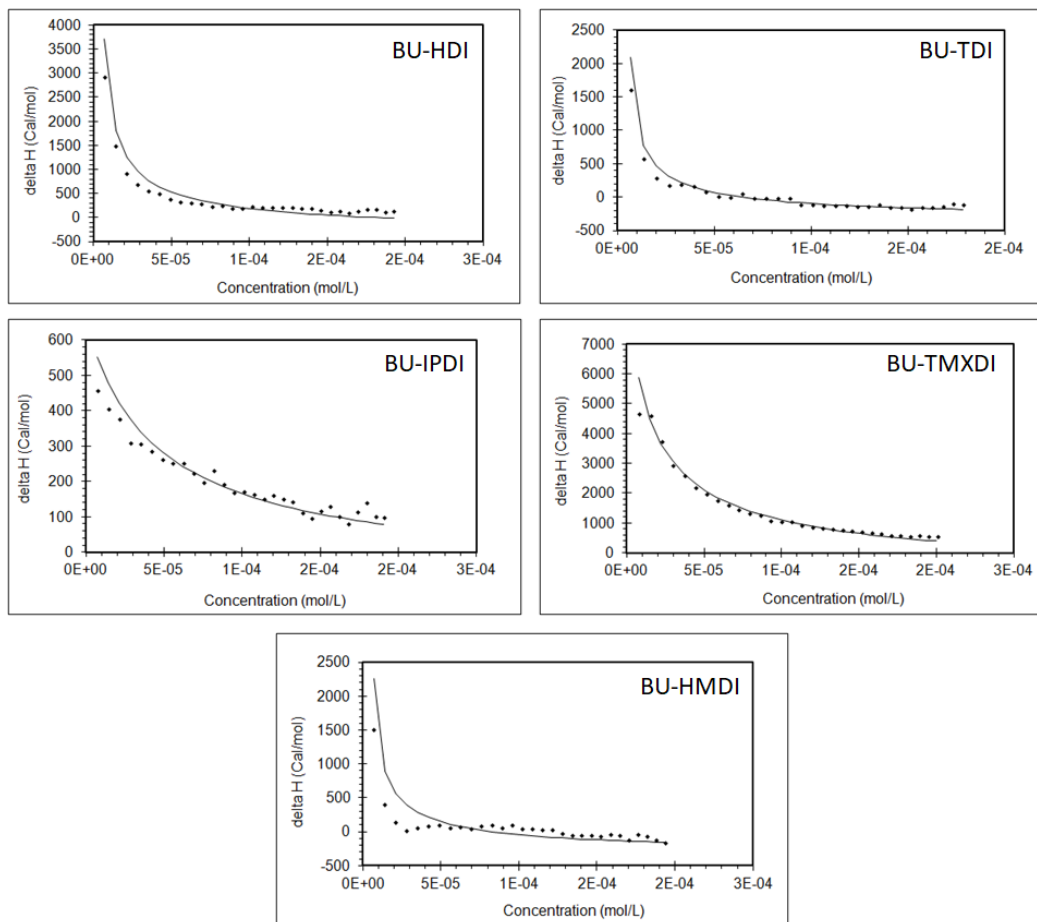


Figure S7: Heat exchange versus model bis-urea concentration in silicone  $D_4$  measured by ITC. Full curves are obtained by fitting with the isodesmic model<sup>37</sup>.

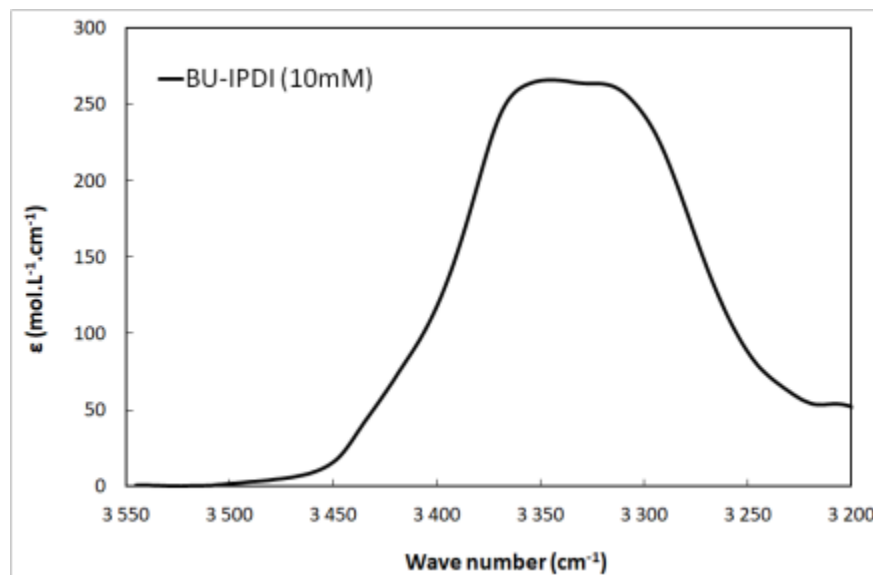


Figure S8: FTIR spectrum of BU-IPDI solution in silicone D4 at 10 mM (room temperature).

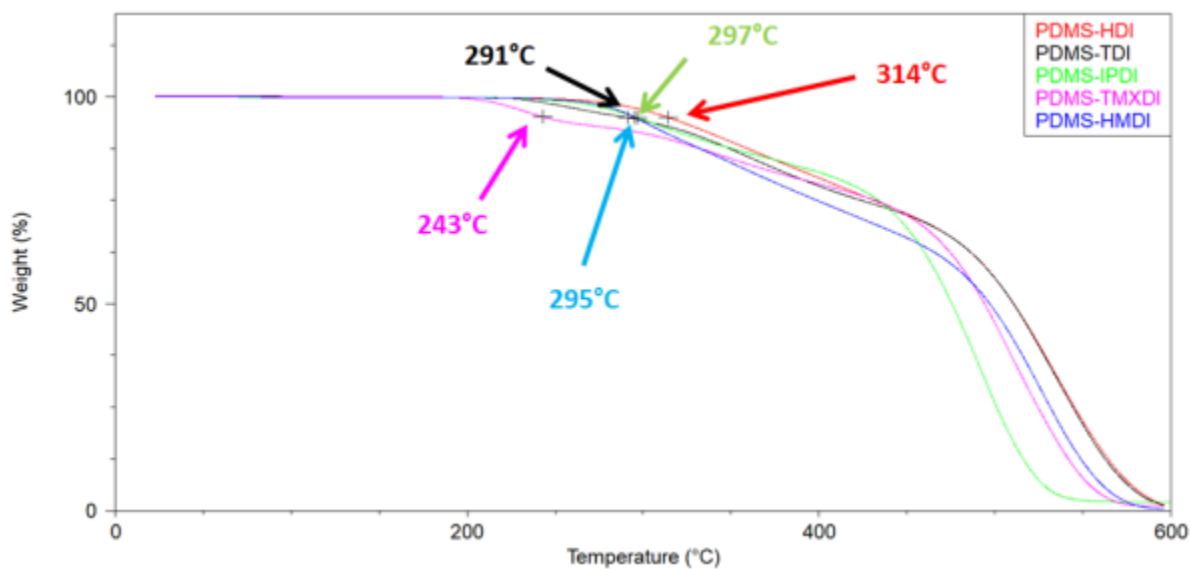


Figure S9: TGA thermograms for the copolymers (5% weight loss indicated with an arrow).



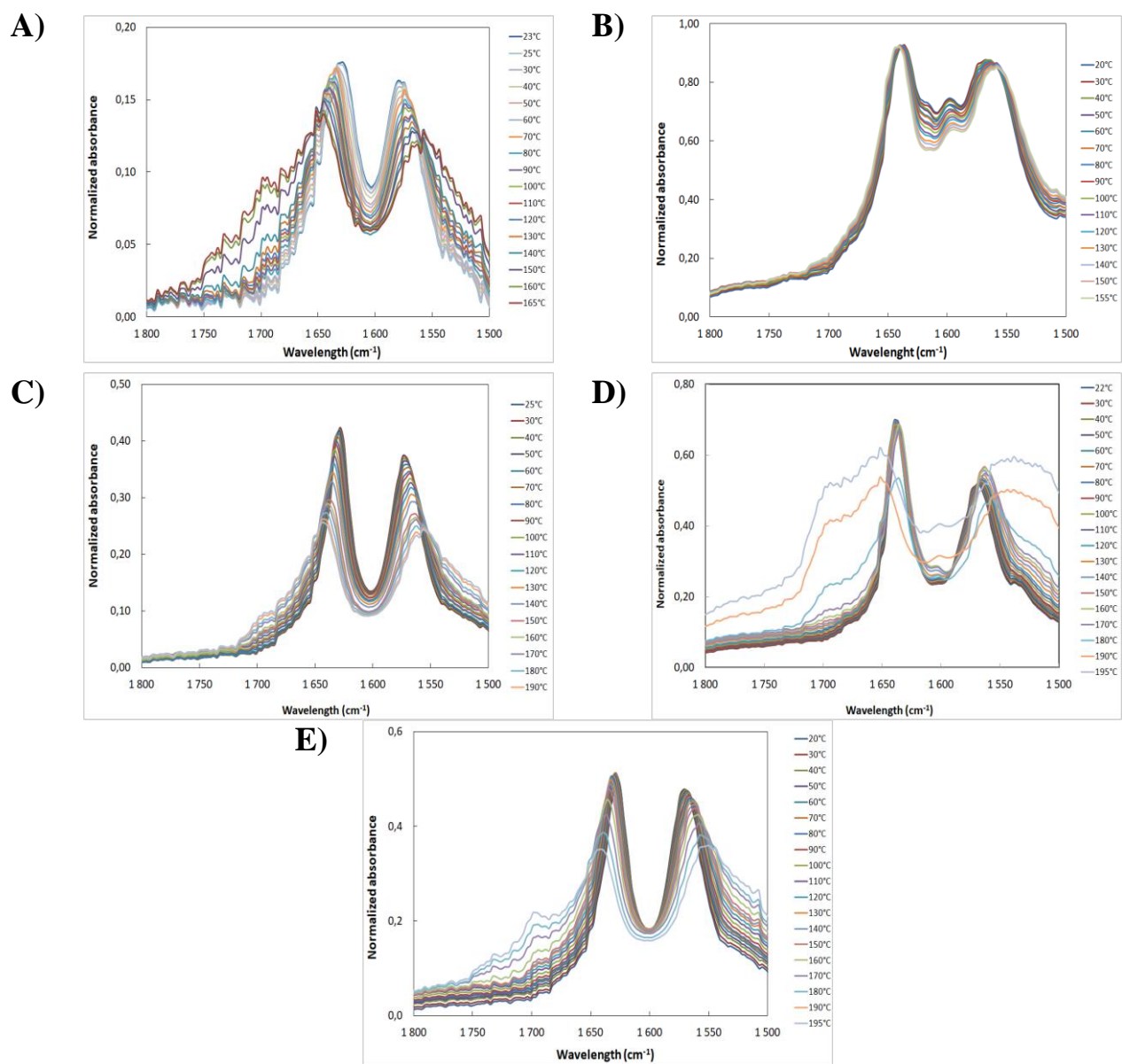


Figure S10: FT-IR evolution of normalized absorbance of PDMS-HDI (A), PDMS-TDI (B), PDMS-IPDI (C), PDMS-TMXDI (D) and PDMS-HMDI (E) with the temperature in the C=O region. The spectra have been normalized by a temperature-insensitive peak (C-H peak at  $2950\text{cm}^{-1}$ )

### III. Références

- <sup>1</sup>Schollenberger C.S.; Scott H.; Moore G.R.; *Rubber Chem. Tech.* **1962**, 35, 742-752
- <sup>2</sup>Yilgör I.; Yilgör E.; Wilkes G.L.; *Polymer* **2015**, 58, A1-A36
- <sup>3</sup>Camberlin Y.; Pascault J.P.; *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1984**, 22, 1835-1844
- <sup>4</sup>Yilgör I.; Eynur T.; Yilgör E.; Wilkes G.L.; *Polymer* **2009**, 50, 4432-4437
- <sup>5</sup>Yilgör E.; Yilgör I.; *Polymer* **2001**, 42, 7953-7959
- <sup>6</sup>Fragiadakis D.; Runt J.; *Macromolecules* **2013**, 46, 4184-4190
- <sup>7</sup>Li C.; Yu X.; Speckhard T.A.; Cooper S.L.; *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, 26, 315-337
- <sup>8</sup>Yilgör I.; Yilgör E.; *ACS Symposium Series* **2007**, 964, p100-115
- <sup>9</sup>Sheth J.P.; Yilgör E.; Erenturk B.; Ozhalici H.; Yilgör I.; Wilkes G.L.; *Polymer* **2005**, 46, 8185-8193
- <sup>10</sup>Sheth J.P.; Aneja A.; Wilkes G.L.; Yilgör E.; Atilla G.E.; Yilgör I.; Beyer F.L.; *Polymer* **2004**, 45, 6919-6932
- <sup>11</sup>Yilgör E.; Yilgör I.; Yurtsever E.; *Polymer* **2002**, 43, 6551-6559
- <sup>12</sup>Das .S.; Cox D.F.; Wilkes G.L.; Klinedinst D.B.; Yilgör I.; Yilgör E.; Beyer F.L.; *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **2007**, 46, 853-875
- <sup>13</sup>Speckhard T.A.; Hwang K.K.S.; Cooper S.L.; *Polymer* **1985**, 26, 70-78
- <sup>14</sup>Li Y.; Kang W.; Stoffer J.O.; Chu B.; *Macromolecules* **1994**, 27, 612-614
- <sup>15</sup>Sheth J.P.; Klinedinst D.B.; Wilkes G.L.; Yilgör I.; Yilgör E.; *Polymer* **2005**, 46, 7317-7322
- <sup>16</sup>Yilgör I.; Yilgör E.; *Polym. Rev.* **2007**, 47, 487-510
- <sup>17</sup>Prisacariu C.; Scortanu E.; *High Perform. Polym.* **2011**, 23, 308-313
- <sup>18</sup>Yilgör E.; Atilla G.E.; Ekin A.; Kurt P.; Yilgör I.; *Polymer* **2003**, 44, 7787-7793
- <sup>19</sup>Ertem S.P.; Yilgör E.; Kosak C.; Wilkes G.L.; Zhang M.; Yilgör I.; *Polymer* **2012**, 53, 4614-4622
- <sup>20</sup>De D.; Gaymans R.J.; *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, 294, 405-413
- <sup>21</sup>Yilgör I.; Eynur T.; Bilgin S.; Yilgör E.; Wilkes G.L.; *Polymer* **2011**, 52, 266-274
- <sup>22</sup>Delebecq E.; Pascault J.P.; Boutevin B.; Ganachaud F.; *Chem. Rev.* **2013**, 113, 80-118
- <sup>23</sup>Aou K.; Schrock A.K.; Ginzburg V.V.; Price P.C.; *Polymer* **2013**, 54, 5005-5015
- <sup>24</sup>Krol P.; *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52, 915-1015
- <sup>25</sup>Stricher A.M.; Rinaldi R.G.; Barrès C.; Ganachaud F.; Chazeau L.; *RSC Adv.* **2015**, 5, 53713-53725
- <sup>26</sup>Krehel M.; Rossi R.M.; Bona G.L.; Scherer L.J.; *Sensors* **2013**, 13, 11956-11968
- <sup>27</sup>Hristov V.; Vlachopoulos J.; *Adv. Polym. Technol.* **2007**, 26, 100-108
- <sup>28</sup>Cui J.; Daniel D.; Grinthal A.; Lin K.; Aizenberg J.; *Nature Mater.* **2015**, 14, 790-795
- <sup>29</sup>Tyagi D.; Yilgör I.; McGrath J.E.; Wilkes G.L.; *Polymer* **1984**, 25, 1807-1816
- <sup>30</sup>Rawiso M.; *J. Phys. IV France* **1999**, 9, 147
- <sup>31</sup>Pensec S.; Nouvel N.; Guilleman A.; Creton C.; Boué F.; Bouteiller L.; *Macromolecules* **2010**, 43, 2529-2534
- <sup>32</sup>Woodward P.J.; Hermida Merino D.; Greenland B.W.; Hamley I.W.; Light Z.; Slark A.T.; Hayes W.; *Macromolecules* **2010**, 43, 2512-2517
- <sup>33</sup>Simic V.; Bouteiller L.; Jalabert M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13148-13154
- <sup>34</sup>Herbst F.; Binder W.H.; *Polym. Chem.* **2013**, 4, 3602-3609
- <sup>35</sup>Chen S.; Binder W.H.; *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 1409-1420
- <sup>36</sup>Chen S.; Yan T.; Fischer M.; Mordvinkin A.; Saalwächter K.; Thurn-Albrecht T.; Binder W.H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13016-13020
- <sup>37</sup>Arnaud A.; Bouteiller L.; *Langmuir* **2004**, 20, 6858-6863
- <sup>38</sup>Cortese J.; Soulié-Ziakovic C.; Tencé-Girault S.; Leibler L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3671-3674



## **Chapitre III :**

**Un nouveau concept permettant l'auto-cicatrisation d'élastomères thermoplastiques**

## Sommaire

I.	Introduction .....	117
II.	Article: An additive to turn a thermoplastic elastomer into a self-healing material .....	120
A.	Experimental section .....	120
B.	Results and discussion.....	123
1.	<i>Chain dynamics</i> .....	125
2.	<i>Microstructure</i> .....	129
3.	<i>Impact of additive molecular weight</i> .....	131
4.	<i>Extension of the concept</i> .....	133
C.	Conclusion.....	135
D.	Supporting info.....	136
III.	References .....	143

## I. Introduction

Les copolymères segmentés PDMS-urée étudiés dans la partie précédente semblent être de bon candidats afin d'obtenir un matériau silicone rigide et auto-réparant. En effet, les modules de traction présentés par ces matériaux (de 0.9 à 35MPa) correspondent à la gamme de rigidité voulue. L'objectif réside maintenant dans l'apport de propriétés auto-réparatrices à de tels polymères.

Contrairement aux polyuréthanes auto-réparants<sup>1,2,3</sup>, la cicatrisation des polyurées est plus ardue, notamment à cause d'une force d'interaction plus importante entre urées<sup>4</sup> créant ainsi des points de réticulation moins dynamiques. Afin d'améliorer les propriétés d'auto-cicatrisation de ces copolymères PDMS-urées, il faut donc augmenter la dynamique des chaînes de polymères. Dans ce but, certaines équipes ont retravaillé la synthèse de copolymères segmentés afin d'y introduire des réactions réversibles<sup>5</sup>, ou de diminuer fortement le pourcentage de phase rigide<sup>6</sup>. Toutefois, ces recherches sont difficilement généralisables à tous les types de copolymères segmentés.

Pour notre part, nous voulons apporter des propriétés cicatrisantes à ces matériaux non pas par modification chimique, mais plutôt par l'ajout d'un additif lors de leur formulation. Ceci permettrait de pouvoir utiliser cet additif sur de nombreux matériaux déjà commercialisés. L'additif utilisé doit alors jouer le rôle de stoppeur de chaîne<sup>7,8,9</sup> en interagissant avec les stickers associatifs du copolymère PDMS-urée tout en créant un défaut dans l'assemblage supramoléculaire. En effet, lorsqu'un tel composé est ajouté lors de la polymérisation supramoléculaire, le degré de polymérisation obtenu est plus faible qu'attendu (Figure 1).

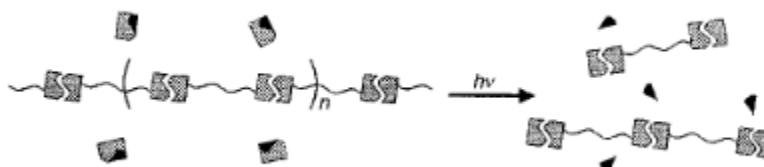


Figure 1: Schéma représentant l'action d'un stoppeur de chaîne sur un polymère supramoléculaire<sup>7</sup>.

Par exemple, Pinault et al. ont utilisé cette technique lors de la polymérisation de bisurées (EHUT)<sup>8</sup>. Ce monomère supramoléculaire peut former des auto-assemblages relativement longs et rigides<sup>10</sup>. Toutefois, lorsque des stoppeurs de chaîne sont ajoutés à la solution d'EHUT (Figure 2), la viscosité diminue grandement. L'utilisation de stoppeur de chaîne, permet ainsi de réduire la taille des assemblages supramoléculaires. Il faut noter néanmoins que cette notion de stoppeur de chaîne a été utilisée exclusivement en solution.

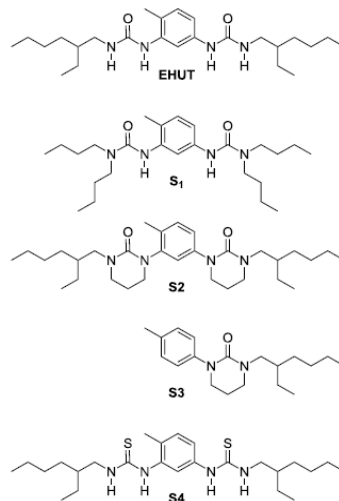


Figure 2: Structures chimiques du monomère supramoléculaire EHUT et de stoppeurs de chaînes (S1-4)<sup>8</sup>.

Notre volonté est alors d'adapter la technologie des stoppeurs de chaînes aux copolymères segmentés PDMS-urée. Comme représenté en Figure 3, ces additifs sont dérivés du motif urée par suppression du caractère donneur (alkylation des urées) ou par réduction du caractère accepteur (utilisation de thiourée). En présence de stoppeurs de chaîne, la ségrégation des stickers supramoléculaires observée pour les copolymères PDMS-urée peut alors être limitée. La formation de clusters organiques plus dynamiques est donc espérée ce qui conduirait à une accélération de la cinétique de cicatrisation.

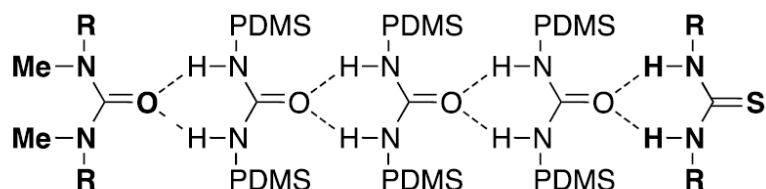


Figure 3: Exemples de stoppeur de chaînes (en gras).

De façon similaire, l'utilisation d'additifs interférant avec l'assemblage supramoléculaire afin d'apporter des propriétés auto-réparatrices a déjà été étudiée par Varley et al. via l'ajout d'acides carboxyliques lors de la formulation d'ionomères<sup>11</sup>. Lorsque ces petites molécules organiques sont ajoutées, on observe la plastification des clusters ioniques ce qui entraîne une chute des propriétés mécaniques et une augmentation de la cinétique d'autoréparation. L'ajout de stickers peu ou non associatifs permet d'augmenter la dynamique des nœuds de réticulation conduisant à de meilleures propriétés autoréparatrices. Bien entendu, l'augmentation de la dynamique des clusters supramoléculaires s'accompagne souvent, comme dans l'exemple précédent, d'une perte de rigidité du matériau. Afin d'obtenir un caractère auto-cicatrisant sans

compromettre les propriétés mécaniques du matériau, notre attention s'est focalisée sur des stoppeurs de chaînes macromoléculaires. Tout comme dans la matrice formée par le copolymère segmenté PDMS-urée, les stickers non-associatif seront liés par des groupements polydiméthylsiloxane. Nous espérons ainsi que la forte masse molaire de l'additif va limiter l'assouplissement du matériau induit par la perturbation du réseau supramoléculaire, notamment en maintenant la connexion entre les blocs durs.

Nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps les copolymères PDMS-urée, synthétisés à partir de TDI, en tant que matrice. Comme vu dans le chapitre précédent, ces matériaux ne présentent pas de cristallisation des phases dures, ce qui aurait été un frein à la cicatrisation du matériau (dynamique des phases dures bloquée en dessous de la température de fusion). De plus ces matériaux possèdent déjà de faibles propriétés auto-cicatrisantes à température ambiante (50% de récupération de contrainte à rupture après 2 semaines)<sup>12</sup>. Ces propriétés peuvent être augmentées par l'ajout d'huile siliconée mais une fois encore cela s'accompagne d'une forte chute du module de Young (0,2MPa)<sup>12</sup>. Nous espérons que l'utilisation de stoppeur de chaîne macromoléculaire permet de ne pas réduire de façon rédhibitoire la rigidité du matériau.

La partie suivante s'intéresse donc à l'utilisation d'un additif, dont la structure chimique s'apparente à celle d'un stoppeur de chaîne, dans la formulation de copolymères segmentés PDMS-urée. Puis l'effet de cet additif sur les propriétés mécaniques ainsi que sur l'auto-cicatrisation du matériau est mesuré.



## II. Article: An additive to turn a thermoplastic elastomer into a self-healing material<sup>A</sup>

### A. Experimental section

#### *Matrix synthesis*

The experimental procedures are provided in supporting information part. In short, the matrixes were synthesized by addition of  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n \approx 3300 \text{ g.mol}^{-1}$ ) to TDI in a THF solution. The final products were obtained with a yield from 73 to 82%. In this paper the samples are named PDMSXX-TDI-YY where XX is the number of repeat units of the silicone blocks and YY the number of repeat units of the overall polymer.

#### *Additives synthesis*

The additives were synthesized by a similar procedure from the relevant diisocyanate (TDI or IPDI) and N-ethylaminoisobutyl terminated polydimethylsiloxane ( $M_n=2600 \text{ g.mol}^{-1}$ ). See supporting information for details. The samples are named STO-PDMS-TDI-YY or STO-PDMS-IPDI-YY where YY is the number of repeat units of the polymer.

#### *Additive/matrix formulation and film preparation*

Blends were prepared by solvent casting. A calculated amount of matrix and additive were dissolved independently in a good solvent (10mL of THF per gram of product). After stirring for 5 hours, the two solutions were combined and stirred for one night. Then the solution was poured into a partially closed polypropylene mold to allow slow solvent evaporation. After 1 day, the mold was open and the film was left 1 more day at room temperature. Then the mold was placed in a vacuum oven ( $10^{-3}$  mbar,  $60^\circ\text{C}$ ) for 1 day. After the thermal treatment the films were removed from the mold and stored at room temperature. The film thickness was 0.5 to 1 mm.

#### *Tensile testing*

Tensile tests were performed on a standard tensile Instron machine, model 5565. The device used a 100 N load cell (with a relative uncertainty of 0.1 % in the range from 1 to 100 N) and a video extensometer which follows the local displacement up to 120 mm (with a relative uncertainty of 0.11 % at full scale). *Monotonic tensile tests* were carried out on strip shaped samples, following the ISO4661-1 standard. Samples were cut from the films and had a reduced section of 5 mm-width x 0.5 to 1 mm-thickness. Tests were carried out at a velocity of  $1.2 \text{ mm.s}^{-1}$  (corresponding to a nominal strain rate of  $0.06 \text{ s}^{-1}$ ) until failure. All samples were marked with two dots within the reduced section, for their recognition by the video extensometer. During the test, the force (F)

---

<sup>A</sup>Ce travail a fait l'objet d'un depot de brevet (L. Bouteiller, L. Simonin, S. Pensec, F. Ganachaud, R. Bronimann « Composition auto-cicatrisante » déposé le 1<sup>er</sup> août 2018 par Sorbonne Université.

and the displacement ( $\Delta L$ ) were recorded and the nominal stress ( $\sigma = F/S_0$ ) and the nominal strain  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \Delta L/L_0$ ) were calculated. Regarding the *stress relaxation experiments*, strip shaped samples (30 mm x 5 mm) were used, the gauge length (initial distance between jaws) was taken constant ( $L_0 \sim 20$  mm) for all the tests. The samples were stretched up to 20% strain at a velocity of  $10 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  (corresponding to a nominal strain rate of  $0.5 \text{ s}^{-1}$ ), then the strain was maintained fixed over time and the resulting stress was recorded. Initial time is set at the time when the stress reached its maximal value.

#### *Mechanical spectroscopy*

Mechanical spectroscopy measurements were conducted to determine moduli of the matrix and the blends from  $-50^\circ\text{C}$  to  $200^\circ\text{C}$  at MATEIS (INSA Lyon) by Guillaume Falco. The Dynamic Mechanical Analysis (DMA) was employed until  $25^\circ\text{C}$  while rheological analysis was used for higher temperatures. The DMA experiments were performed in tensile mode on a TA Instruments DMA Q800 under  $\text{N}_2$  atmosphere with a  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  heating rate and 0.1% strain amplitude. The sample dimensions were 6.00 (length), 3.00 mm (width) and 0.70 mm (thickness) ( $\pm 0.01$  mm). Rheological measurements were done on an Anton Paar MCR 702 TwinDrive at  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere. A 25 mm parallel plate with 0.5 mm gap, a constant normal force of 0.1 N and 1 % oscillatory shear deformation was applied. Each sample was placed on the lower plate at  $160^\circ\text{C}$  before reducing the gap by bringing down the upper plate. The  $G'$  and  $G''$  moduli collected was multiplied by a factor of 3 in order to be superposed to  $E'$  and  $E''$  values obtained by DMA. No other shift of the moduli values was used to correlate DMA and rheology data. The rheological instrument was also used to build master curves for the samples. Samples were subjected to 1% oscillatory shear deformation over a wide temperature range (from  $30^\circ\text{C}$  to  $160^\circ\text{C}$ ). The sample was annealed at  $160^\circ\text{C}$  and frequency sweeps were isothermally carried every  $10^\circ\text{C}$  down to  $30^\circ\text{C}$ . A frequency sweep ranging from 100 to 0.1 Hz was applied (100 to 0.01 Hz for  $160^\circ\text{C}$ ). Five points was recorded by decade distributed according to a logarithmic scale. Resulting curves were only shifted along the frequency axe using time-temperature superposition (TTS) to build master curves.

#### *Self-healing experiments*

Three procedures were used to measure self-healing efficiency:

- Strip shaped samples were notched from one edge and initial crack length was about half of the initial width. Notched samples were left for 24h at room temperature with the cut surfaces in close contact. Then tensile measurements were done, and healing efficiency was measured as the strain at break recovery.
- Rectangular samples of 3.00 mm width and 0.70 mm thickness ( $\pm 0.01$  mm) were cut of half of the sample section ( $\sim 1.5$  mm long) using a razor blade mounted in a guillotine device. Then, both cut surfaces were put back into close contact by applying a slight pressure and the sample was placed on a glass lamella and the temperature was raised to

50°C. The evolution of the crack within the sample was followed by optical microscopy on a ZEISS axiophot microscope. A transmission dark-field mode was used in order to highlight the reflecting crack surface inside such transparent materials.

- Samples were cut directly into the mold used for the shaping. A slit (2.5cm) was made with a razor blade, and then a plate of the same dimension as the sample (weight:10g) was placed on the top of the cut sample, to allow optimal contact between cut interfaces. Healing efficiency was calculated by measure of the slit length with time.

#### *Atomic force microscopy (AFM)*

Atomic force microscopy pictures were taken at MATEIS (INSA Lyon) by Florent Dalmas. AFM was conducted on a Dimension 3100 AFM device connected to a Nanoscope V scanning probe controller (VEECO Instruments, Plainview, NY). All images were obtained at ambient temperature in tapping mode using a pointprobe-plus® silicon (PPP-NCH-50) from Nanosensors with a high resonance frequency of about 300 kHz. A lateral resolution of 3-5 nm can be achieved by this configuration with a vertical resolution of 0.5 nm. Surfaces of bulk samples were prepared by cryo-ultramicrotomy on a Leica UC7 microtome at -150 °C using a diamond knife from Diatome. All AFM images thus show the bulk microstructure of each sample. Very flat surfaces can be obtained with this technic and only phase images (highlighting a hard/soft contrast) will be shown in the present paper.

#### *Static small angle X-ray scattering (SAXS) and ultra-small angle X-ray scattering (USAXS)*

SAXS and USAX experiments were performed on the ID2 beamline of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble (France) by Guillaume Falco. For SAXS measurements, the sample-detector distance was 1 meter and the exposure time was set at 0.5 second while for the USAXS investigations, the distance between sample and detector was 10 meters and the exposure time was set at 0.05 second. A shift has been applied on USAXS y-*abscissa* data to obtain an optimal superposition with SAXS data in both common *q* domains. The SAXS/USAXS two-dimensional (2D) patterns of samples have not show any preferential orientation of the five copolymers.

## B. Results and discussion

Based on our previous study [chapitre précédent], we chose a TDI-based PDMS-urea segmented copolymer as matrix (Figure 4.A) to avoid hard segments crystallization. The additives have a structure very similar to the matrix to ensure a good miscibility, except that the H-bond donor character was strongly reduced (STO-PDMS-TDI-ZZ in Figure 4.B) by introducing ethylated urea moieties<sup>9</sup>. They were obtained by polycondensation of telechelic ethylaminopropyl terminated PDMS and TDI. A low molar mass methylated mono-urea (STO-MUREA, Figure 4.B) was also considered as a reference.

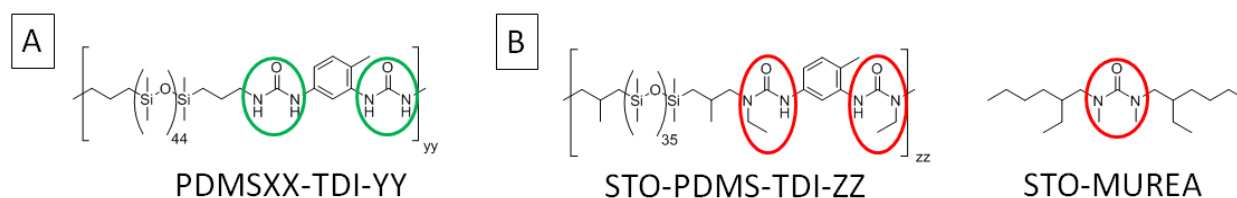


Figure 4: Chemical structures of silicone-urea segmented copolymer matrix (A) and chain stopper additives based on alkylated urea (B). Green circle represents an associative sticker whereas red circle indicates an alkylated urea.

The composition of the blends used in this study are reported in Table 1.

Sample	Matrix	Additive	Additive percentage <sup>a</sup> (%)
M <sub>Orga</sub>	PDMS44-TDI-13	STO-MUREA	10
M <sub>1</sub>	PDMS44-TDI-13	STO-PDMS-TDI-1	10
M <sub>10</sub>	PDMS44-TDI-13	STO-PDMS-TDI-10	10

<sup>a</sup>Based on urea mole fraction

Table 1: Blends composition.

First, we investigated the effect of the addition of 10% in urea molar equivalent of additive in the matrix. The blends M<sub>10</sub> and M<sub>Orga</sub> and the corresponding matrix were compared (formulation in Table 1). Tensile measurements (Figure 5 and Table 2) show that both additives reduce the tensile modulus and stress at break compared to the pure matrix. However, the softening effect is much more dramatic for M<sub>Orga</sub> than for M<sub>10</sub>. In the case of the high molar mass additive (M<sub>10</sub>), the tensile modulus decreases only by 20%, whereas the blend containing the low molar mass additive (M<sub>Orga</sub>) yields under a low stress and even creeps at room temperature (Figure 6.c).

Then to estimate the self-healing efficiency, tensile measurements were done for the pristine (uncut) sample, the healed sample and one which was cut the same way just before measurement (Figure 5). Healing efficiency was measured from the stress at break recovery. Thanks to these

three curves a self-healing efficiency scale may be set up. The freshly cut sample represents 0% healing and on the other hand the uncut one represents 100% healing.

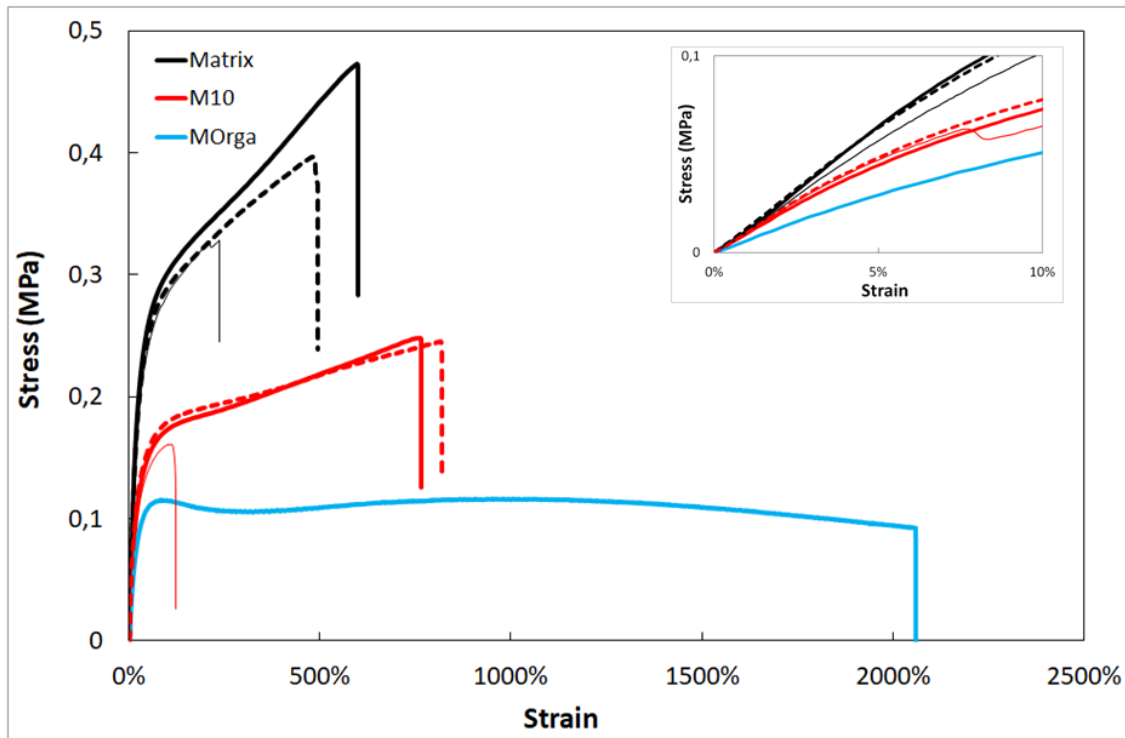


Figure 5: Stress-strain curves for the matrix PDMS44-TDI-13 (black) and blends  $M_{10}$  (red) and  $M_{Orga}$  (blue). Thick lines are for uncut samples, dotted lines represent samples cut 24 hours before testing and thin lines show samples cut just before testing. In insert are shown first strain percentages allowing Tensile Modulus determination. Measurements and healing are performed at 22°C.

Regarding self-healing ability, the matrix exhibits limited self-healing properties with an efficiency of 50% after 24 hours at room temperature. This result already observed<sup>12</sup> is improved with the blend  $M_{10}$  for which the maximum stress recovery is about 90%. The healing kinetic is thus faster for the blend  $M_{10}$  than for the matrix PDMS44-TDI-13.

		Tensile Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Self-healing efficiency (%)
<b>PDMS44-TDI-13</b>	Uncut	<b>1.20</b>	0.47	600	
	Not healed		0.33	230	
	Healed		0.40	490	<b>50</b>
<b><math>M_{10}</math></b>	Uncut	<b>0.96</b>	0.27	770	
	Not healed		0.17	110	
	Healed		0.26	820	<b>90</b>
<b><math>M_{Orga}</math></b>	Uncut	<b>0.59</b>	0.12	2050	

Table 2: Mechanical and healing properties of the matrix PDMS44-TDI-13 and the blends  $M_{10}$  and  $M_{Orga}$ . Cut samples were healed for 24h at 22°C.

Self-healing tests were also performed at 50°C and microscopic pictures were taken after 5 hours (Figure 65). The notch almost disappears after 5 hours for the blend M<sub>10</sub> in contrast to the matrix for which self-healing does not seem to have occurred yet.

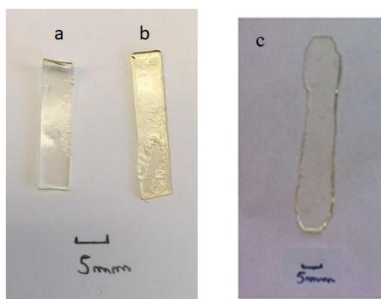


Figure 6: Picture of rectangular shaped strips of the matrix PDMS44-TDI-13 (a) and the blends M<sub>10</sub> (b) and M<sub>Orga</sub> (c), 24 hours (at room temperature) after shaping. Sample (c) has visibly crept.

Therefore, the high molar mass silicone stopper improves self-healing kinetics, but unlike the low molar mass stopper (STO-MUREA), it does not act as a plasticizer. The tensile behavior is qualitatively similar and only a moderate decrease of tensile modulus is measured compared to the pure matrix. We decided to further investigate these materials.

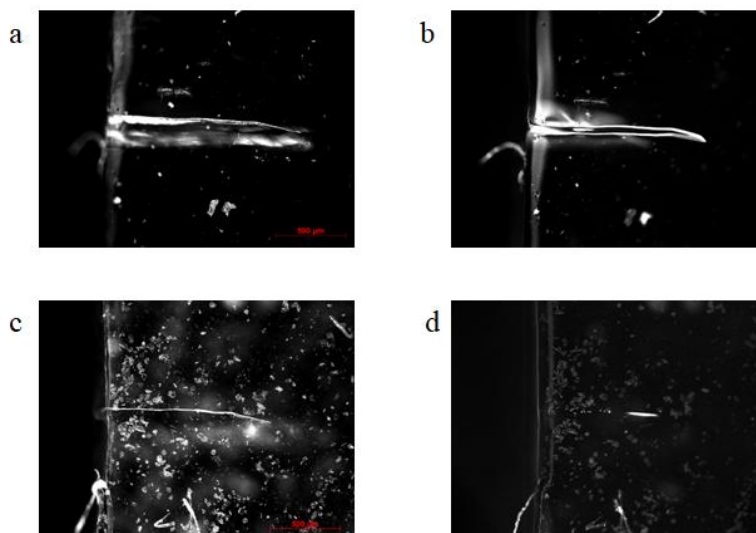


Figure 65: Pictures of self-healing at 50°C of the matrix PDMS44-TDI-13 after 0h (a) and 5h (b) and of the blend M<sub>10</sub> after 0h (c) and 5h (d).

### 1. Chain dynamics

Self-healing abilities of supramolecular elastomers are related to various parameters such as supramolecular interactions between stickers, chain dynamics, phase separation and adhesion properties<sup>13</sup>. In this section an attempt was made to explain the additive impact on self-healing kinetic.

The first phenomenon studied was the chain dynamics. Figure 7 shows isochronal curves from DMA/rheology measurements in the  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  domain (heating rate  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). For  $-50\text{ }^{\circ}\text{C} < T < -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the matrix and the blend  $M_{10}$  show a plateau with a similar storage modulus ( $E' \sim 4.5 - 5\text{ MPa}$ ). The case of the blend  $M_1$  will be discussed in part 3. The modulus value is the consequence of (i) the formation of effectively permanent crosslinks formed by the associated stickers over an association time which is larger than the sollicitation time, and (ii) phase separation of the stickers which can lead to the formation of a reinforcing structure (filaments as shown later) made of these stickers. For entangled chains with multiple interchain stickers, the storage modulus ( $E'$ ) in absence of reinforcing structuration, (using the affine assumption which maximizes the impact of the crosslinks on the modulus) can be deduced from the equation (1)<sup>14,15</sup>:

$$E' = 3 \rho RT \left( \frac{p}{M_s} + \frac{1}{M_e} \right) \left( 1 - \frac{2M_s}{M} \right) \quad (1)$$

Where  $p$  is the fraction of associated sticker,  $\rho$  the density in the melt state,  $M$  the molecular weight,  $M_e$  the molecular weight between entanglement, and  $M_s$  the one between associative stickers. With  $M_e$  equal to  $12000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  for unmodified silicone<sup>16</sup> (which may be underestimated as the stickers rigidify the macromolecular chains),  $M_s$  equal to  $3250\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , and assuming that all the stickers are associated ( $p=1$ ),  $E'$  is found equal to  $2.3\text{ MPa}$  for the matrix. This theoretical value is lower than the experimental one, which can therefore be explained by the material nanostructuration which dictates the rigidity at low temperature and will be discussed later in the study.

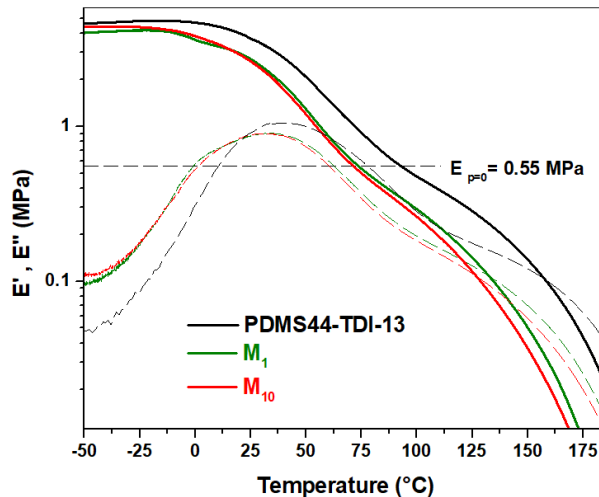


Figure 7: Storage (solid line) and loss (dotted lines) modulus versus temperature ( $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  rate) of matrix PDMS44-TDI-13 (black) and blends  $M_1$  (green) and  $M_{10}$  (red) obtained by combining DMA and rheology measurements.

For  $T > -20$  °C, the matrix and the  $M_{10}$  blend show two consecutive decreases, shifted to lower temperatures for the blend. The first relaxation  $\alpha'$  is probably related to the lifetime of the bond association<sup>17</sup>. By increasing the temperature, this lifetime is decreased, as well as the effective number of mechanically effective stickers during the sollicitation. This decrease is followed by a pseudo-plateau whose modulus value is close to the one calculated for  $p=0$  (no stickers) in eq. (1). This value of 0.55 MPa is consistent with the experimental data shown in Figure 7. The pseudo-plateau persists until the polymer chains flow.

By adding the additive in the polymer composition, the temperature of the relaxation  $\alpha'$  is decreased suggesting a smaller sticker association lifetime. Similar observations arise from the temperature of the terminal relaxation ( $E'/E''$  crossover temperature), which is decreased by 37 °C for  $M_{10}$  compared to the matrix PDMS44-TDI-13.

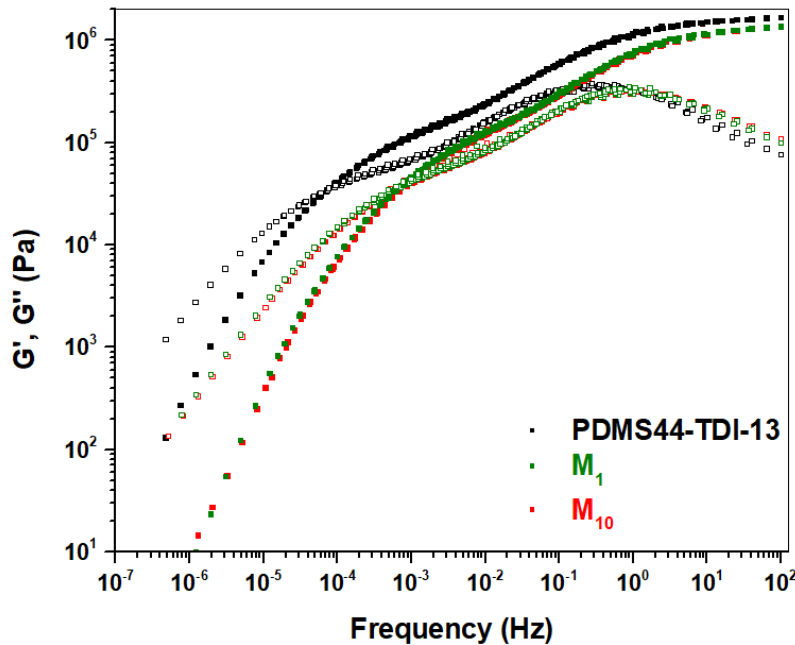


Figure 8: Master curves at 30°C of matrix PDMS44-TDI-13 (black) and blends  $M_1$  (green) and  $M_{10}$  (red). The storage and loss moduli are represented in solid and open squares respectively.

The evolution of the materials relaxation times with the temperature were more deeply characterized by frequency sweep measurements at different temperatures (Figure S4). Rheological master curves were built at a reference temperature of 30 °C (Figure 8). As shown in this figure, time-temperature superposition principle works remarkably, suggesting that there is no sharp micro-structural modification in the whole temperature range. Regarding the terminal relaxation, as expected, the slopes tend toward 2 and 1 for  $G'$  and  $G''$  respectively.



Sample	Crossover $G'/G''$ frequency (Hz)
PDMS44-TDI-13	$7.3 \times 10^{-5}$
$M_1$	$7.6 \times 10^{-4}$
$M_{10}$	$8.4 \times 10^{-4}$

Table 3:  $G'/G''$  crossover frequency for the matrix PDMS44-TDI-13 and blends  $M_1$  and  $M_{10}$  estimated from the master curve at the reference temperature of 30°C.

From the master curves, it is possible to estimate the  $G'/G''$  crossover frequencies which are reported in Table 3. This estimation shows the impact of the additive on the terminal relaxation of the material. The blend  $M_{10}$  exhibits a crossover frequency 11 times higher than the corresponding matrix reflecting the enhanced dynamic introduced by the additive.

To go further, the relaxation times deduced by building the master curves are reported in Figure 9. The relaxation times  $\tau_{\alpha'}$  are estimated from the frequency at the maximum of the  $G''$  peak. The terminal relaxation times  $\tau_{term}$ , are the time at  $G''/G'$  crossover. From the Arrhenius fitting of the times, activation energies can be estimated. For the  $\alpha'$  process, the  $E_a$  is found very similar for the matrix and the blend (around ca. 78 kJ.mol<sup>-1</sup>). These activation energy are consistent with the activation energy of bidentate hydrogen bonding (59 kJ.mol<sup>-1</sup>)<sup>4</sup>. An activation energy can also be deduced for  $\tau_{term}$  which is slightly larger (108 kJ.mol<sup>-1</sup>) than the one calculated for  $\tau_{\alpha'}$ , as shown in figure 8. Once again, values are close for the matrix and the blend.

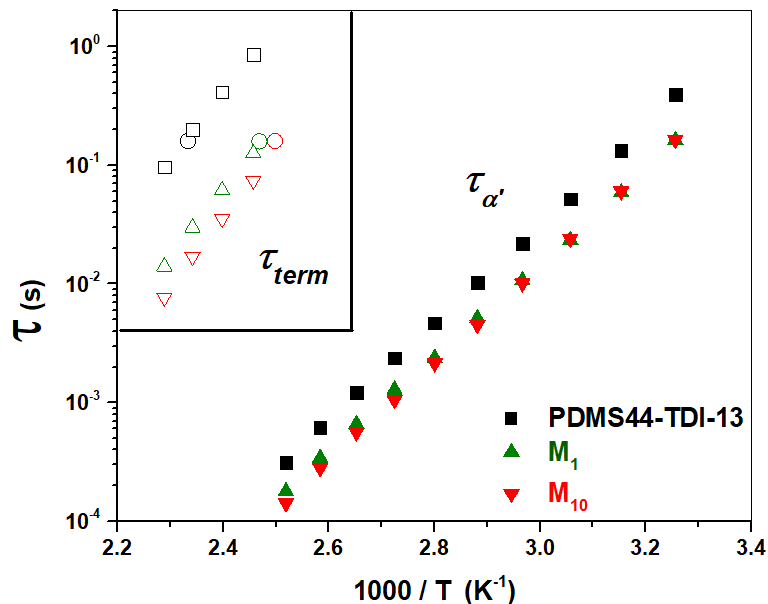


Figure 9: Characteristic relaxation times of matrix PDMS44-TDI-13 (black squares) and blends  $M_1$  (green triangles) and  $M_{10}$  (red triangles) for the  $\alpha'$  process ( $\tau_{\alpha'}$ , solid) and the terminal relaxation process ( $\tau_{term}$ , open) resulting from the building of the master curves. The  $\tau_{term}$ , resulting from the isochrones  $G'/G''$  crossover (Figure 7) are added as open circles.

A more interesting result is that introducing the additive has more impact on the terminal relaxation times. Indeed, whereas  $\tau_{\alpha'}$  was decreased by a factor 2 with the blend,  $\tau_{\text{term}}$  is decreased by a factor 10, indicating a much more rapid chain dynamics.  $\tau_{\text{term}}$  is often closely connected to healing time<sup>18</sup>, so the extrapolation of  $\tau_{\text{term}}$  at 25°C ( $3.35 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) provides an estimation of the required healing time. Consequently, the lower value of  $\tau_{\text{term}}$  for the blends may explain the faster healing kinetic observed for M<sub>10</sub> compared to the matrix PDMS44-TDI-13.

Finally, stress relaxation tests were performed to probe the rearrangement capabilities at large strains, typically at 20% strain. Results are represented in Figure S5. The stress decreases by addition of the additive which explains the higher stress recorded for PDMS44-TDI-13 at the initial time. However, the log-log representation shows that there is no difference between blends and matrix in the accessible timescale. Indeed, since differences of relaxation occur for these materials at short time, it is impossible to observe them due to the loading delay and the frame inertia (no reliable measurement below 0.5s).

To sum up, the relaxation mechanisms of the blends are accelerated by the addition of the supramolecular additives while keeping mechanical properties very similar to the neat matrix. Chain dynamics being a key parameter for self-healing properties, this strategy paves the way for the synthesis of optimized materials.

## 2. Microstructure

Mechanical properties of PDMS-urea copolymers can be greatly affected by the micro-phase separation<sup>19</sup>. The impact of the additive on the microstructure was thus analyzed. Figure 10 displays ambient tapping-mode AFM phase images while Figure 12 shows the corrected scattered intensity  $I(q)$  obtained from USAXS and SAXS experiments.

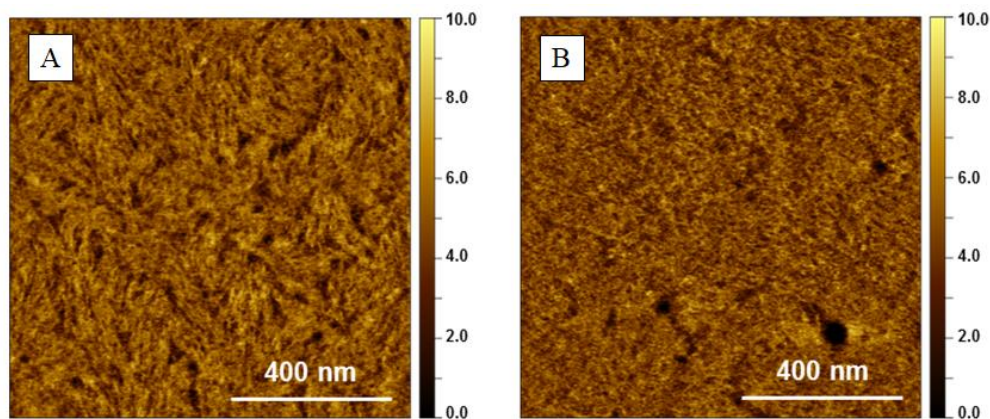


Figure 10: Tapping-mode AFM phase images at room temperature of the matrix PDMS44-TDI-13 (A) and the blend M<sub>10</sub> (B).

Concerning the matrix PDMS44-TDI-13, the AFM image (Figure 10.A) shows microphase separation, with filaments, which have no preferential orientation. The average distance between these filaments is of the order of 15-20 nm. For X-ray experiments, the scattering intensity of the matrix (Figure 12) shows at low  $q$  ( $q < 0.10 \text{ nm}^{-1}$ ), a  $q^{-3.3}$  regime. This may be due to a 3D larger scale heterogeneity (i.e. more or less organized bundles or domains). The explored  $q$  domain does not cover small enough  $q$  values to extract from the scattering of each phase a characteristic dimension of these scattering objects. Note also that the AFM scale is on the contrary too large to evaluate these dimensions. Nevertheless, it is possible to evaluate a correlation distance from X-ray measurements. Subtraction of the fitted curve at low  $q$  reveals a peak whose maximum is at  $q \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$  (dashed brown line in insert of the Figure 12). This value, corresponding to around 20 nm, is close to the distance between filaments evaluated from AFM and therefore confirms our interpretation. Another peak is evidenced at larger  $q$ , with a maximum at  $q \sim 1.45 \text{ nm}^{-1}$  (dash gray line). This distance (4.3nm) is similar to the already reported distance between hard segment centers for segmented PDMS-urea copolymers<sup>20</sup>. Furthermore considering the freely rotating chain model the end-to-end distance follows the equation (2)<sup>21</sup>:

$$\langle R^2 \rangle \cong C_\infty n l^2 \cong \frac{n b^2}{C_\infty} \quad (2)$$

Where  $C_\infty$  is the Flory characteristic ratio,  $n$  the number of monomer,  $l$  the monomer size and  $b$  the Kuhn length. With  $C_\infty$  equal to 6.8 and  $b$  to  $13 \text{ \AA}$ <sup>21</sup>, the end-to-end distance is about 3.3nm which is close to the experimental value found in SAXS (4.3nm).

The distance between filaments (20nm) being longer than the end-to-end distance of the soft chains (4.3nm) reveals that some stickers are trapped into the soft phase probably in form of  $n$ -mers with a length way lower than filaments observed in AFM (Figure 11).

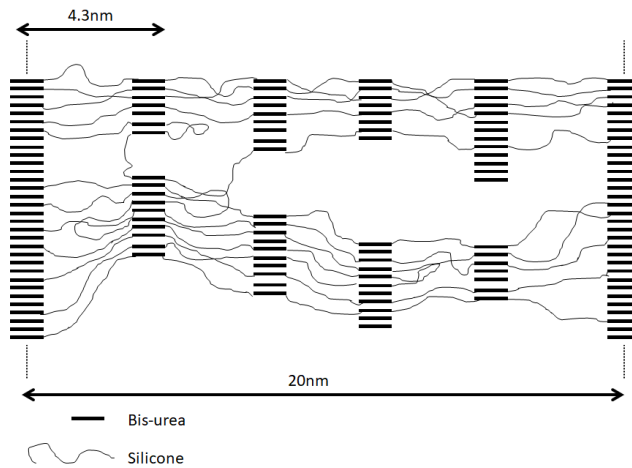


Figure 11: Schematic representation of micro-phase separation occurring in the matrix PDMS44-TDI-13.

The blend  $M_{10}$ , also exhibits a filament-like microstructure (Figure 10.B) with a more homogeneous spatial distribution. Moreover, in this case soft black domains are visible, which may be due to some phase separation between the additive and the polymer matrix. The less defined nanostructuring in filaments is partly confirmed on the SAXS/USAXS scattering intensity (Figure 12) where no peak can be extracted at  $q \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$ . Otherwise, the blend also exhibits the features related to the matrix chains, i.e a peak at  $q \sim 1.45 \text{ nm}^{-1}$  and a  $q^{-3.3}$  dependence at low  $q$  value which is shifted to smaller  $q$ .

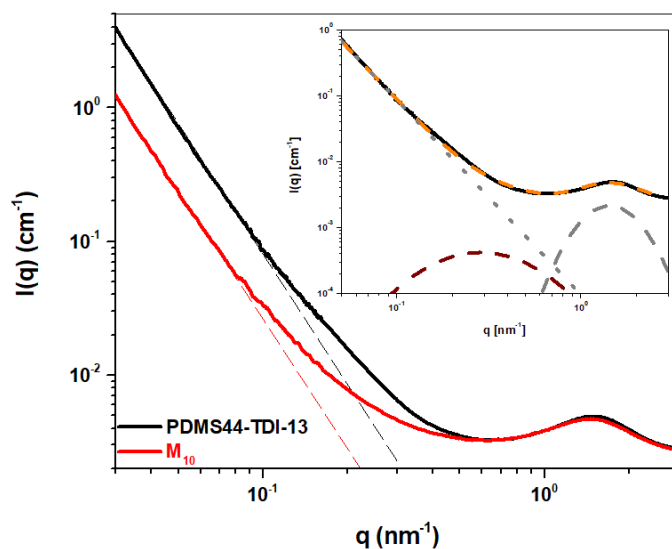


Figure 12: Scattering intensity (azimuthally integrated signal from 2D scattering pattern) of the matrix PDMS44-TDI-13 (black) and the blend  $M_{10}$  (red). In insert: fit of the matrix curve (using origin© software).

Apparently, the improved self-healing kinetics brought by the additive, which is related to a faster chains dynamics, comes from a less constrained microstructure. Nevertheless, almost complete microphase separation still occurs for the blend (peak at  $q \sim 1.45 \text{ nm}^{-1}$  in the Figure 12).

### 3. Impact of additive molecular weight

It appears that, the addition of the additive presented above, improves the overall dynamics and thus speeds up the self-healing of the matrix. In this section, the study will focus on the impact of the additive molecular weight on the balance between rigidity and self-healing.

In order to see the influence of the additive molecular weight, a shorter additive was used. STO-PDMS-TDI-1 bears on average only one alkylated bis-urea sticker per chain (Table S1). Note that this value is derived from molar mass measurement by size exclusion chromatography and is therefore not an absolute value. The important point is that the number of stickers per chain is 10 times lower for STO-PDMS-TDI-1 than for STO-PDMS-TDI-10. Blends formulations used in this section are reported in Table 1.

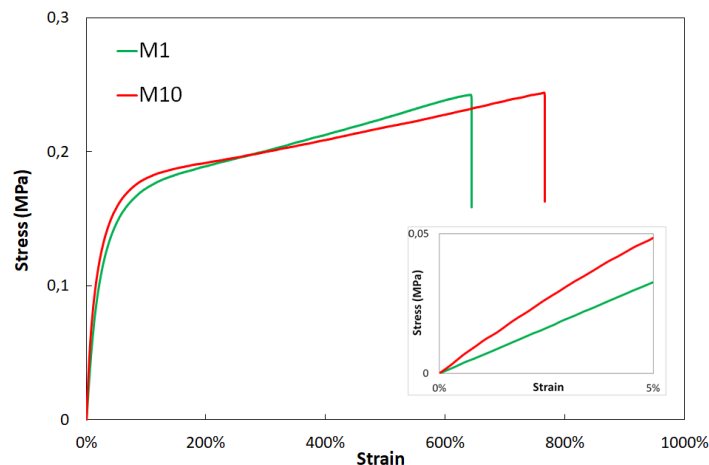


Figure 13: Stress-strain curves for blends  $M_1$  (green) and  $M_{10}$  (red) (22°C). The insert shows the initial slope.

First, stress-strain curves (Figure 13) show mechanical differences between the blends  $M_1$  and  $M_{10}$ . As reported in Table 4, the stresses at break are almost the same for both blends, but  $M_{10}$  exhibits a higher rigidity (tensile modulus) compared to  $M_1$ . Such result is not surprising considering that  $M_1$  contains smaller and more mobile chains. In addition, the longer additive is able to connect more supramolecular clusters than the smallest one which may also explain the decrease of tensile modulus observed between  $M_1$  and  $M_{10}$ .

Sample	Tensile Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
$M_1$	0.65	0.26	640
$M_{10}$	0.96	0.27	770

Table 4: Mechanical properties of  $M_1$  and  $M_{10}$ .

In contrast, the temperature sweep rheological measurements for both blends (Figure 7) are very similar, except at low temperature (below 25°C), where the elastic modulus of  $M_{10}$  is slightly higher, in agreement with tensile measurements.

Then, frequency sweep rheology provides a deeper analysis. Thanks to the master curve obtained at a reference temperature of 30°C (Figure 8), it is possible to see that the additive molecular weight has a moderate impact on chain dynamics, with similar crossover  $G'/G''$  frequencies (reported in Table 3).

Apparently using an additive with a higher molecular weight (STO-PDMS-TDI-10) brings better results in the balance between rigidity and chain dynamics. Actually,  $M_{10}$  exhibits a higher tensile modulus than  $M_1$  but by comparison of chain dynamics between both blends, it seems that there are no significant differences between the two blends.

#### 4. Extension of the concept

The efficiency of the chain stopper was demonstrated on a TDI based PDMS-urea segmented copolymer, that has a moderate stiffness. The generality of this concept was then tested on a stiffer matrix: the GENIOMER 80, based on isophorone diisocyanate (IPDI, Figure 14.A)<sup>6</sup>. The opportunity to add self-healing properties to this commercially available material would represent a major improvement. The structure of the additive was adapted to the matrix (Figure 14.B) and mechanical and self-healing tests were performed on GENIOMER 80 and the blend with 10% (urea molar equivalent) of STO-G80.

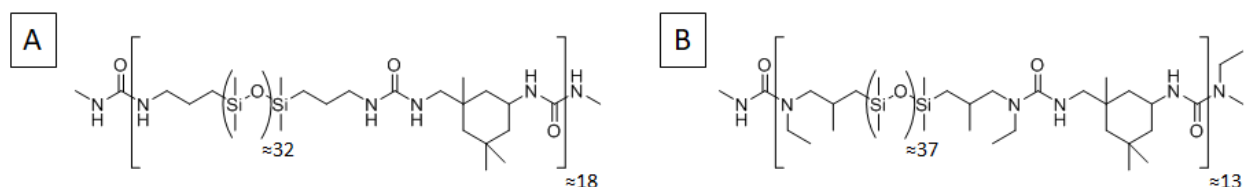


Figure 14: Chemical structure of commercial GENIOMER 80 (A) and the chain stopper STO-G80 (B).

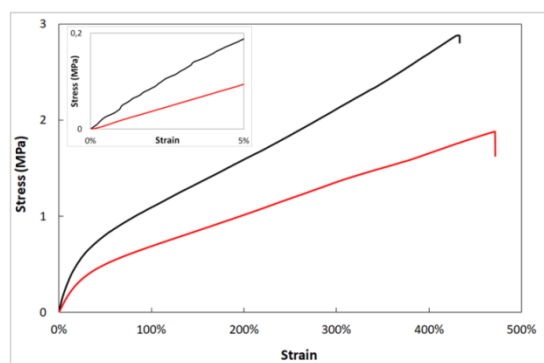


Figure 15: Tensile measurements for the GENIOMER 80 (black curve) and the blend with the 10% chain stopper STO-G80 (red curve).

Strain-strain curves, reported in Figure 15, lead to the same observations made for TDI-based materials. The addition of STO-G80 tends to moderately decrease the tensile modulus and the strain at break (Table 5).

Sample	Tensile Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
GENIOMER 80	3.6	2.9	480
Blend	1.9	1.9	470

Table 5: Mechanical properties of GENIOMER 80 and the blend with 10% of STO-G80 (22°C).

Meanwhile, looking at stress relaxation curves (Figure 16), it seems that relaxation is faster for the blend than for GENIOMER 80. Relaxation times for the PDMS-IPDI based materials are

higher than TDI based copolymers, the difference between matrix and blend are this time observable in stress relaxation curves. With lower relaxation time for the blend, a faster self-healing may be expected.

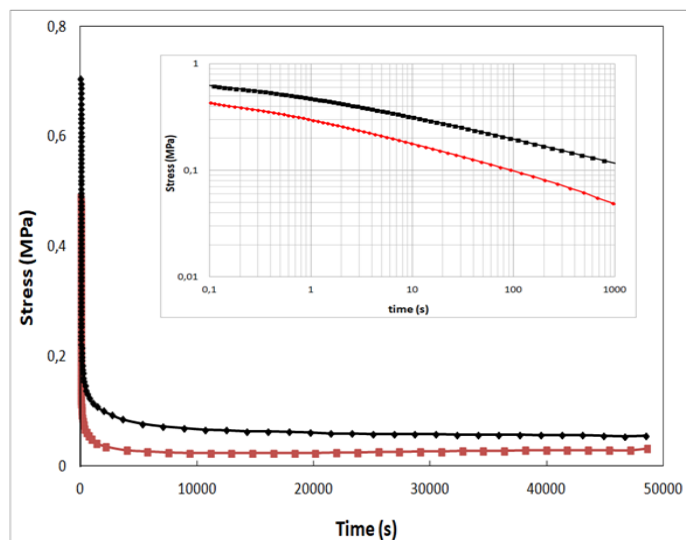


Figure 16: Stress relaxation curves at 22°C for the GENIOMER 80 (black) and the blend with the chain stopper (red). The insert shows the log-log stress relaxation curves.

Self-healing was tested at room temperature: matrix and blend samples were cut with a razor blade and let at room temperature for several days under a charge of 10g.

After 6 days pictures have been taken and are shown in Figure 17. It is quite clear that GENIOMER 80 (Figure 17.B) does not show any healing. On the other hand, the blend exhibits good healing properties. Almost the entire cut has disappeared.

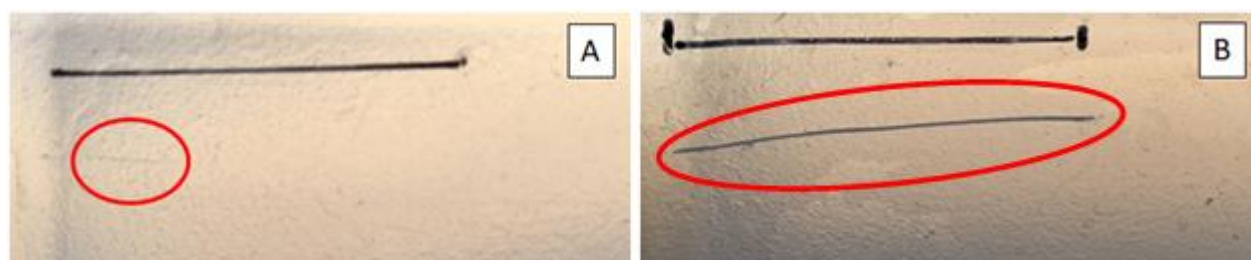


Figure 17: Self-healing results after 6 days at room temperature for the mix of GENIOMER 80 and STO-G80 (A) and for the GENIOMER 80 (B). The black line (2.5 cm) represents the size of the original cut.

This observation supports the conclusion that using the additive in the material formulation brings healing properties with only a little decrease of the rigidity, which may probably be recovered by filler addition. The stopper technology demonstrated with TDI-based materials appears to be working with other commercially available segmented copolymers.

## **C. Conclusion**

Self-healing allows to increase the service life of materials by overcoming some issues caused by mechanical failures. This property relies on the balance between rigidity and chain dynamics. Several groups have designed new polymer matrices with improved dynamics. In this paper, another approach is presented: a synthetic polymer is used as an additive in a known segmented copolymer matrix. This matrix may be a soft elastomer (TDI-based PDMS-urea segmented copolymer) or a more rigid, commercially available polymer (GENIOMER 80). The most efficient additive so far remains a polymer chain with a chemical structure and molecular weight close to the matrix with an alkylated bisurea as hard segment. Future works will focus on the use of these additives on the formulation of other segmented copolymers using supramolecular interactions.



## D. Supporting info

### *Materials*

$\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was provided by Wacker. N-ethylaminoisobutyl terminated PDMS: DMS-A214 ( $M_n=2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was purchased from Gelest. Isophorone diisocyanate (IPDI), 2,4-tolylene diisocyanate (TDI), ethylhexyl isocyanate, ethylhexyl amine, triethyl amine, sodium hydride (60% in mineral oil) and iodomethane were purchased from Sigma-Aldrich. Methanol, isopropanol and pentane were acquired from VWR chemicals. Tetrahydrofuran isocratic grade not stabilized (THF) was received from Carlo Erba and dichloromethane from VWR chemicals, both were dried before use with a solvent purification system (IT-Inc). Deuterated solvent DMSO- $d_6$  and  $\text{CDCl}_3$  were obtained from Eurisotop.

### *FTIR measurements*

For the monitoring of isocyanate peak disappearance, FT-IR spectra were recorded on a Nicolet iS10 spectrometer. The solution was injected into a liquid cell (path-length of 1mm) with KBr windows. For each sample 32 scans were performed with a resolution of  $4\text{cm}^{-1}$ . The spectrum of the solvent was subtracted from the spectrum of the solution.

### *SEC*

Size exclusion chromatography (SEC) measurements were carried out with three PL Gel Mixte C  $5\mu\text{m}$  columns ( $7.5\times 300\text{ mm}$ ; separation limits: 0.2 to  $2000\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) maintained at  $40^\circ\text{C}$  and coupled to a solvent and sample delivery module Viscotek GPCmax and to a differential refractive index (RI) detector Viscotek 3580. THF was used as the mobile phase at a flow rate of  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , toluene was used as a flow rate marker. All polymers were injected ( $100\mu\text{L}$ ) at a concentration of  $5\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  after filtration through a  $0.45\mu\text{m}$  pore-size membrane. The OmniSEC 4.7 software was used for data acquisition and analysis. Molar masses ( $M_n$ , number-average molar mass,  $M_w$ , weight-average molar mass) and dispersity ( $\mathcal{D} = M_w/M_n$ ) were derived from a calibration curve based on polystyrene (PS) standards from Polymer Standards Service.

### *NMR*

NMR spectra were recorded in a mixture of DMSO- $d_6$ / $\text{CDCl}_3$  (1/5 v/v) with a Bruker Avance 300 (300 MHz) spectrometer.

## Matrix synthesis

In a 500mL flask, 2.43g (13.94mmol) of toluene diisocyanate (TDI) was dissolved in 200mL of dry THF. In a 100mL flask, 48.50g (14.96mmol) of  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3,300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was dissolved in 40mL of dry THF. Then 70mL of the silicone solution was added to the diisocyanate solution and mixed for 3 hours. Subsequently the 20mL remaining silicone solution were injected with an automatic syringe pump (1.4mL/h). After the second addition, the disappearance of the isocyanate peak ( $2273\text{cm}^{-1}$ ) was checked by FT-IR. The solution was then precipitated in 2.5L of methanol. The supernatant liquid was removed and a sticky paste was obtained. The product was dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^\circ\text{C}$  for two days. Finally, 38.90g of PDMS44-TDI-13 were obtained (yield of 82%). The polymer was characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Figure S1) and size exclusion chromatography (Table S1).

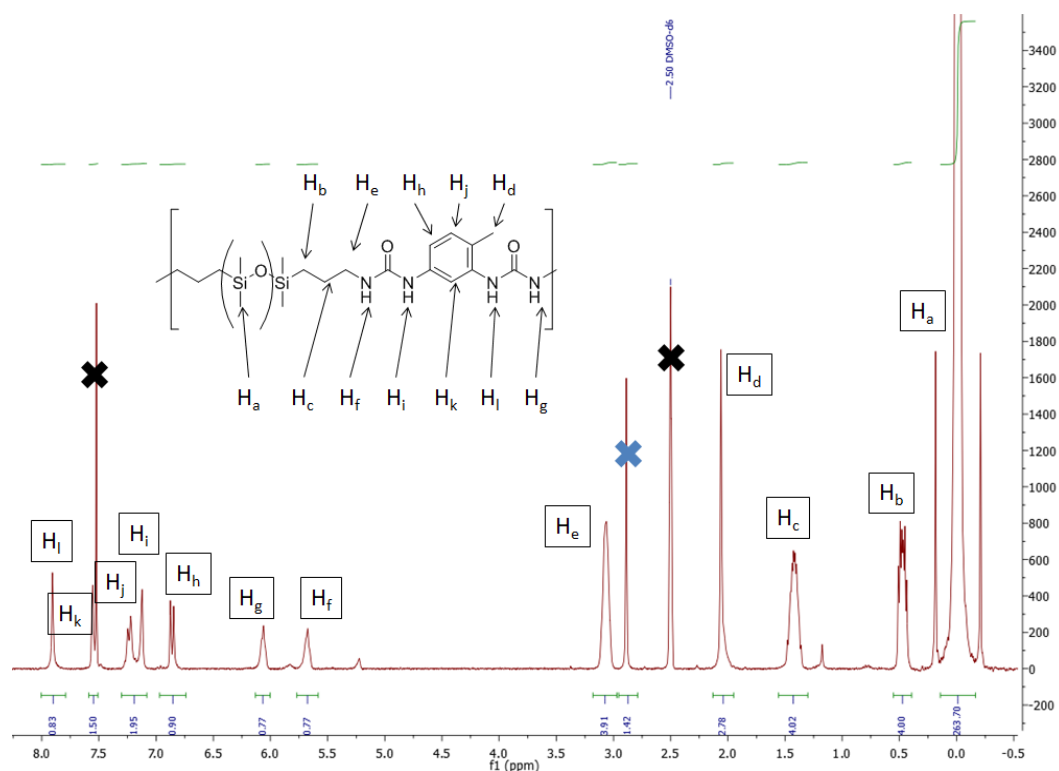


Figure S1:  $^1\text{H}$ -NMR spectra of PDMS44-TDI-13 in a 5/1  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$  mixture. Black crosses represent NMR solvent and blue cross represents residual water.

## Additive synthesis

### STO-MUREA

This additive was obtained in 2 steps. First, 0.79g (6.10mmol) of ethylhexyl amine and 0.89g (5.71mmol) of ethylhexyl isocyanate were mixed together in 20mL of dry DCM and stirred continuously for 1 day until total disappearance of the isocyanate peak monitored by FT-IR.

DCM was then removed with rotary evaporator. Finally the product was dissolved in 20 mL of DCM and washed 3 times with acidic water (pH=1, 3x30mL) and with neutral water (3x30mL). After solvent evaporation, ethylhexylurea was dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^{\circ}\text{C}$  for two days. The yield was 97% (1.59g). For the second step, 0.7g of NaH previously washed with 3x5mL of pentane was dispersed in 10mL of dry THF. The solution was cooled with an ice bath, then a solution of 0.50g (1.76mmol) of ethylhexylurea in 15mL of THF was added at 60mL/h. After the addition, the ice bath was removed and the reaction was stirred for 4 hours at room temperature. Finally 2.74g (19.28mmol) of iodomethane was injected (12mL/h), and the reaction was stirred for 24h. Excess of NaH was destroyed with isopropanol and water. Solvents were removed with rotary evaporator. The product was dissolved in 20 mL of DCM and washed 3 times with water (3x30mL). After solvent evaporation, the additive was dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^{\circ}\text{C}$  for two days. 0.55g of STO-MUREA was obtained with a total yield of 98%. The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum is reported in Figure S2.

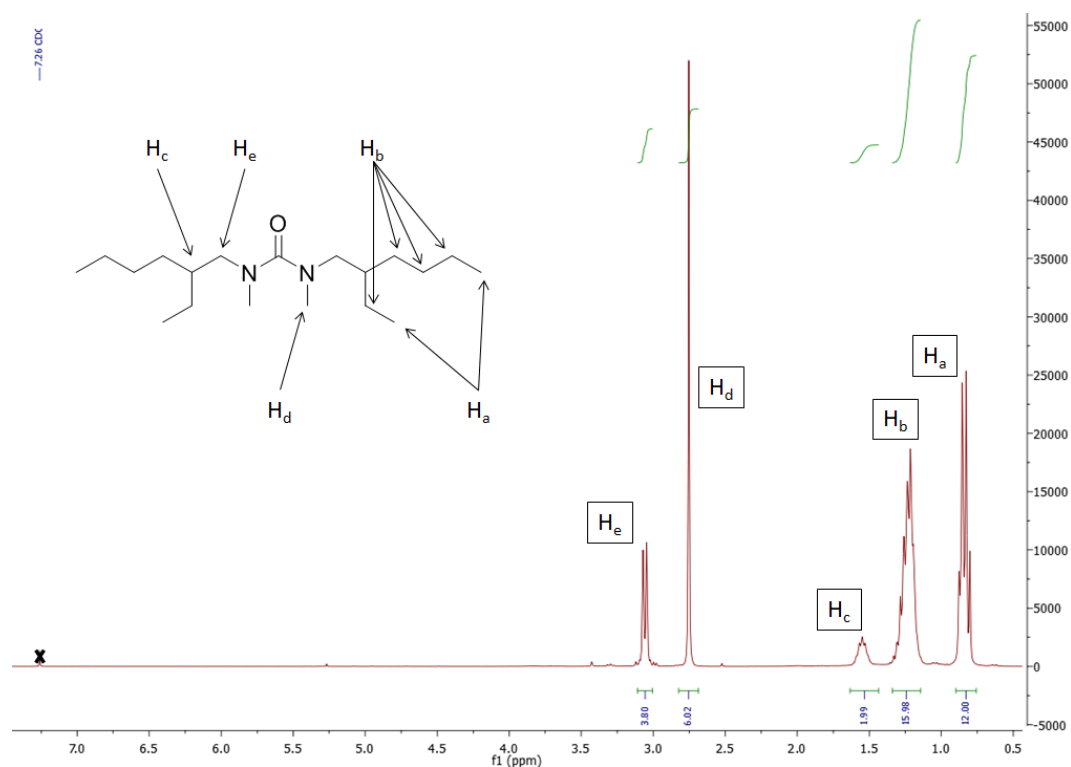


Figure S2:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of STO-MUREA. Black cross represents NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ).

### Macromolecular additives

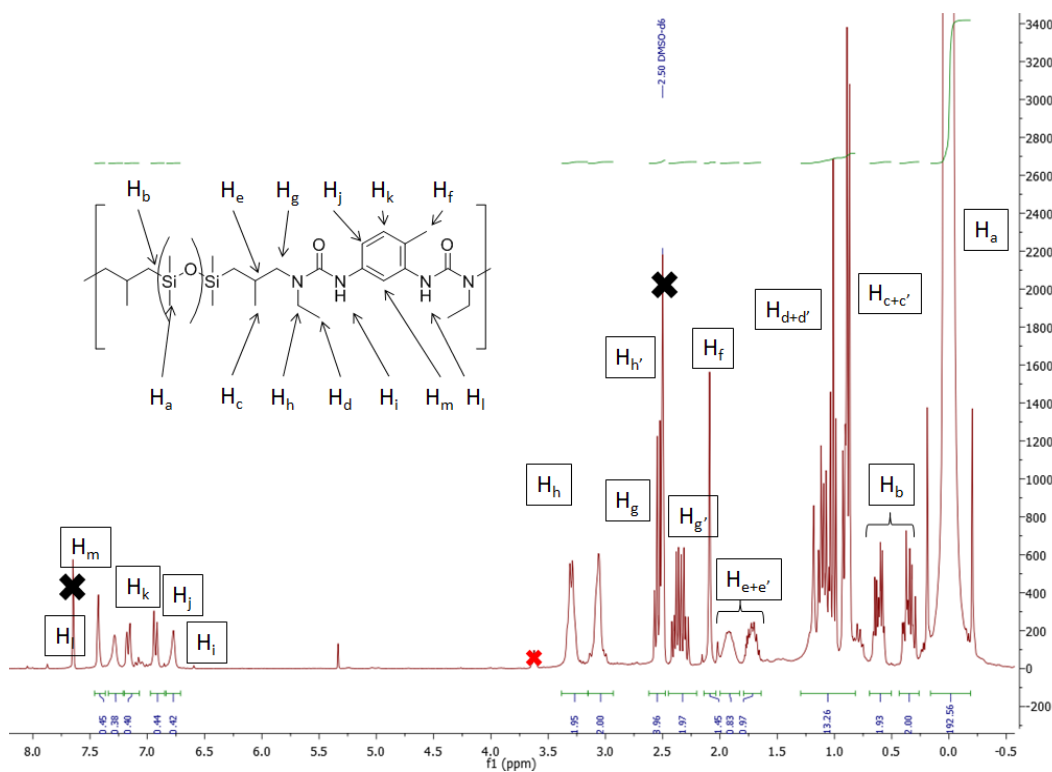
The additives were synthesized in one step. To obtain PDMS-TDI-1, 0.13g (0.72mmol) of TDI was dissolved in 20mL of dry THF. Then 3.35g (1.38mmol) of N-ethylaminoisobutyl terminated polydimethylsiloxane (DMS-A214,  $M_n=2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was added followed by 0.1mL of triethylamine. The solution was stirred continuously for 2 days until total disappearance of the isocyanate peak monitored by FT-IR. THF was then removed with rotary evaporator. Finally the

product was dissolved in 20 mL of dichloromethane (DCM) and washed 3 times with water (3x30mL). After solvent evaporation, the additive was dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^{\circ}\text{C}$  for two days. The final product was obtained with a yield of 88% (3.07g). The additive was characterized by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (Figure S3) and size exclusion chromatography (Table S1).

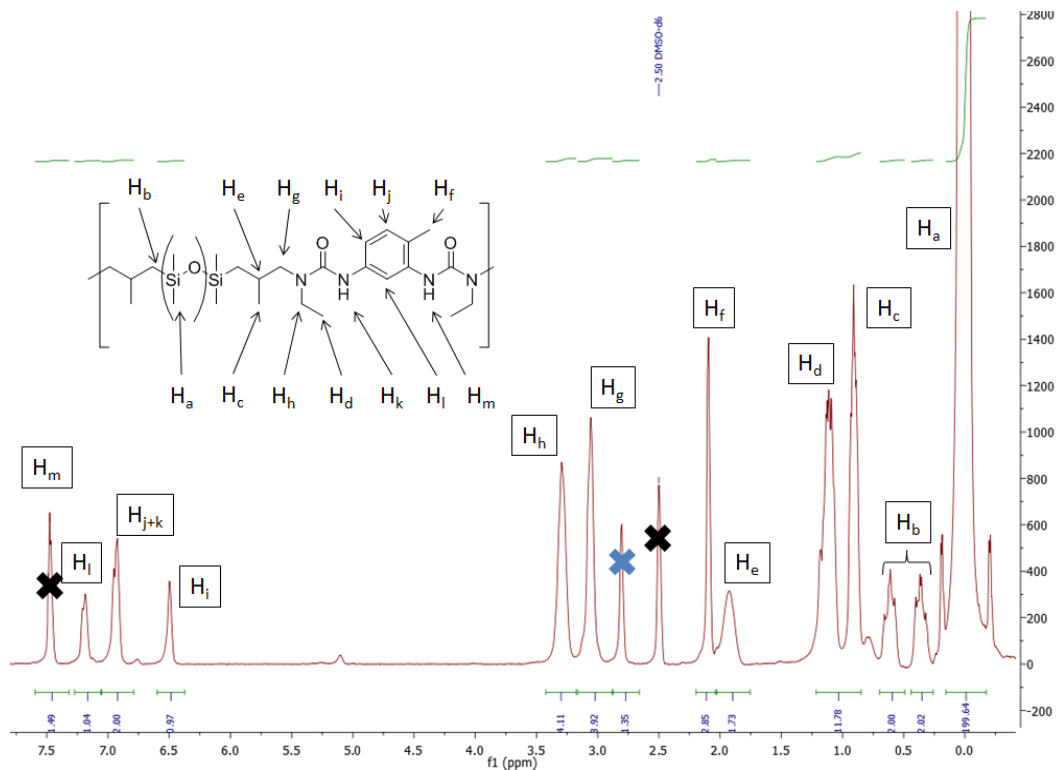
Other additives were obtained following the same protocol with the characteristics reported in the table below.

Additive	Diisocyanate structure	Diisocyanate (g)	DMS-A214 (g)	Yield (%)
STO-PDMS-TDI-10	TDI	0.14 (0.78mmol)	1.89 (0.78mmol)	84 (1.71g)
STO-G80	IPDI	0.17 (0.78mmol)	1.89 (0.78mmol)	88 (1.80g)

A)



B)



C)

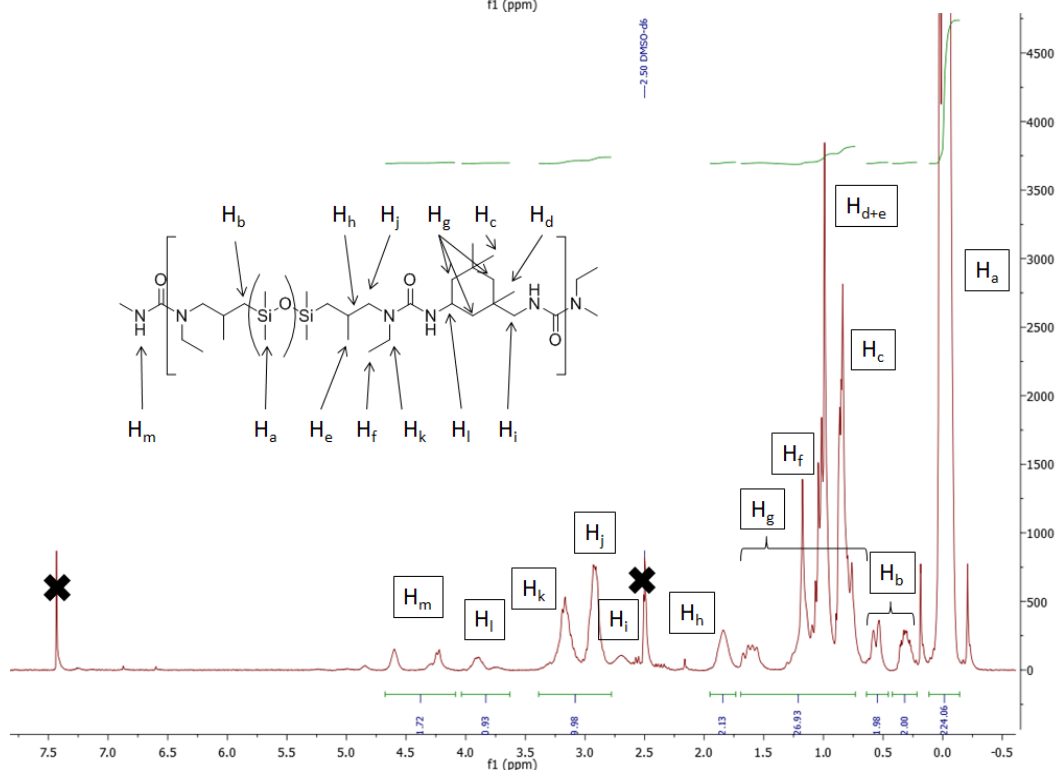


Figure S3: <sup>1</sup>H-NMR spectra of STO-PDMS-TDI-1 (A), STO-PDMS-TDI-10 (B) and STO-G80 (C). Black crosses represent NMR solvent (CDCl<sub>3</sub>, DMSO d<sub>6</sub>), blue cross represents water and red cross represents residual THF.

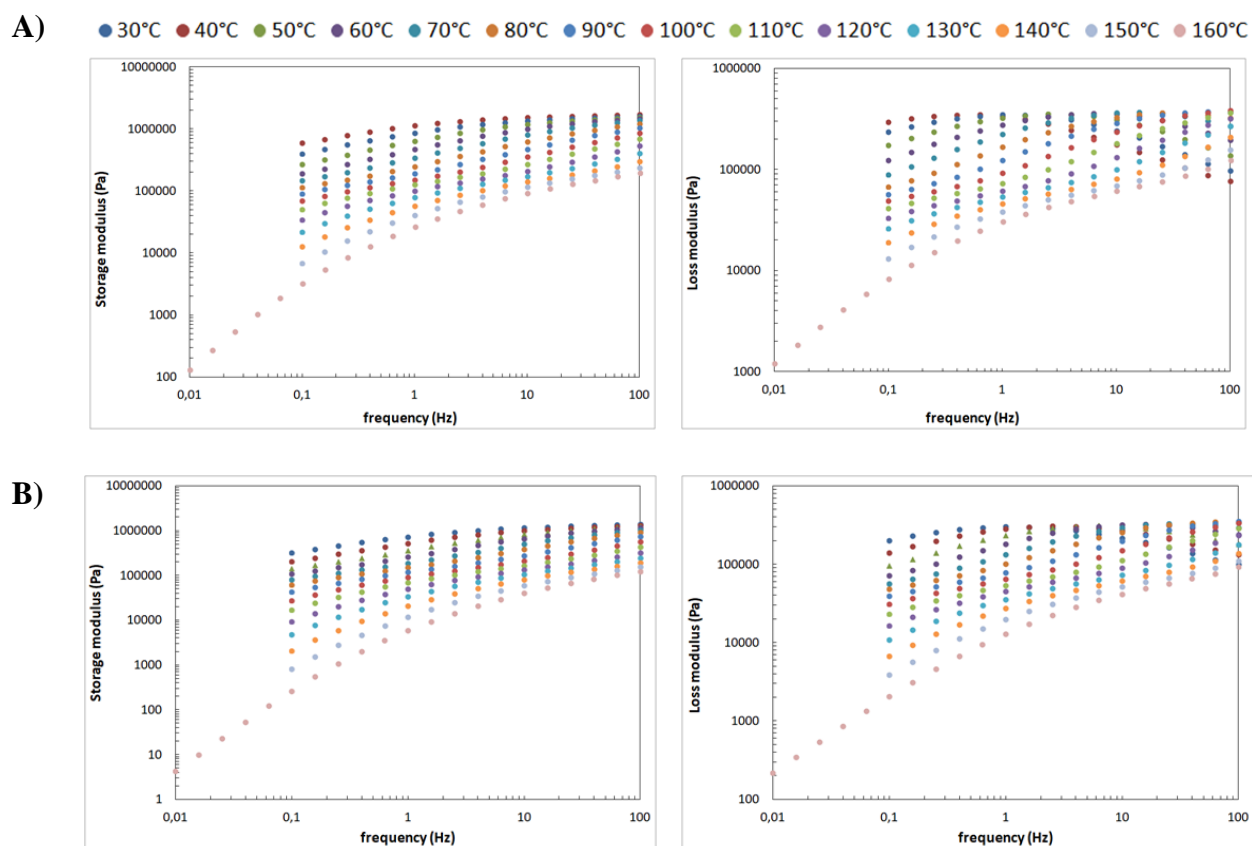
Sample	Mn (kDa) <sup>a,b</sup>	Mw/Mn <sup>a</sup>	Ms (g/mol) <sup>c</sup>	Stickers per chains
PDMS44-TDI-13	45.7	1.9	3,300	13
GENIOMER 80	49.1	1.8	2,500	18
STO-PDMS-TDI-1	3.6	2.0	2,600	1 <sup>c</sup>
STO-PDMS-TDI-10	27.7	2.1	2,600	10
STO-G80	26.4	1.8	2,600	10

<sup>a</sup>Determined by SEC

<sup>b</sup>PS equivalent

<sup>c</sup>Determined by <sup>1</sup>H-NMR

Table S1: Characteristics of matrix (top) and additive (down).



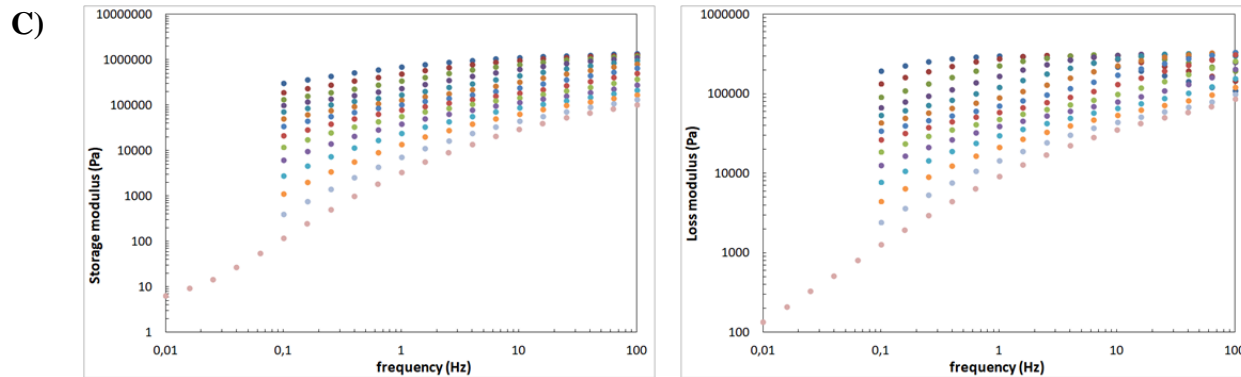


Figure S4: Rheological measurements for the matrix PDMS44-TDI-13 (A) and blends  $M_1$  (B) and  $M_{10}$  (C) from 30°C to 160°C in steps of 10°C.

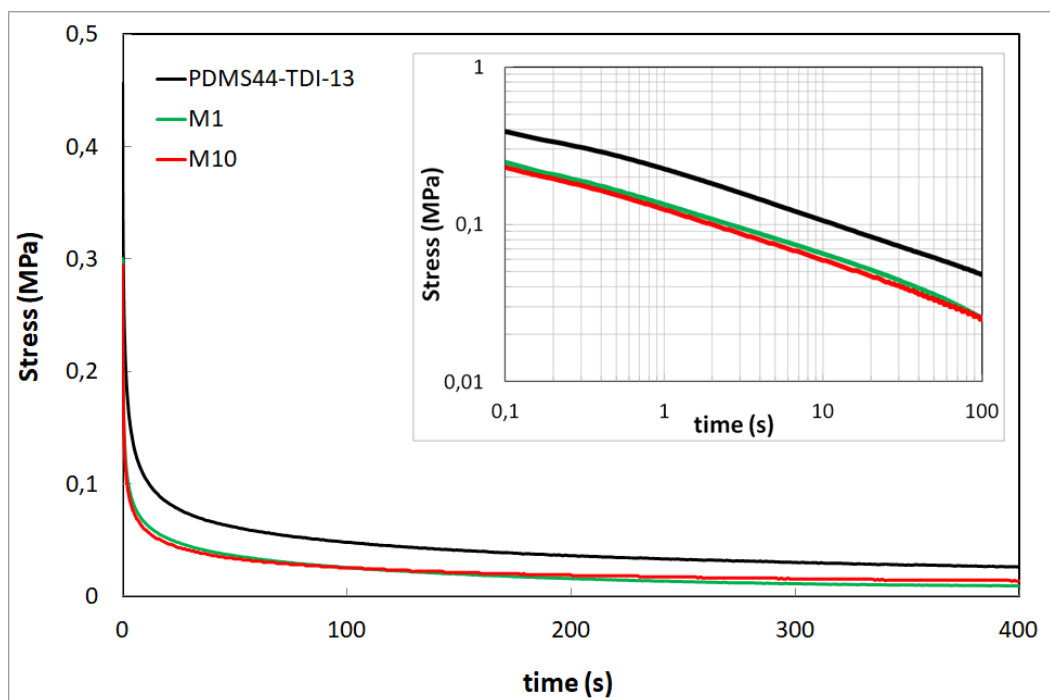


Figure S5: Stress relaxation curves of the silicone-urea segmented PDMS44-TDI-13 (black) and the blends  $M_1$  (green) and  $M_{10}$  (red). The insert shows the log-log stress relaxation curves.

### III. References

- <sup>1</sup>Kull K.L.; Bass R.W.; Craft G.; Julien T.; Marangon E.; Marrouat C.; Harmon J.P.; *Eur. Poly. J.* **2015**, 71, 510-522
- <sup>2</sup>Xiao Y.; Huang H.; Peng X.; *RSC Adv.* **2017**, 7, 20093-20100
- <sup>3</sup>Zhu K.; Song Q.; Chen H.; Hu P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 45929
- <sup>4</sup>Yilgör E.; Yilgör I.; Yurtsever E.; *Polymer* **2002**, 43, 6551-6559
- <sup>5</sup>Ying H.; Zhang Y.; Cheng J.; *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3218
- <sup>6</sup>Tazawa S.; Shimojima A.; Maeda T.; Hotta A.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135, 45419
- <sup>7</sup>Folmer B.J.B.; Cavini E.; Sijbesma R.P.; Meijer E.W.; *Chem. Commun.* **1998**, 17, 1847-1848
- <sup>8</sup>Pinault T.; Cannizzo C.; Andrioletti B.; Ducouret G.; Lequeux F.; Bouteiller L.; *Langmuir* **2009**, 25, 8404-8407
- <sup>9</sup>Pinault T.; Andrioletti B.; Bouteiller L.; *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, 6, 869-875
- <sup>10</sup>Simic V.; Bouteiller L.; Jalabert M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13148-13154
- <sup>11</sup>Varley R.J.; Shen S.; Van der Zwaag S.; *Polymer* **2010**, 51, 679-686
- <sup>12</sup>Cui J.; Daniel D.; Grinthal A.; Lin K.; Aizenberg J.; *Nature Mater.* **2015**, 14, 790-795
- <sup>13</sup>Campanella A.; Döhler D.; Binder W.H.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2018**, 1700739
- <sup>14</sup>Leibler L.; Rubinstein M.; Colby R.H.; *Macromolecules* **1991**, 24, 4701-4707
- <sup>15</sup>Zhang Z.; Chen Q.; Colby R.H.; *Soft Matter* **2018**, 14, 2961-2977
- <sup>16</sup>Aharoni S.M.; *Macromolecules* **1986**, 19, 426-434
- <sup>17</sup>Gold B.J.; Hövelmann F.H.; Lühmann N.; Székely N.K.; Pyckhout-Hintzen W.; Wischniewski A.; Richter D.; *ACS Macro Lett.* **2017**, 6, 73-77
- <sup>18</sup>Yan T.; Schröter K.; Herbst F.; Binder W.H.; Thurn-Albrecht T.; *Sci. Rep.* **2016**, 6, 32356
- <sup>19</sup>Yilgör I.; Yilgör E.; Wilkes G.L.; *Polymer* **2015**, 58, A1-A36
- <sup>20</sup>Buckwalter D.J.; Zhang M.; Inglefield Jr D.L.; Moore R.B.; Long T.E.; *Polymer* **2013**, 54, 4849-4857
- <sup>21</sup>Rubinstein M.; Colby R.H.; *Polymer Physics* **2003**, Oxford University Press, chapter 2





## **Chapitre IV :**

# **Augmentation de la rigidité dans les silicones auto-cicatrisables autonomes**

## Sommaire

I.	Introduction .....	147
II.	Article : Optimization of the rigidity/self-healing balance in PDMS-urea segmented copolymers materials.....	149
	A. Experimental section.....	149
	B. Results and discussion.....	152
	1. <i>Matrix with higher HS percentage</i> .....	154
	a. PDMS segment with lower molecular weight.....	154
	b. Chain extension.....	157
	2. <i>New additive designs</i> .....	161
	a. Variation of stickers associative strength.....	161
	b. Chemical modification of the additive .....	164
	c. Chain extended additive .....	167
	C. Conclusion.....	170
	D. Supplementary information.....	172
III.	Références .....	188

## I. Introduction

Autocicatrisation et rigidité sont bien souvent deux propriétés antagonistes. Etant toutes les deux reliées à la dynamique des chaînes, l'augmentation de cette dernière accroît la cinétique d'autoréparation mais a bien souvent pour conséquence une diminution de la rigidité du matériau. Comme vu dans le chapitre I, la limite actuelle de module de Young accessible par les silicones auto-cicatrisables autonomes, c'est-à-dire à température ambiante et sans stimuli externe, est de l'ordre de 1MPa<sup>1,2</sup>.

Pour notre part, en s'appuyant sur des matériaux silicones relativement rigides (de 1 à 35MPa), et en utilisant comme additif un stoppeur de chaîne macromoléculaire, nous avons réussi à atteindre également cette limite avec les copolymères PDMS-urée à base de TDI, voir même à la dépasser dans le cas de l'utilisation de GENIOMER 80 comme matrice (1,9MPa). Par conséquent, on est en droit de se demander s'il est possible de repousser encore cette limite avec l'utilisation d'une matrice ou d'un additif optimisés.

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques de ces matériaux plusieurs voies peuvent être envisagées. Soit la synthèse de la matrice peut être retravaillée afin de gagner en rigidité initiale, ou bien l'additif doit être repensé afin d'induire une perte moins grande de propriétés mécaniques lors de son ajout dans la formulation du matériau.

En ce qui concerne les travaux sur la matrice, plusieurs options sont possibles. Tout d'abord, comme vu dans le chapitre II, le changement de stickers associatifs peut conduire à des différences notoires de propriétés mécaniques. Néanmoins, les copolymères présentant les plus hauts modules de traction (PDMS-HDI et PDMS-TMXDI) sont semi-cristallins à température ambiante. La cristallisation des blocs durs inhibe probablement de façon rédhibitoire la dynamique de ces points de réticulation empêchant ainsi la cicatrisation. Dans un second temps, il est possible combiner deux segments souples (un silicone et un hydrocarboné) lors de la synthèse des copolymères segmentés. Ceci permet de créer une interface moins franche entre blocs rigide et souple entraînant un meilleur transfert de contrainte et donc de meilleures propriétés à rupture<sup>3</sup>. Il est également concevable d'adapter nos résultats à des polymères à architecture macromoléculaire plus complexe, comme dans les travaux de Chen et al. où la nanostructuration renforce la rigidité du matériau<sup>4</sup>. Toutefois, l'ajout d'une nouvelle phase dans la composition du matériau peut conduire à la perte des propriétés d'intérêt du silicone (résistance en température, isolation électrique et hydrophobie). La dernière voie permettant l'augmentation des propriétés mécaniques des copolymères PDMS-urée s'appuie sur l'augmentation du pourcentage de blocs durs via l'utilisation d'extenseur de chaîne. Les nombreux travaux de Yilgör ont montré que le module de Young ou bien la contrainte à rupture augmentent avec le pourcentage de blocs durs<sup>5,6,7</sup>. Reste à savoir si l'ajout de notre additif macromoléculaire à de tels matériaux, permettrait suffisamment de dynamique pour observer de l'autocicatrisation à température ambiante.

Il est également possible de travailler sur l'additif. Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'ajout d'un additif, constitué d'un copolymère silicone-(urée alkylée) dans la formulation de nos matériaux s'accompagne d'une chute du module de traction. Si cette diminution pouvait être réduite voir supprimée, il serait alors possible de repousser la limite de rigidité des silicones auto-cicatrisables. Dans un premier temps, nous avons montré que la masse molaire de l'additif permet de limiter la perte de module. Un additif de plus haut poids moléculaire réduit la baisse des propriétés mécaniques notamment par la connexion d'un plus grand nombre de clusters supramoléculaires, sans pour autant ralentir la dynamique. En s'appuyant sur ce résultat, il serait alors intéressant d'augmenter encore plus la capacité de connexion des blocs durs par l'additif. Un autre point qui peut être pris en compte est l'interaction entre les stickers auto-associatifs de la matrice et ceux non-auto-associatifs de l'additif. En effet, les interactions entre groupements supramoléculaires dictent la rigidité des copolymères segmentés<sup>5</sup>, donc en faisant varier le caractère associatif des stickers de l'additif, il est sûrement possible de contrôler le module du matériau final.

Nous avons donc décidé d'appliquer ces principes à nos matériaux via la synthèse de nouvelles matrices et de nouveaux additifs. Les propriétés mécaniques, la dynamique et la cicatrisation de ces nouveaux matériaux a été testée.

## II. Article : Optimization of the rigidity/self-healing balance in PDMS-urea segmented copolymers materials

### A. Experimental section

A short description of syntheses is provided, but further details are in supporting information.

#### *Matrix synthesis*

##### Matrix without chain extension

Matrixes were synthesized by mixing in two steps  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300$  or  $2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and toluene diisocyanate (TDI) in THF. Final products were obtained with a yield between 73 to 88%. In this paper these matrixes are named PDMSXX-TDI-YY where XX is the number of repeat units of silicone and YY the number of repeat units of the overall polymer.

##### Matrix with chain extension

Matrixes were synthesized following the prepolymer method. First  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and TDI were mixed in THF, and then chain extenders (1,2-ethylenediamine (EDA) or 1,3-prenatendiamine (Dytek)) in DMF were added. The two matrixes were obtained with a yield close to 85%. In this paper these matrixes are named PDMS-TDI-CE-XX where CE is the chain extender used for the synthesis and XX the hard segment (HS) mass percentage.

#### *Additives synthesis*

##### STO-PDMS-TDI-ZZ:

TDI and  $\alpha,\omega$ -bis(N-ethylaminoisobutyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) were reacted in THF with triethylamine as catalyst. The final products are named STO-PDMS-TDI-ZZ where ZZ is the number of repeat units of the overall polymer.

##### STO-Thiourea

$\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was added to a tolylene-2,4-diisothiocyanate (TDIT) solution in THF. The final product was obtained with a yield of 75%.

### STO-Urethane

Carbinol terminated PDMS ( $M_n=4700\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and TDI were reacted at  $60^\circ\text{C}$  in THF with tin hexanoate as catalyst to obtain the urethane based macromolecular chain stopper with a yield of 88%.

### STO-HybridXX

A mixture of  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and  $\alpha,\omega$ -bis(N-ethylaminoisobutyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) were added to a TDI solution in THF. Products synthesized with this protocol are named STO-HybridXX where XX is the molar percentage of associative sticker (i.e. the proportion of  $\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane)) used for the synthesis.

### STO-Branched

First a calculated amount, of TDI and Basonat (trihexylisocyanate isocyanurate) (below the gel point) were dissolved in THF, and then  $\alpha,\omega$ -bis(N-ethylaminoisobutyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was added to the flask resulting in a final yield of 87%.

### STO-PDMS-TDI-Dytek-10

First  $\alpha,\omega$ -bis(N-ethylaminoisobutyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=2600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and TDI were mixed in THF, and then the chain extender (Dytek, 1,3-pentane diamine) in DMF was added. The HS mass percentage was 10% and the yield was 27%.

### *Additive/matrix formulation and film preparation*

Blends were prepared by solvent casting. A calculated amount of matrix and additive were dissolved independently in a good solvent (10mL of THF per gram of product, except for chain extended matrix for which a ratio 20mL per gram was used). After stirring for 5 hours, the two solutions were combined and stirred for one night. Then the solution was poured into a partially closed polypropylene mold to allow slow solvent evaporation. After 1 day, the mold was open and the film was left 1 more day at room temperature. Then the mold was placed in a vacuum oven ( $10^{-3}\text{mbar}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ) for 1 day. After the thermal treatment the films were removed from the mold and stored at room temperature. The film thickness was 0.5 to 1 mm.

*Tensile testing*

Tensile tests were performed on a standard tensile Instron machine, model 5565. The device used a 100 N load cell (with a relative uncertainty of 0.1 % in the range from 1 to 100 N) and a video extensometer which follows the local displacement up to 120 mm (with a relative uncertainty of 0.11 % at full scale). *Monotonic tensile tests* were carried out on strip shaped samples, following the ISO4661-1 standard. Samples were cut from the films and had a reduced section of 5 mm-width x 0.5 to 1 mm-thickness. Tests were carried out at a velocity of 0.1 mm.s<sup>-1</sup> (corresponding to a nominal strain rate of 0.005 s<sup>-1</sup>) until failure. All samples were marked with two dots within the reduced section, for their recognition by the video extensometer. During the test, the force (F) and the displacement ( $\Delta L$ ) were recorded and the nominal stress ( $\sigma = F/S_0$ ) and the nominal strain  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \Delta L/L_0$ ) were calculated. Regarding the *stress relaxation experiments*, strip shaped samples (30 mm x 5 mm) were used, the gauge length (initial distance between jaws) was taken constant ( $L_0 \sim 20$  mm) for all the tests. The sample was stretched up to 20% strain at a velocity of 10 mm.s<sup>-1</sup> (corresponding to a nominal strain rate of 0.5 s<sup>-1</sup>), then the strain was maintained fixed over time and the resulting stress was recorded. Initial time is set at the time when the stress reached its maximal value.

*Rheology*

Rheological measurements were done on an Anton Paar MCR 702 TwinDrive under N<sub>2</sub> atmosphere at MATEIS (INSA Lyon) by Guillaume Falco, to build master curves. A 25mm parallel plate with 0.5 mm gap was used and a constant normal force of 0.1 N was applied. Each sample was placed on the lower plate at 160 °C before reducing the gap by the upper plate. Samples were subjected to 1% oscillatory shear deformation over a wide temperature range (30 °C to 160°C). The sample was annealed at 160 °C and frequency sweeps were carried out in 10 °C increments down to 30 °C. The frequency sweeps applied was 0.1 to 100 Hz (0.01 to 100 Hz at 160 °C). Resulting curves were shifted only along the abscissa using time-temperature superposition (TTS) to build master curves.

*Self-healing experiments*

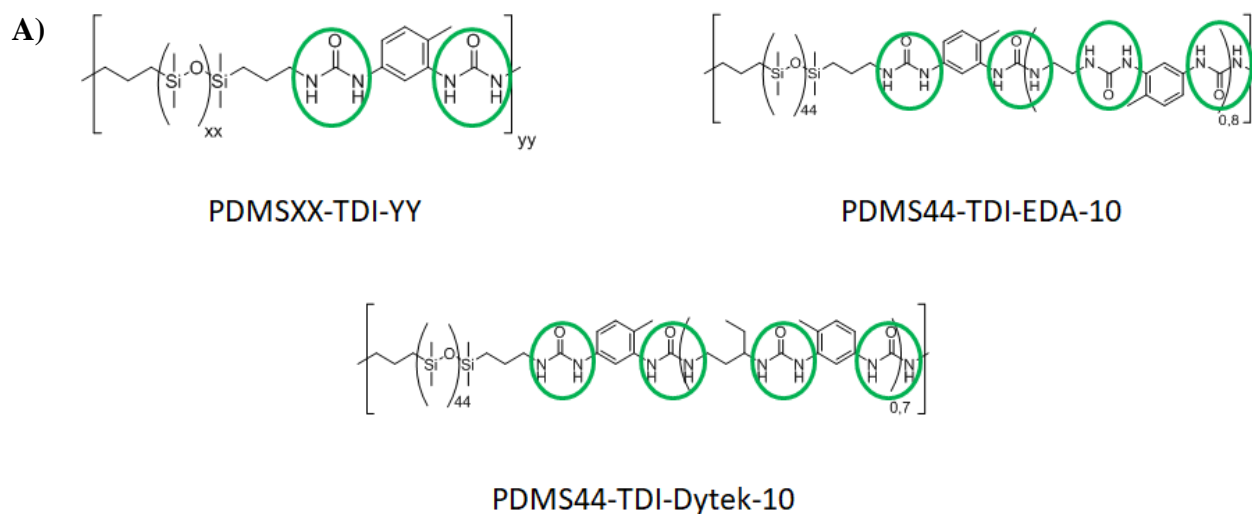
Two procedures were used to measure self-healing efficiency:

- Strip shaped samples were notched on from one edge and initial slit length was about half of the initial width. Notched samples were left for 24h at room temperature with the cut surfaces in close contact. Then tensile measurements were done, and healing efficiency was measured as the strain at break recovery (Figure 5).
- Rectangular shaped samples were cut 5 times with a razor blade. Then samples were let at room temperature for 24h. Pictures were taken to observe healing properties of several samples (Figure 12 and Figure 15).



## B. Results and discussion

The aim of this study relies on the concept developed in our previous paper (Chapitre III). The addition of a macromolecular chain stopper into a PDMS-urea segmented copolymer matrix accelerates self-healing kinetic by disruption of the supramolecular assembly which enhances chain dynamics. However, the tensile modulus of the blend is slightly lower than for the matrix itself. There is a balance between rigidity and self-healing, thus finding a self-healable polymer with good mechanical properties is a real challenge. An attempt was made here to minimize the loss of rigidity due to the additive.



B)

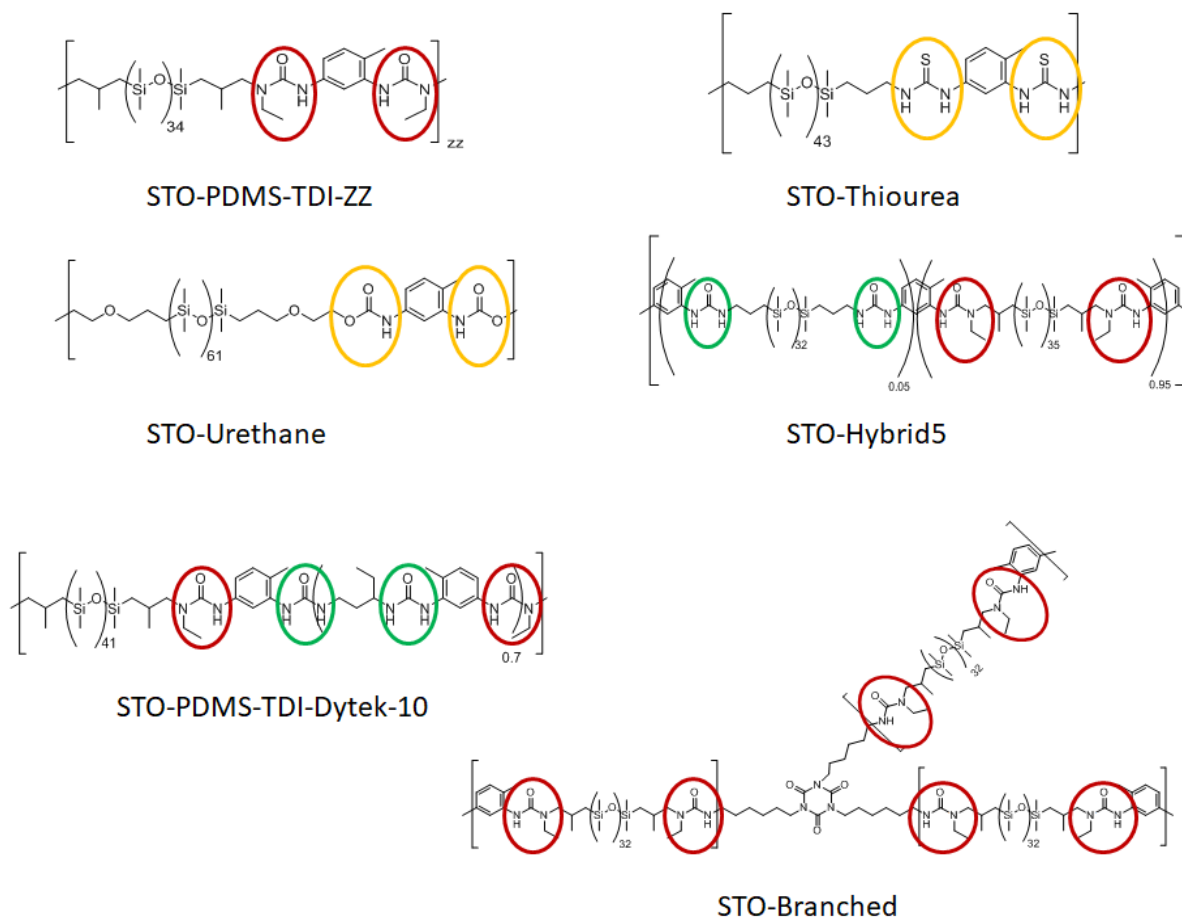


Figure 1: Chemical structures of matrixes (A) and chain stopper additives (B). Associative stickers are represented in green (strong association) or orange (poor association) whereas red circle indicates an alkylated urea.

Several matrixes and additives were synthesized while keeping the chain stopper character of the additive. Chemical structures are reported in Figure 1. Concerning the matrixes, rigidity was modulated by increasing the HS percentage either by considering a smaller silicone segment or by using different chain extenders. About the additives, several types of stickers, from associative to alkylated ones, were used. The compositions of the blends analyzed in this study are presented in Table 1. For all the blends, the additive percentage was 10% in urea molar percentage.

<b>Sample</b>	<b>Matrix</b>	<b>Additive</b>
$M_{Sto}$	PDMS34-TDI-20	STO-PDMS-TDI-9
$M_{Sto-2}$	PDMS44-TDI-13 <sup>a</sup>	STO-PDMS-TDI-10 <sup>a</sup>
$M_{Sto}^{EDA}$	PDMS44-TDI-EDA-10	STO-PDMS-TDI-7
$M_{Sto}^{Dytek}$	PDMS44-TDI-Dytek-10	STO-PDMS-TDI-7
$M_{Thio}$	PDMS44-TDI-14	STO-Thiourea
$M_{Urethane}$	PDMS34-TDI-18	STO-Urethane
$M_{Hyb}$	PDMS34-TDI-20	STO-Hybrid5
$M_{Br}$	PDMS34-TDI-20	STO-Branched
$M_{Sto-Dytek}^{Dytek}$	PDMS44-TDI-Dytek-10	STO-PDMS-TDI-Dytek-10

<sup>a</sup>Matrix and additive from the Chapitre III ( $M_{10}$ )

Table 1: Blends composition (the additive content is 10% in moles of urea groups).

### 1. Matrix with higher HS percentage

#### a. PDMS segment with lower molecular weight

In our previous study, a diaminopropyl-terminated PDMS with a  $M_n$  of 3300 g.mol<sup>-1</sup> was used. By using a shorter SS, for example with a  $M_n$  of 2600 g.mol<sup>-1</sup>, the HS percentage is increased from 5.1 to 6.4. Based on this idea, a new matrix was synthesized (PDMS34-TDI-20). Its mechanical properties with and without alkylated macromolecular chain stopper were tested and compared to PDMS44-TDI-13 (matrix introduced in the Chapitre III). In order to compare the mechanical properties of the materials based on the two matrixes, tensile tests were performed (Figure 2).

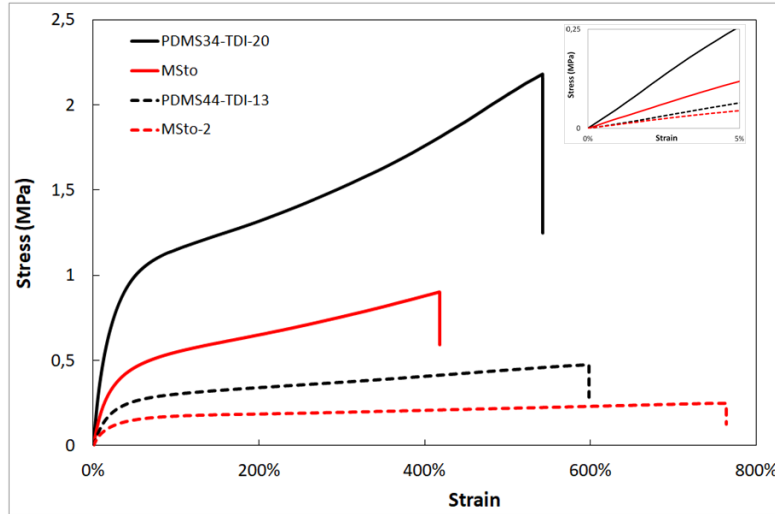


Figure 2: Stress-strain curves for matrix PDMS34-TDI-20 (black line) and PDMS44-TDI-13 (dotted black line) and blends  $M_{Sto}$  (red line) and  $M_{Sto-2}$  (dotted red line). Measurements are performed at 22°C.

As shown in Table 2, increasing the HS content and thus the average number of stickers per chain, the tensile modulus is increased from 1.2 to 5.2 MPa. This improvement is not surprising, since PDMS34-TDI-20 contains more physical crosslinking points than PDMS44-TDI-13 which leads to a higher rigidity.

Sample	Tensile Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
<b>PDMS34-TDI-20</b>	5.2	2.2	540
$M_{Sto}$	2.4	0.91	410
<b>PDMS44-TDI-13</b>	1.2	0.47	600
$M_{Sto-2}$	0.96	0.27	770

Table 2: Mechanical properties of matrixes PDMS34-TDI-20 and PDMS44-TDI-13, and blends obtained by the addition of an alkylated macromolecular chain stopper.

The impact of the addition of an alkylated macromolecular chain stopper was then analyzed. The additives are approximately the same with 9 and 10 alkylated stickers per chain for STO-PDMS-9 and STO-PDMS-10 respectively. Mechanical properties of the two blends (Table 2) show that it is indeed possible to improve the rigidity of the blends by increasing the HS content of the matrix. However, the addition of the chain stoppers has a different quantitative impact depending on the matrix used. The tensile modulus loss due to the additive is about 20% for  $M_{Sto-2}$  and 55% for  $M_{Sto}$ . Therefore, a large proportion of the gain in rigidity brought by the latter matrix has been lost. A possible interpretation is that the number of stickers per chain of the additive is about half of that for the matrix PDMS34-TDI-20.

Then, the effect of the additive on the chain dynamics of the new matrix was tested with stress relaxation at large strain (Figure S10). By normalization of the stress it is possible to compare relaxation times of matrixes and blends (Figure 3). These curves reveal that the matrix PDMS44-TDI-13 has a shorter relaxation time compared to the matrix PDMS34-TDI-20, which may lead to a decrease of the healing abilities for materials made of PDMS34-TDI-20.

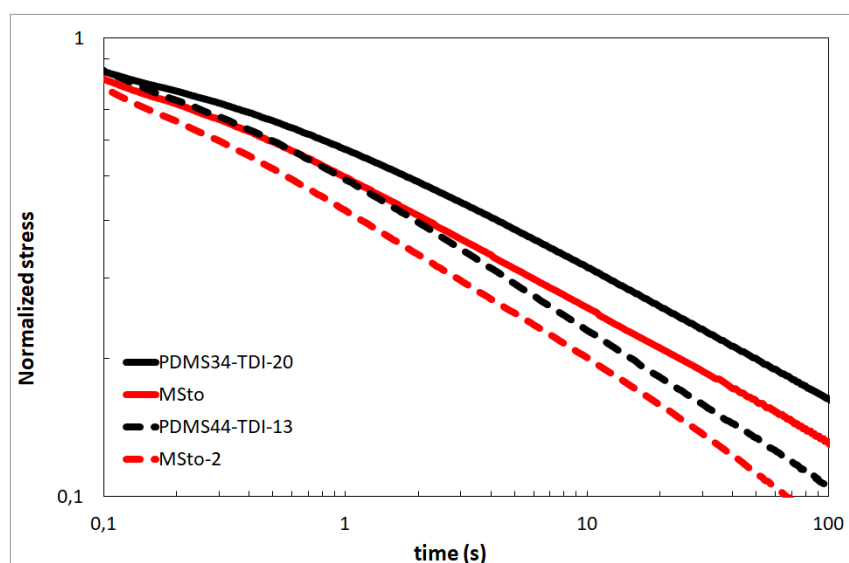


Figure 3: Stress relaxation curves in log-log scale for the matrix PDMS44-TDI-13 (dotted black line) and PDMS34-TDI-20 (black line) and the blend  $M_{Sto-2}$  (dotted red line) and  $M_{Sto}$  (red line). Stress was normalized by its maximum value.

Qualitative healing tests were thus performed to check the healing abilities of PDMS34-TDI-20 and the blend  $M_{Sto}$  (Figure 4). After 24 hours at room temperature, there is no evidence of healing for the matrix PDMS34-TDI-20. But for the blend  $M_{Sto}$ , the five cuts have disappeared proving that healing is still occurring.

Therefore, by increasing the HS content, mechanical properties are improved, but healing kinetic is slowed down. However, the alkylated chain stopper allow enough chain dynamics to obtain self-healing at room temperature after 24 hours.

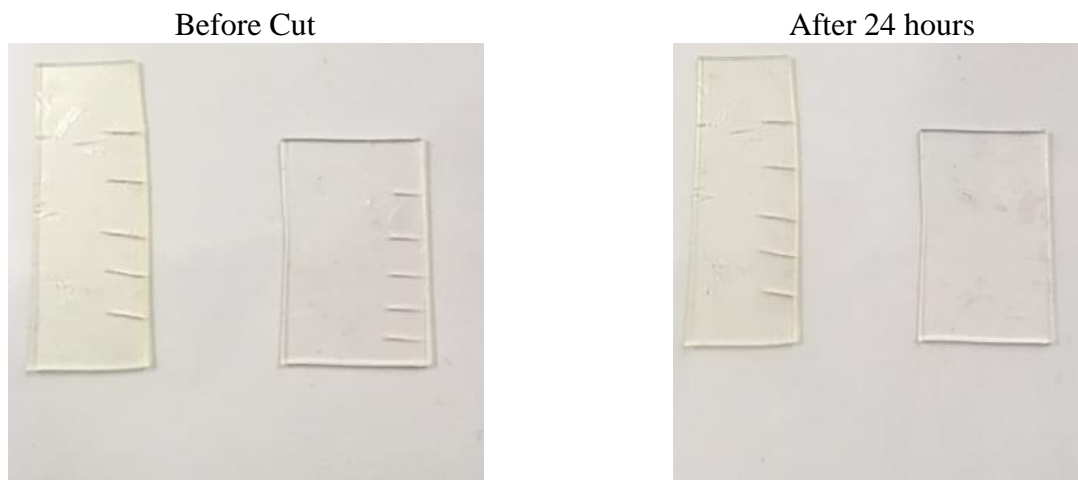


Figure 4: Pictures of PDMS34-TDI-20 (left) and  $M_{Sto}$  (right) after being cut and after healing for 24 hours at room temperature.

#### b. Chain extension

Typically, to increase the HS content of segmented copolymers, a step of chain extension can be added to the synthesis. The chain extender is a small organic diamine which extends the average length of the hard segments. Young modulus and stress at break being closely related to the HS content<sup>7,8</sup>, a chain extended matrix should exhibit better mechanical properties, and we hope that the macromolecular chain stopper will still bring self-healing properties.

Two chain extenders were used for the synthesis of the two new matrixes (PDMS44-TDI-EDA-10, PDMS44-TDI-Dytek-10), increasing the HS percentage from 5.1 to 10%. Then blends were made following the usual procedure with 10% (urea molar percentage) of macromolecular chain stopper (Table 1). Mechanical properties were estimated from the tensile curves (Figure 5) and are reported in Table 3.

As expected, tensile modulus and stress at break of extended matrixes (Table 3) are higher than non-extended ones (Table 2). By comparison from the two matrixes, it comes to light that the one with ethylene diamine (EDA) as chain extender exhibits a higher modulus and a lower strain at break. This result is coherent with Chapitre II showing the relationship between the rigidity of PDMS-urea segmented copolymers and the symmetry of the HS. The Dytek being not symmetrical, it is not surprising that the rigidity of the polymer based on this chain extender is lower than with EDA.

Concerning the blends  $M_{Sto}^{EDA}$  and  $M_{Sto}^{Dytek}$ , which were formulated with the same alkylated macromolecular chain stopper (STO-PDMS-TDI-7), the tensile modulus and the stress at break have been reduced compared to the matrix. In particular, the tensile modulus loss due to the additive is about 45% for  $M_{Sto}^{EDA}$  and 35% for  $M_{Sto}^{Dytek}$ . It remains to figure out if chains dynamic is stimulated enough by the additive to have self-healing abilities at room temperature.

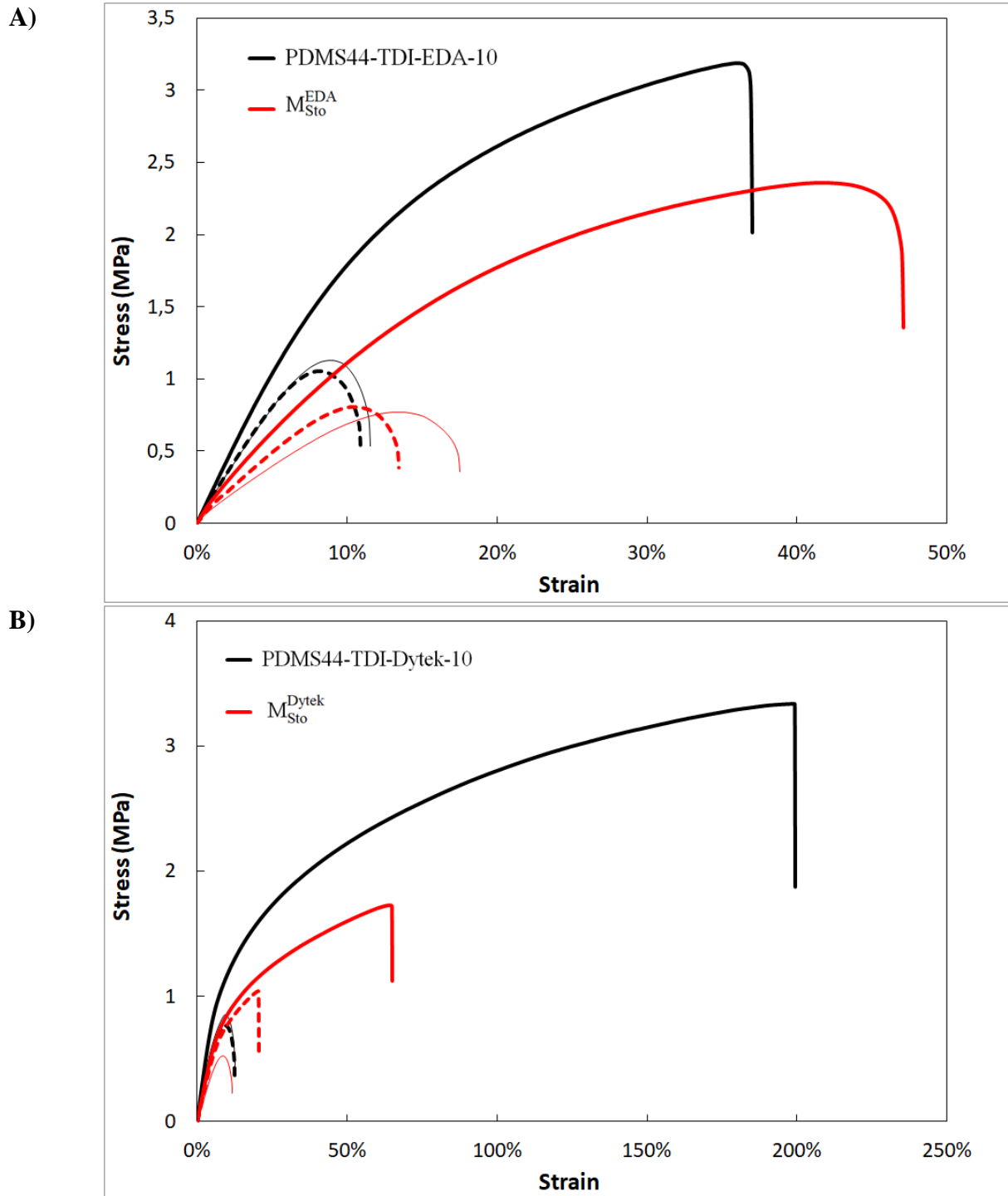


Figure 5: Stress-strain curves for matrix and blend with EDA as chain extender (A) and matrix and blend with Dytek as chain extender (B). Thick lines are for uncut samples, dotted lines represent samples cut 24 hours before testing and thin lines show samples cut just before testing. Measurements and healing are performed at 22°C.

In order to evaluate the self-healing efficiency, strain at break recovery was used as a scale to measure the impact of the additive. Samples were cut half way and left for 24h at room

temperature, and then tensile measurements provide the strain at break of the healed sample. This result is compared with strain at break of an uncut sample (100% healing) and of a sample cut the same way just before tensile measurements (0%).

		Tensile modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Self-healing efficiency (%)
<b>PDMS44-TDI- EDA-10</b>	Uncut	<b>24</b>	3.2	35	
	Not healed		1.1	11	
	Healed		1.1	11	<b>0</b>
<b>M<sub>Sto</sub><sup>EDA</sup></b>	Uncut	<b>13</b>	2.4	47	
	Not healed		0.77	17	
	Healed		0.80	13	<b>2</b>
<b>PDMS44-TDI- Dytek-10</b>	Uncut	<b>17</b>	3.3	200	
	Not healed		0.85	13	
	Healed		0.76	12	<b>0</b>
<b>M<sub>Sto</sub><sup>Dytek</sup></b>	Uncut	<b>11</b>	1.7	65	
	Not healed		0.53	12	
	Healed		1.0	21	<b>43</b>

Table 3: Mechanical and healing properties of PDMS-urea with chain extender based materials.

As seen in Figure 5 and reported in Table 3, none of the pure matrixes show healing after 24 hours at room temperature. Similar results are obtained for the blend  $M_{Sto}^{EDA}$ . In contrast for  $M_{Sto}^{Dytek}$ , 43% of strain at break is recovered after a day at room temperature. It seems that the chain extension by EDA inhibits significantly chains dynamic hindering self-healing even by addition of the chain stopper. On the other hand, using a non-symmetrical chain extender (Dytek) allows enough chain dynamics to observe partial self-healing for the resulting blend.

Healing efficiency of  $M_{Sto}^{Dytek}$  (43%) was lower than for  $M_{Sto-2}$  (90%), probably due to a lower chain dynamics in the chain extended matrix. This observation was therefore confronted to the stress relaxation measurements of chain extended materials (Figure S10). The time evolutions of normalized stress for PDMS44-TDI-Dytek-10 and the other non-extended matrix introduced before (Figure 6) show that relaxation mechanisms for the chain extended matrix are much slower. The enhancement of chain dynamics due to the alkylated additive is very limited in this case which may explain the partial healing abilities of the blend  $M_{Sto}^{Dytek}$ .



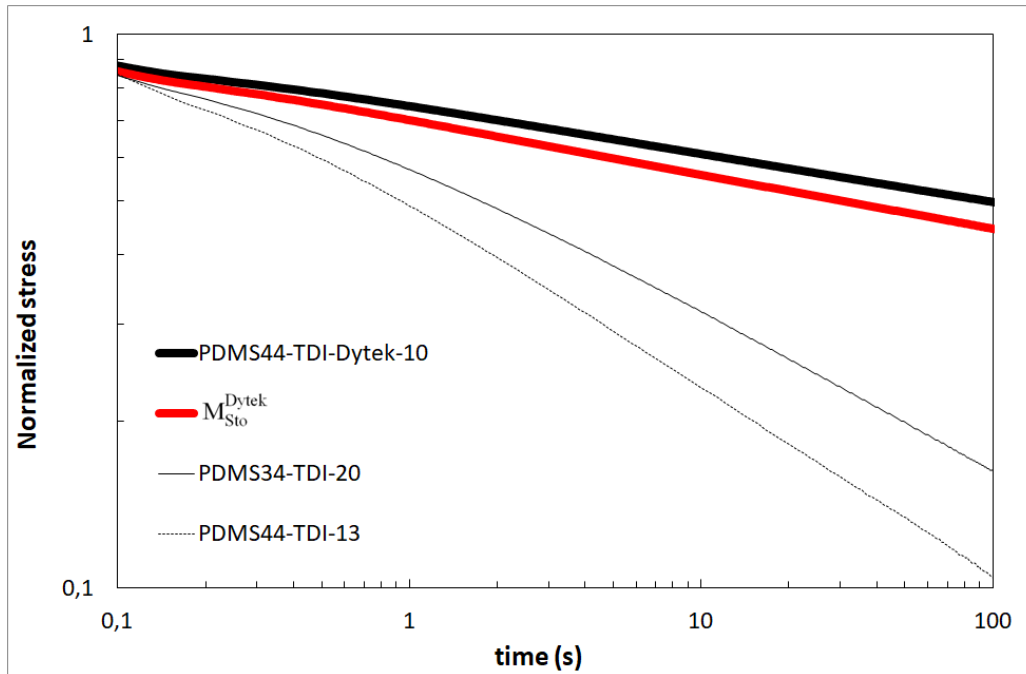
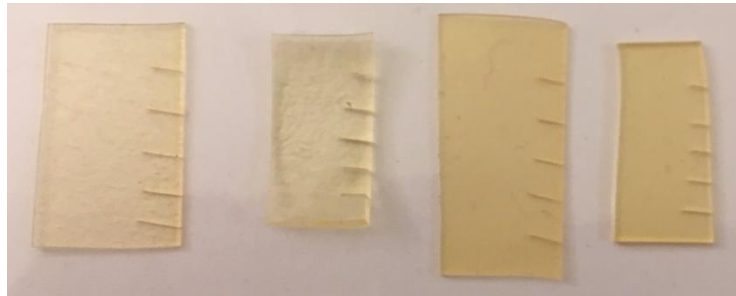


Figure 6: Stress relaxation curves in log-log scale for the matrixes PDMS44-TDI-Dytek-10 (black line), PDMS34-TDI-20 (thin black line) and PDMS44-TDI-13 (dotted black line) and the blend  $M_{Sto}^{Dytek}$  (red line). Stress was normalized by its maximum value.

Healing kinetic was also followed with qualitative tests (Figure 7). The picture of cut sample after 24 hours at room temperature shows that healing is not noticeable for any sample. In fact, it is possible that the partial healing detected by the tensile test is not enough to change the visual aspect of the sample.

After Cut



After 24h

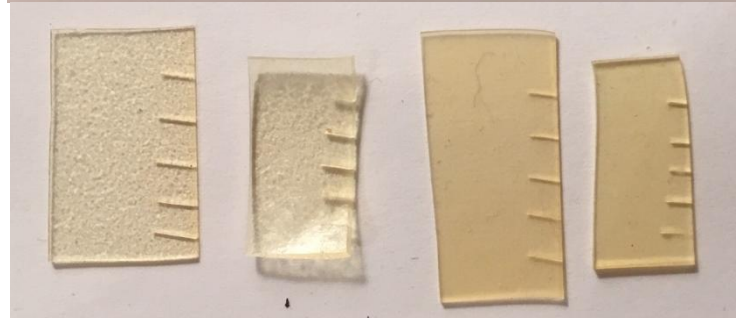


Figure 7: Pictures of from left to right PDMS44-TDI-EDA-10,  $M_{Sto}^{EDA}$ , PDMS44-TDI-Dytek-10 and  $M_{Sto}^{Dytek}$  after being cut and after healing for 24 hours at room temperature.

In conclusion, thanks to the macromolecular chain stopper technology it is thus possible to obtain a silicone having a 11MPa tensile modulus, a stress at break of 1.7MPa and with partial healing ability at room temperature by using non symmetrical chain extender.

## 2. New additive designs

Another approach was envisaged to obtain better mechanical properties of autonomous healable silicone. The study was focused on new synthesis of additives (Figure 1.B).

### a. Variation of stickers associative strength

The first way considered was the use of additives with stickers with different associative strength. Instead of alkylated urea, thiourea or urethane may disrupt the supramolecular assembly in the matrix to a lesser extent and thereby yield a lower drop of rigidity.

Rather than removing the H-bonding donor ability with alkylated urea, the H-bonding acceptor character was reduced by using thiourea as stickers<sup>9</sup> in the additive (STO-Thiourea, Figure 1). The impact of STO-Thiourea on the mechanical properties was analyzed by tensile measurements (Figure 8, Table 4).

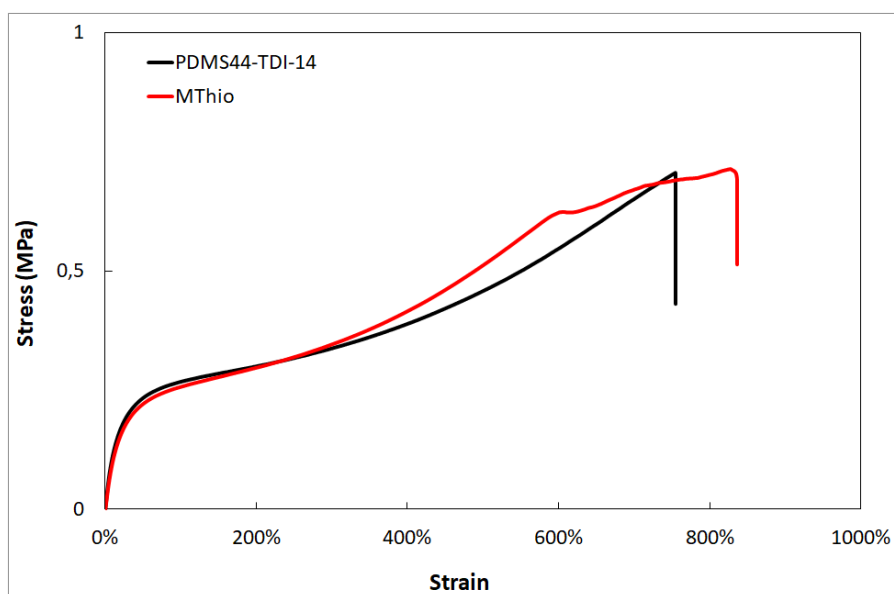


Figure 8: Stress-strain curves for the matrix PDMS44-TDI-14 (black) and blend  $M_{Thio}$  (red).

Like in the case of the alkylated urea (Table 2) in similar matrix, the addition of STO-Thiourea reduces the tensile modulus of the material (1.2MPa). However, the decrease of tensile modulus

compared to the matrix is a little lower for the thiourea based additive (decrease of 15% for the  $M_{\text{Thio}}$  compared to 20% for  $M_{\text{Sto-2}}$ ). Furthermore, as seen in the Figure 8, the stress at break of  $M_{\text{Thio}}$  is similar than for the matrix. It seems that the addition of thiourea stickers did not alter much the mechanical behavior of the polymer.

Sample	Tensile Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
PDMS44-TDI-14	1.4	0.71	750
$M_{\text{Thio}}$	1.2	0.71	830

Table 4: Mechanical properties of the matrix and the blend  $M_{\text{Thio}}$ .

To check if STO-Thiourea has an impact on chains dynamics, first stress relaxation tests were performed (Figure S11). Evolution of the stress normalized by its maximum value with time is represented in Figure 9. It is clear that with this time scale, matrix and blend exhibit the same relaxation times. However, in the previous chapter we have seen that this observation may be due to short relaxation times, not measurable with this setup.

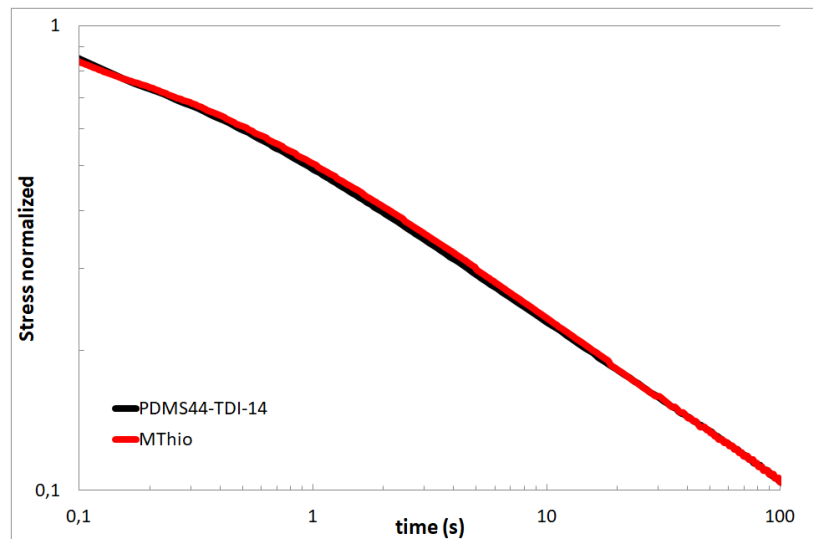


Figure 9: Stress relaxation curves in log-log scale for the matrix PDMS44-TDI-14 (black) and the blend  $M_{\text{Thio}}$ . Stress was normalized by its maximum value.

For a more sensitive result at low strain (1%), rheological measurements frequency sweep measurements at different temperatures were done (Figure S12). Rheological master curves were built at a reference temperature of 30°C (Figure 10). In the all range of temperature tested, it seems that the time-temperature superposition principle works.

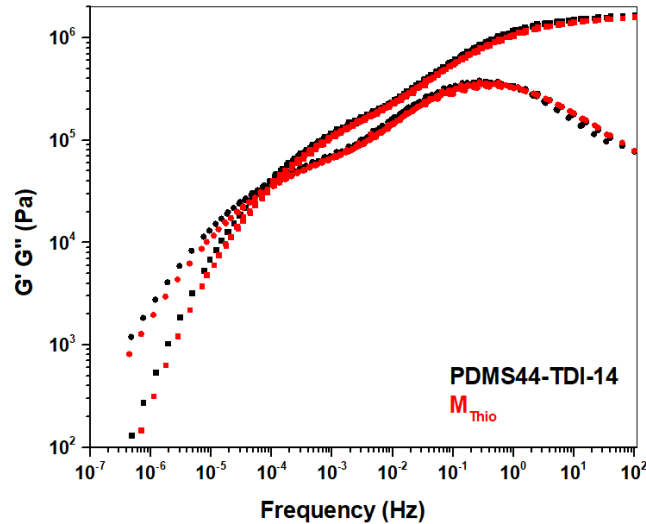


Figure 10: Master curves at 30°C of matrix PDMS44-TDI-14 (black) and blend M<sub>Thio</sub> (red). The storage and loss moduli are represented in square and circle respectively.

The master curves of the matrix and of the blend are very similar, and the difference between G'/G'' crossover frequency is not significant. Therefore, the impact of thiourea based chain stopper on the overall dynamic is insignificant compared to alkylated one (see Chapitre III, Figure 8). Thus, although the addition of STO-Thiourea reduces moderately the rigidity loss, chain dynamics and probably self-healing are not speeded up enough to consider longer this additive.

Another approach involving weak associative stickers was performed through the replacement of urea stickers by urethane units. Tensile measurements were performed to measure mechanical properties of M<sub>Urethane</sub> and thereby observe the impact of the addition of the urethane based chain stopper (Figure 11).

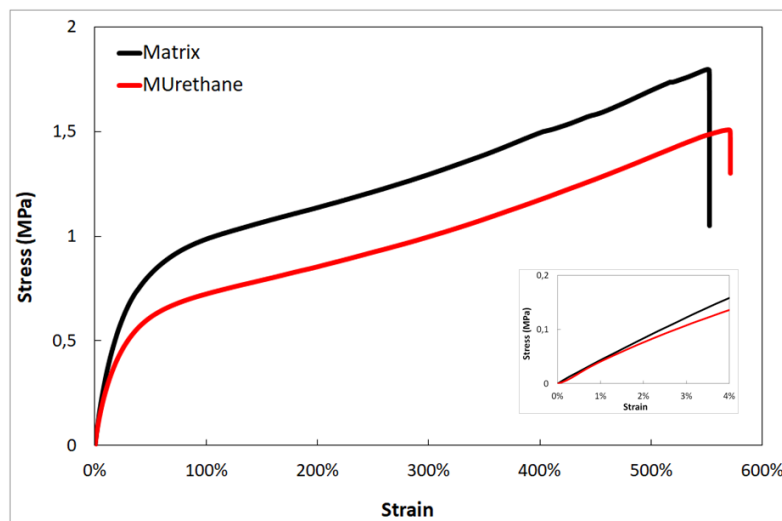


Figure 11: Stress-strain curves for the matrix PDMS34-TDI-18 (black) and blend M<sub>Urethane</sub> (red).

Mechanical properties deduced from the stress-strain curves are reported in Table 5. Thanks to this new additive, the blend  $M_{\text{Urethane}}$  exhibits a tensile modulus of 3.2MPa. As for  $M_{\text{Thio}}$ , the tensile modulus compared to the matrix is roughly decreased by 20%. This urethane based additive seems to have a smaller impact on mechanical properties compared to the alkylated urea based additive in the same matrix ( $M_{\text{Sto}}$ , decrease of tensile modulus of 55%).

Sample	Tensile Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
PDMS34-TDI-18	3.9	1.80	550
$M_{\text{Urethane}}$	3.2	1.50	570

Table 5: Mechanical properties of the matrix PDMS34-TDI-18 and the blend  $M_{\text{Urethane}}$ .

Tensile modulus of  $M_{\text{Urethane}}$  being high compared to autonomous healable silicones, healing abilities of this blend were checked. A rectangular shaped sample was notched five times with a razor blade and let 24 hours at room temperature (Figure 12). The picture after 24 hours shows that healing has occurred at this time scale. Small scratches are still visible at the surface, but this qualitative test proves the healing properties of  $M_{\text{Urethane}}$  at room temperature.

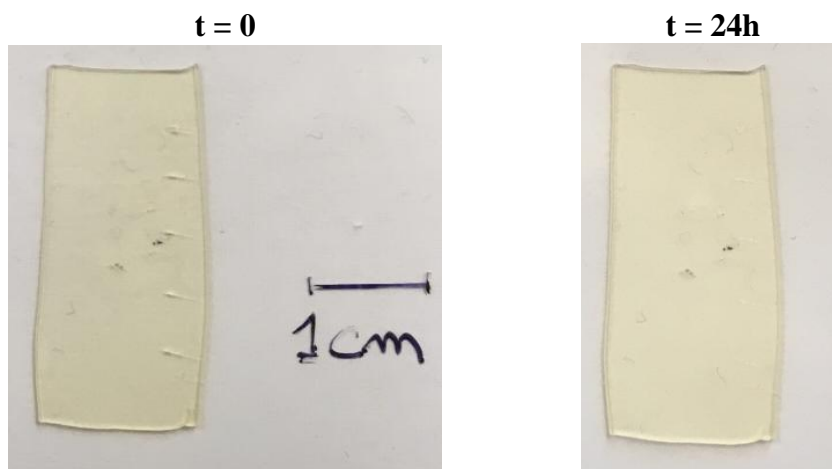


Figure 12: Pictures of  $M_{\text{Urethane}}$  after being notched, and healed for 24h at room temperature.

#### b. Chemical modification of the additive

In order to test another approach to optimize the balance between the material rigidity and its self-healing ability, the design of the alkylated urea based additive was redrafted. Two different ways were explored to increase the mechanical properties of blends.

First, a small proportion of associative stickers was introduced during the synthesis of the macromolecular chain stopper (STO-Hybrid5, Figure 1). The hybrid additive contains both associative and alkylated stickers. Therefore, it is expected to induce a lower decrease of the tensile modulus, than observed with the fully alkylated urea based additive (STO-PDMS-TDI-9, Figure 1).

Secondly, a branched additive was synthesized (STO-Branched, Figure 1) by using a mixture triisocyanate and diisocyanate. An improvement of mechanical properties compared to the blend ( $M_{Sto}$ ) is expected because of a better interconnection between hard segments. Indeed, the molar mass of the branched additive is larger than for the linear one (34kg/mol versus 26kg/mol).

The influence of the additives chemical structure was analyzed thanks to tensile measurements (Figure 13, Table 6). As shown, once again, the addition of the chain stopper softens the material in all cases. By comparison of tensile modulus (Table 6) of the three blends, it is clear that both  $M_{Hyb}$  and  $M_{Br}$  exhibit a higher value than  $M_{Sto}$ . Our strategy to improve the rigidity of the blend seems to work.

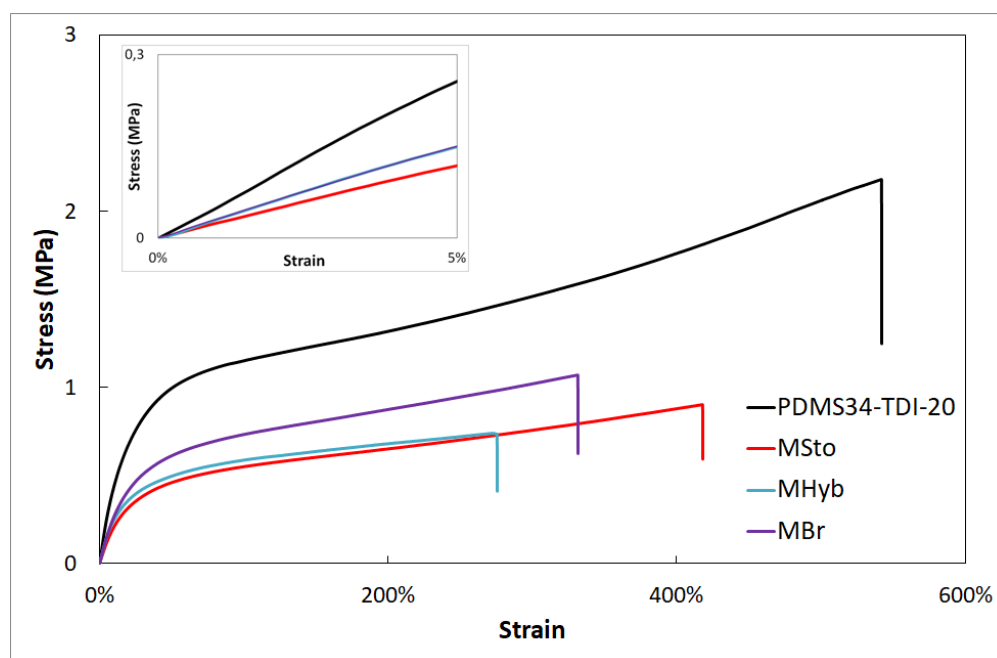


Figure 13: Stress-strain curve of the matrix PDMS34-TDI-20 (black) and of the blends  $M_{Sto}$  (red),  $M_{Hyb}$  (blue) and  $M_{Br}$  (purple).

However, by looking more closely at the curves, it appears that  $M_{Hyb}$  has a lower stress and strain at break compared to the two other blends. From a mechanical point of view,  $M_{Br}$  exhibits the most interesting properties among the blends. It remains to see, if this branched chain stopper (STO-Branched) still enhances chains dynamic compared to the matrix.

Sample	Tensile Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
PDMS34-TDI-20	5.2	2.2	540
$M_{Sto}$	2.4	0.91	410
$M_{Hyb}$	3.0	0.75	270
$M_{Br}$	3.0	1.1	330

Table 6: Mechanical properties of the matrix and the blends  $M_{Sto}$ ,  $M_{Hyb}$  and  $M_{Br}$ .

Concerning rearrangement capabilities at large strain (20%), stress relaxation tests were performed on all blends and corresponding matrix (Figure S13). As seen in the Table 6, the tensile modulus are lower for the blends compared to the matrix which explains the higher stress recorded for PDMS34-TDI-20 at the initial time. In order to compare the relaxation time deduced from these stress relaxation curves, the time evolution of the stress normalized by its maximal value was plotted in Figure 14. It appears that the slopes of the curves for all the blends are similar and differ from the one of the matrix. Therefore, the relaxation times for all blends are of the same order of magnitude and are shorter than for the pure matrix.

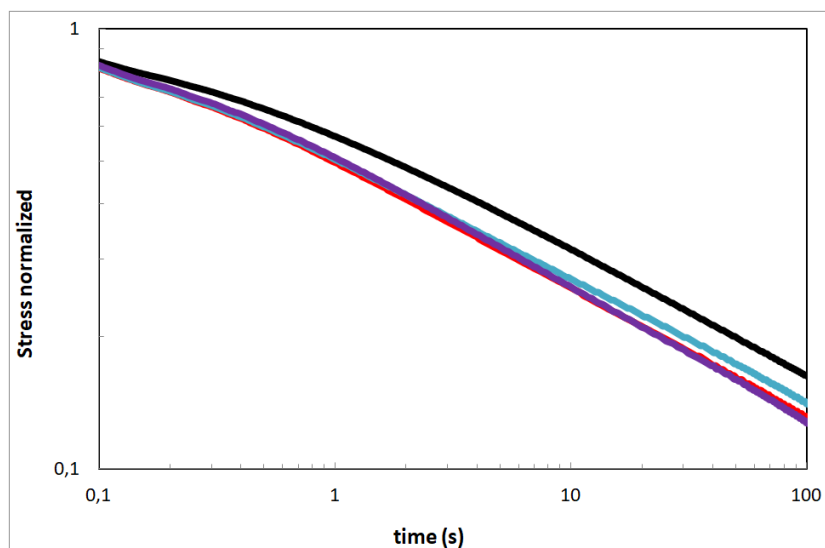


Figure 14: Stress relaxation curves in log-log scale for the matrix PDMS34-TDI-20 (black) and the blends  $M_{Sto}$  (red),  $M_{Hyb}$  (blue) and  $M_{Br}$  (purple). Stress was normalized by its maximum value.

A priori the (fully or partly) alkylated chain stopper and their branched counterpart have similar impact on chain dynamics which means that probably self-healing abilities for the blends will be close. To provide evidence of this assumption, qualitative healing tests were performed by cutting rectangular samples and pictures were taken after 24 hours of healing at room temperature (Figure 15).

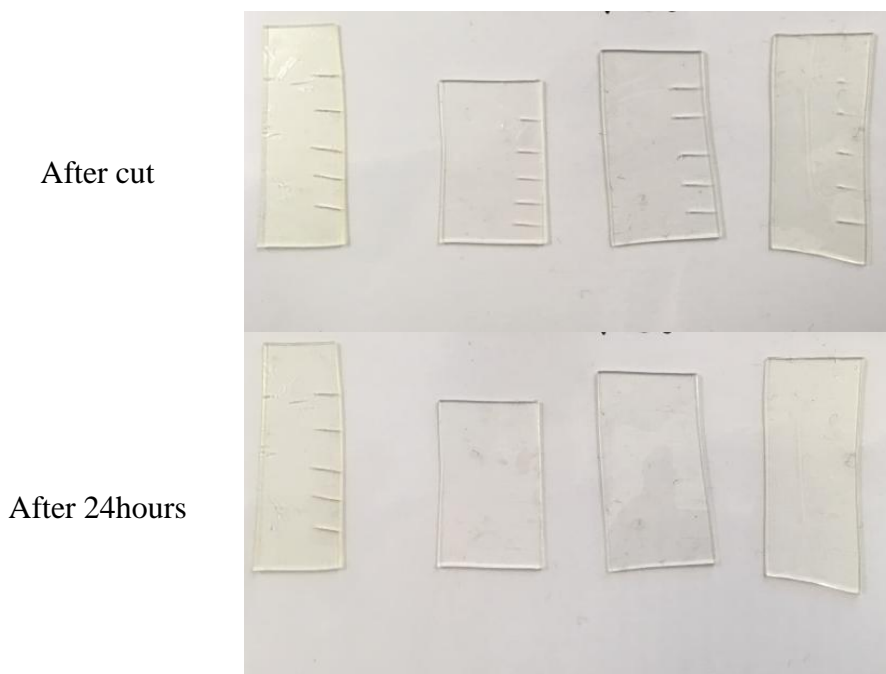


Figure 15: Pictures of from left to right PDMS34-TDI-20,  $M_{Sto}$ ,  $M_{Br}$  and  $M_{Hyb}$  after being cut and after healing for 24 hours at room temperature.

By looking at the pictures, it seems that healing has occurred for all blends but not for the matrix (PDMS34-TDI-20). This healing test is not quantitative, so that it is impossible to compare healing times between blends, but it seems that the healing phenomenon is taking place roughly on the same time scale for the three blends. Anyway, this result proves that, these new macromolecular chain stoppers speed up healing kinetic as well as the alkylated bisurea based chain stopper. Considering that new additives improve tensile modulus without deteriorating too much healing abilities, a step forward was made on the optimization of the balance between rigidity and self-healing.

#### c. Chain extended additive

Based on the results obtained with chain extended matrixes and to go further on the reachable mechanical limit allowing self-healing at room temperature, we have synthesized a new additive (STO-PDMS-Dytek-10, Figure 1). By analogy with the chain extended matrixes introduced above, the additive was chain extended by the non-symmetrical diamine (Dytek). By increasing, the HS percentage of the additive, a better blend rigidity is expected. Furthermore, matrix and additive having a closer chemical structure, the impact on chains dynamics may be enhanced.



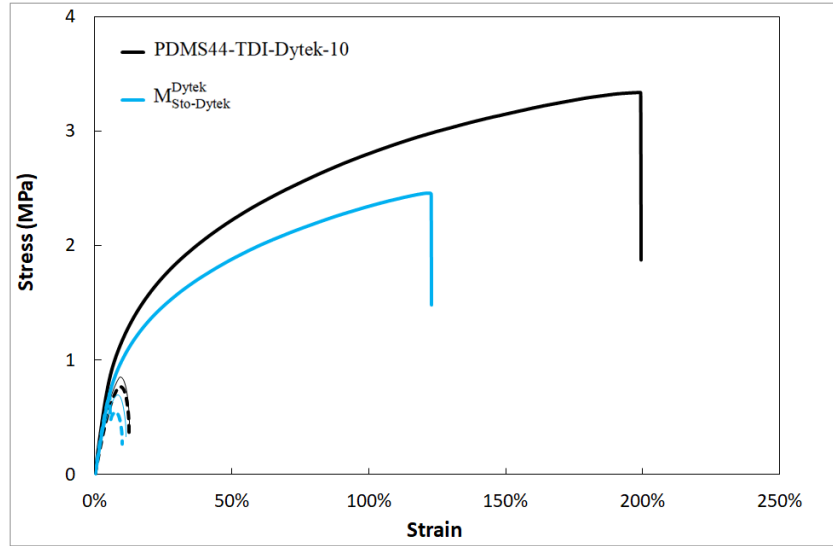


Figure 16: Stress-strain curves for matrix PDMS44-TDI-Dytek-10 and blend  $M_{Sto-Dytek}^{Dytek}$ . Thick lines are for uncut samples, dotted lines represent samples cut 24 hours before testing and thin lines show samples cut just before testing. Measurements and healing are performed at 22°C.

By looking at tensile curves (Figure 16), the effect of the extended chain stopper on mechanical properties is clear with an improvement of mechanical properties with a tensile modulus of 14MPa (Table 7), compared to 11MPa for the non-chain extended additive in the same matrix (Table 3).

		Tensile modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)	Self-healing efficiency (%)
<b>PDMS44-TDI-Dytek-10</b>	Uncut	<b>17</b>	3.3	200	
	Not healed		0.85	13	
	Healed		0.76	12	<b>0</b>
<b><math>M_{Sto-Dytek}^{Dytek}</math></b>	Uncut	<b>14</b>	2.5	120	
	Not healed		0.70	11	
	Healed		0.71	10	<b>&lt;1</b>

Table 7: Mechanical and healing properties of the matrix PDMS44-TDI-Dytek-10 and the blend  $M_{Sto-Dytek}^{Dytek}$ .

Then self-healing abilities were measured by stress at break recovery as discussed in the previous section. Unfortunately, as seen in the Table 7 the healing efficiency of  $M_{Sto-Dytek}^{Dytek}$  is close to zero which means that modulus increase leads to the disappearance of the healing after 24 hours at room temperature.

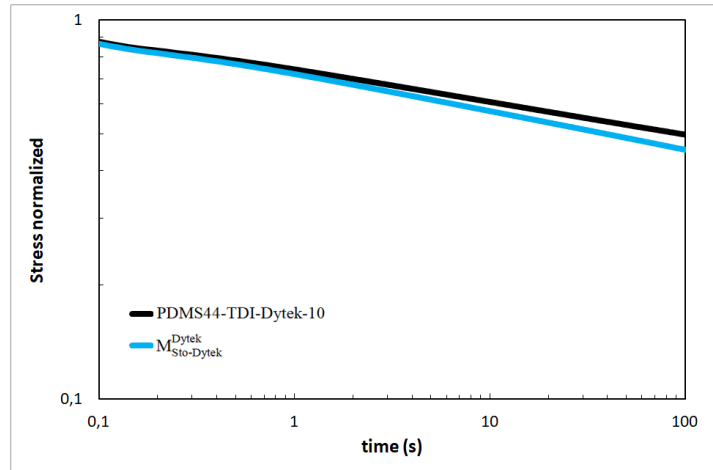


Figure 17: Stress relaxation curves in log-log scale for the matrix PDMS44-TDI-Dytek-10 (black) and the blend  $M_{Sto-Dytek}^{Dytek}$  (blue). Stress was normalized by its maximum value.

Healing abilities of the matrix and the blend with chain extended additive seem very close which means that relaxation process should occur on the same timescale for both materials. This assumption was tested by stress relaxation measurements (Figure S14). Once again, the higher stress recorded at the initial time is due to a higher tensile modulus of the matrix. In order to compare relaxation times, the stress was normalized by its maximum (Figure 17). Slope of the two curves slightly differ at higher time. The difference observed shows that the chain extended additive slightly improves chain dynamics, but not enough to observe healing after 24 hours as shown on the pictures of the Figure 18.

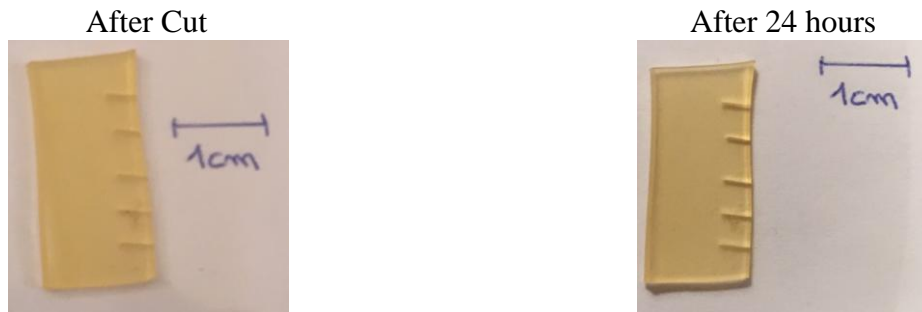


Figure 18: Pictures of  $M_{Sto-Dytek}^{Dytek}$  after being cut and after healing for 24 hours at room temperature.

## C. Conclusion

Self-healing properties of segmented PDMS-urea copolymers relies on the balance between rigidity and chain dynamics. The use of an alkylated-urea based additive acting as a macromolecular chain stopper to promote self-healing without dramatic loss of mechanical properties was already demonstrated in the previous chapter. However, the reachable tensile modulus allowing self-healing at room temperature on a suitable timescale with this technology was restricted (1.9MPa maximum).

Based on the same concept, in this chapter we report the synthesis of new matrixes and additives to improve mechanical properties of blends made of PDMS-urea segmented copolymers and a macromolecular chain stopper. Several approaches were considered, either by improvement of the matrix rigidity or by modification of the sticker association strength of the additive.

Concerning new additives, first thiourea and urethane compounds were used as additives. Two different results are emerging, both blends exhibit almost optimal tensile modulus but chain dynamics of  $M_{\text{Thio}}$  is too similar to the matrix contrary to  $M_{\text{Urethane}}$  for which chain dynamic is sufficient to observe self-healing in 24 hours at room temperature. Then hybrid and branched macromolecular chain stoppers were analyzed. The preliminary results obtained with the branched additive appear promising with similar relaxation times and a higher tensile modulus compared to the regular alkylated-urea based additive. Thanks to new synthesis approaches of the macromolecular chain stopper, blend with tensile modulus of 3MPa and healing abilities at room temperature were obtained ( $M_{\text{Urethane}}$ ,  $M_{\text{Hyb}}$  and  $M_{\text{Br}}$ ).

Finally, our concept of macromolecular chain stopper was adapted to chain extended PDMS-urea copolymers matrixes. In the case of a non-symmetrical chain extender (Dytek), the increase of chain dynamics provided by a non-chain extended additive is enough to observe partial self-healing (43%) at room temperature after 24 hours. This latter blend extends the rigidity limit affordable to autonomous self-healable silicones (around 10MPa).

Blend	Tensile Modulus (MPa)	Tensile Modulus loss compared to the matrix (%)	Healing after 24h at rt
$M_{\text{Sto}}$	2.4	55	Yes
$M_{\text{Sto-2}}$	0.96	20	Yes
$M_{\text{Sto}}^{\text{EDA}}$	13.0	45	No
$M_{\text{Sto}}^{\text{Dytek}}$	11.0	35	Partial <sup>a</sup>
$M_{\text{Thio}}$	1.2	15	No <sup>b</sup>
$M_{\text{Urethane}}$	3.2	20	Yes
$M_{\text{Hyb}}$	3.0	40	Yes
$M_{\text{Br}}$	3.0	40	Yes
$M_{\text{Sto-Dytek}}$	14.0	20	No

<sup>a</sup>43% healing according to tensile test

<sup>b</sup>According to rheology

Table 8: Mechanical properties and healing abilities at room temperature after 24h of the blends studied in this chapter.

Mechanical properties and healing abilities of the blends presented in this chapter are summarized in the Table 8. For all blends, the tensile modulus loss due to the additive does not exceed 55%. By looking at the healing abilities, it appears that the best compromise is reached with  $M_{\text{Urethane}}$ ,  $M_{\text{Hyb}}$ , and  $M_{\text{Br}}$  which are qualitatively self-healable, and have a tensile modulus close to 3MPa.

## D. Supplementary information

### *Materials*

$\alpha,\omega$ -bis( $\gamma$ -aminopropyl)poly(dimethylsiloxane) ( $M_n=3300\text{g.mol}^{-1}$  and  $2600\text{g.mol}^{-1}$ ) was provided by Wacker and the triisocyanate cross-linker Basonat by BASF. N-ethylaminoisobutyl terminated PDMS: DMS-A214 ( $M_n=2600\text{g.mol}^{-1}$ ) and carbinol(hydroxyl) terminated PDMS: DMS-C21 ( $M_n=4700\text{g.mol}^{-1}$ ) were purchased from Gelest. 2,4-tolylene diisocyanate (TDI), tolylene-2,4-diisothiocyanate, triethyl amine, Dytek EP diamine, and tin (II) 2-ethylhexanoate were purchased from Sigma-Aldrich. Methanol was acquired from VWR chemicals as well as the ethylene diamine which was distilled before use. DMF (99.8%) extra dry over molecular sieve was purchased from Acros Organic. Tetrahydrofuran isocratic grade not stabilized (THF) was received from Carlo Erba and dichloromethane from VWR chemicals, both were dried before use with a solvent purification system (IT-Inc). Deuterated solvent DMSO- $d_6$ ,  $\text{CDCl}_3$  and THF- $d_8$  were obtained from Eurisotop.

### *FTIR measurements*

For the monitoring of isocyanate peak disappearance, FT-IR spectra were recorded on a Nicolet iS10 spectrometer. The solution was injected into a liquid cell (path-length of 1mm) with KBr windows. For each sample 32 scans were performed with a resolution of  $4\text{cm}^{-1}$ .

### *SEC*

Size exclusion chromatography (SEC) measurements were carried out with three PL Gel Mixte C  $5\mu\text{m}$  columns ( $7.5\times 300\text{ mm}$ ; separation limits:  $0.2$  to  $2000\text{ kg.mol}^{-1}$ ) maintained at  $40^\circ\text{C}$  and coupled to a solvent and sample delivery module Viscotek GPCmax and to a differential refractive index (RI) detector Viscotek 3580. THF was used as the mobile phase at a flow rate of  $1\text{ mL.min}^{-1}$ , toluene was used as a flow rate marker. All polymers were injected ( $100\ \mu\text{L}$ ) at a concentration of  $5\text{mg.mL}^{-1}$  after filtration through a  $0.45\ \mu\text{m}$  pore-size membrane. The OmniSEC 4.7 software was used for data acquisition and analysis. Molar masses ( $M_n$ , the number-average molar mass,  $M_w$ , the weight-average molar mass) and dispersity ( $\text{Đ} = M_w/M_n$ ) were derived from a calibration curve based on polystyrene (PS) standards from Polymer Standards Service.

### *NMR*

NMR spectra were recorded in a mixture of DMSO  $d_6/\text{CDCl}_3$  (1/5 v/v) with a Bruker Avance 300 (300 MHz) spectrometer.

**Matrix synthesis**Matrix without chain extension

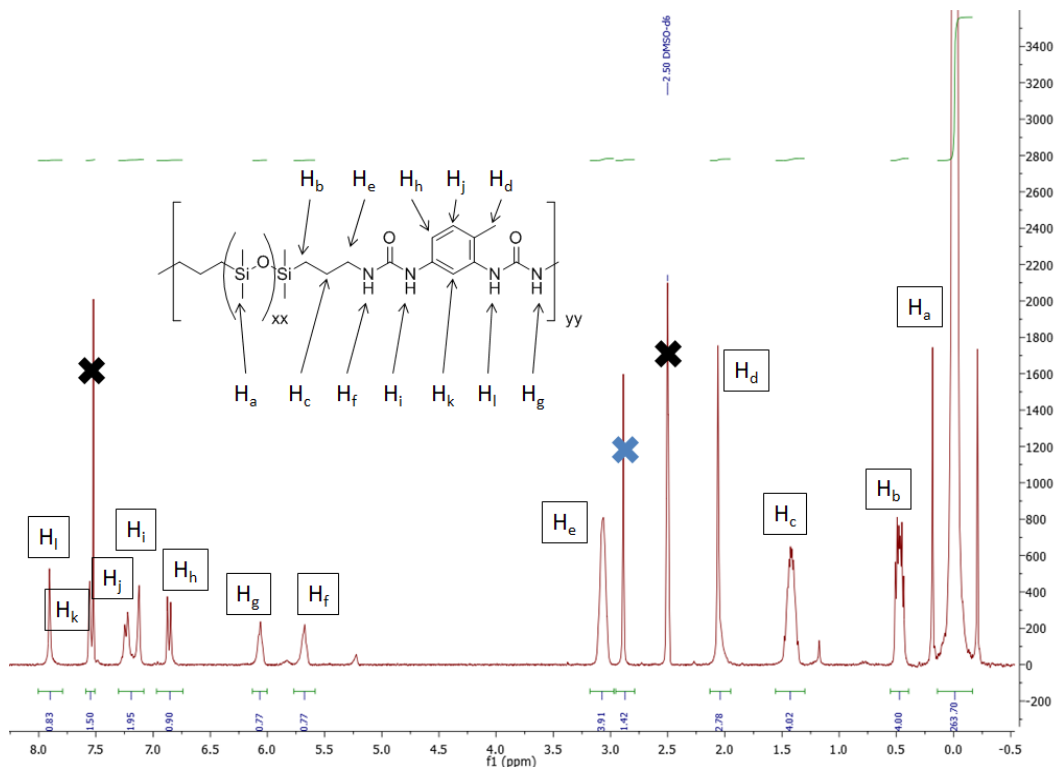
Matrixes were synthesized in solution at room temperature under N<sub>2</sub> atmosphere. The synthesis of PDMS44-TDI-14 is detailed here. In a 500mL reactor, 2.06g (11.85mmol) of TDI was dissolved in 200mL of dry THF. Meanwhile, 38.74g (11.95mmol) of diaminopropyl-terminated PDMS (FluidNH40d,  $M_n = 3300 \text{ g.mol}^{-1}$ ) was also dissolved in 30mL of dry THF. 50mL of the silicone solution was added into the reactor, and the solution was stirred for 3 hours. Then the remaining silicone solution was slowly injected with an automatic syringe pump (1.4mL/h). After the addition, the completion of the reaction was checked by FT-IR spectroscopy (disappearance of the isocyanate peak at 2273cm<sup>-1</sup>). The product was recovered by precipitation in 2.5L of methanol. The supernatant liquid was removed and a sticky paste was collected. The matrix was dried under vacuum (10<sup>-3</sup> mbar) at 70°C for two days. Finally 35.68g of PDMS44-TDI-14 were obtained with a yield of 88%.

The other non-extended matrixes were synthesized following the same protocol with the quantities reported in the table below.

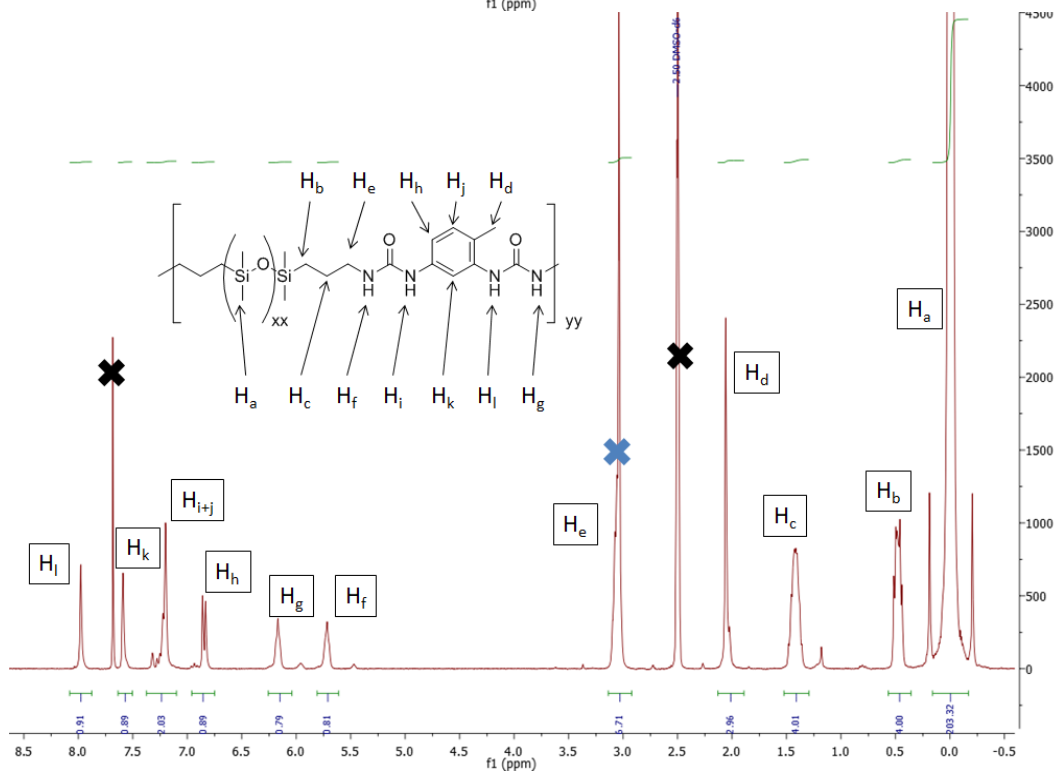
Matrix	TDI (g)	FluidNH40d (g)	$M_n$ <sub>FluidNH40d</sub> (g/mol)	Yield (%)
PDMS34-TDI-18	1.68 (11.75mmol)	31.06 (12.09mmol)	2,600	73 (23.41g)
PDMS34-TDI-20	2.87 (16.50mmol)	43.30 (16.86mmol)	2,600	84 (37.78g)

All matrixes were characterized by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy (Figure S1) and SEC (Table S1).

A)



B)



C)

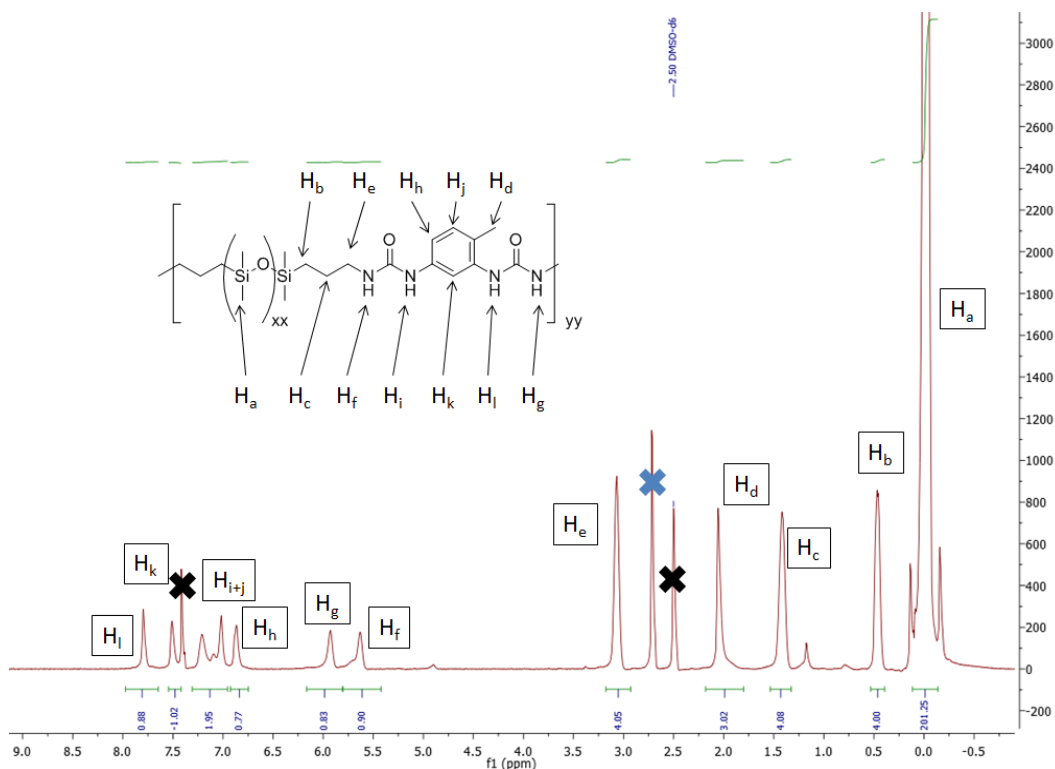


Figure S1:  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PDMS44-TDI-14 (A), PDMS34-TDI-18 (B) and PDMS34-TDI-20 (C). Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ), blue cross represents water.

### Matrix with chain extension

Matrixes were synthesized in solution at room temperature under  $\text{N}_2$  atmosphere following the prepolymer method. Two chain extenders were used, only the synthesis of PDMS44-TDI-EDA-10 is discussed below but the same protocol was used for PDMS44-TDI-Dytek. First 1.38g (7.94mmol) of TDI were dissolved in 200mL of dry THF and 14.55g (4.49mmol) of FluidNH40d ( $M_n = 3,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) were added to the solution and stirred for 4h30. The presence of the isocyanate peak was checked by FT-IR spectroscopy. Then 20mL of dry dimethylformamide (DMF) were injected into the reactor, followed by a slow addition of 0.23g (3.89mmol) of ethylene diamine (EDA), previously dissolved in 20mL of dry DMF, with an automatic syringe pump (1mL/h). The final product was precipitated in 2.5L of methanol, and recovered by filtration. A white product was obtained and was dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^\circ\text{C}$  for two days. Finally 14.05g of PDMS44-TDI-EDA were obtained with a yield of 87%. This product was not fully soluble in our usual NMR solvent mix ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$  5/1 v/v) thus NMR measurement was performed in a mixture 5/1 THF- $\text{d}_8/\text{DMSO-d}_6$  (Figure S2); SEC analysis was performed in THF and reported in Table S1.



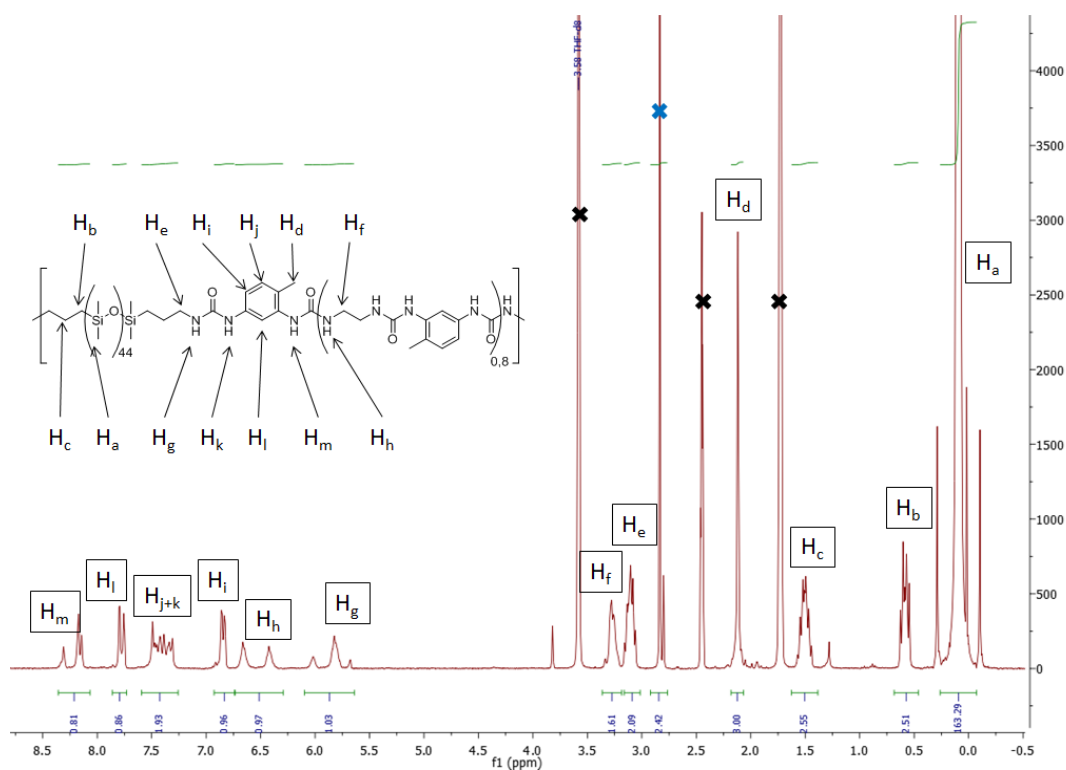


Figure S2:  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PDMS44-TDI-EDA-10. Black crosses represent NMR solvent (THF  $d_8$ , DMSO  $d_6$ ), blue cross represents water.

PDMS44-TDI-Dytek was synthesized following the same protocol with 1.29g (7.39mmol) of TDI, 14.54g (4.49mmol) of FluidNH40d and 0.32g (3.10mmol) of 1,3-pentanediamine (Dytek) to obtain 13.72g of the final product (yield of 85%). Characterizations are reported in Figure S3 for  $^1\text{H-NMR}$  spectra and in Table S1 for SEC measurements.

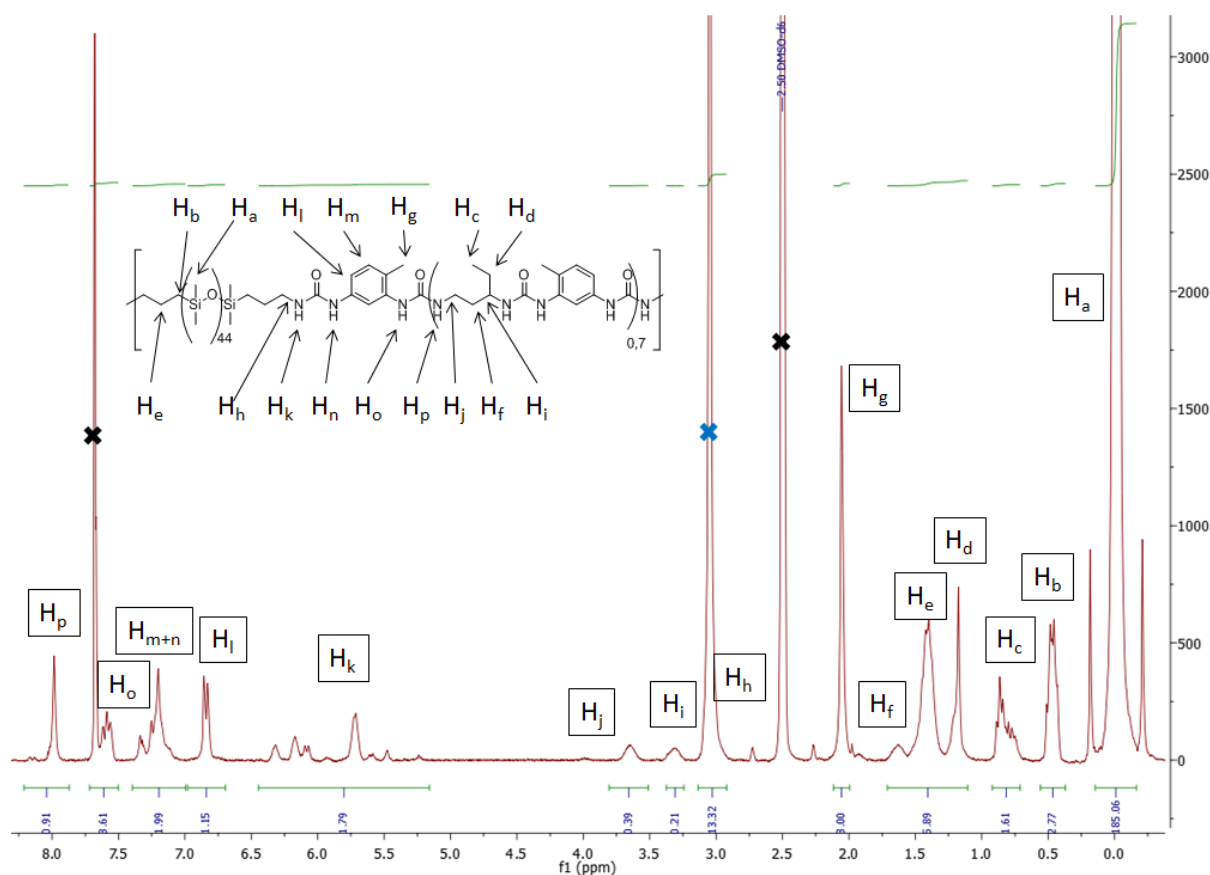


Figure S3: <sup>1</sup>H-NMR spectra of PDMS44-TDI-Dytek-10. Black crosses represent NMR solvent (CDCl<sub>3</sub>, DMSO d<sub>6</sub>), blue cross represents water.

### Additive synthesis

All additives were synthesized in solution at room temperature under N<sub>2</sub> atmosphere.

#### STO-PDMS-TDI-ZZ:

STO-PDMS-TDI-9 was synthesized by dissolution of 0.30g (1.75mmol) of TDI in 30mL of dry THF. Then 4.24g (1.75mmol) of N-ethylaminoisobutyl terminated polydimethylsiloxane (DMS-A214,  $M_n = 2,600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and 0.2mL of triethylamine were injected. The solution was stirred for 96h at room temperature until the total disappearance of the isocyanate peak monitored by FT-IR spectroscopy. THF was removed with rotary evaporator then the product was dissolved in 20mL of dichloromethane (DCM) and washed three times with water (3 x 30mL). The organic phase was finally dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at 70°C for two days. A yellow viscous product was obtained with a yield of 79% (3.59g).

2.60g of STO-PDMS-TDI-7 were obtained following the same protocol and starting with 0.17g (1.00mmol) of TDI and 2.67g (1.1mmol) of DMS-A214 for a final yield of 90%.

Both additives were characterized by <sup>1</sup>H-NMR (Figure S4) and SEC measurements (Table S2).

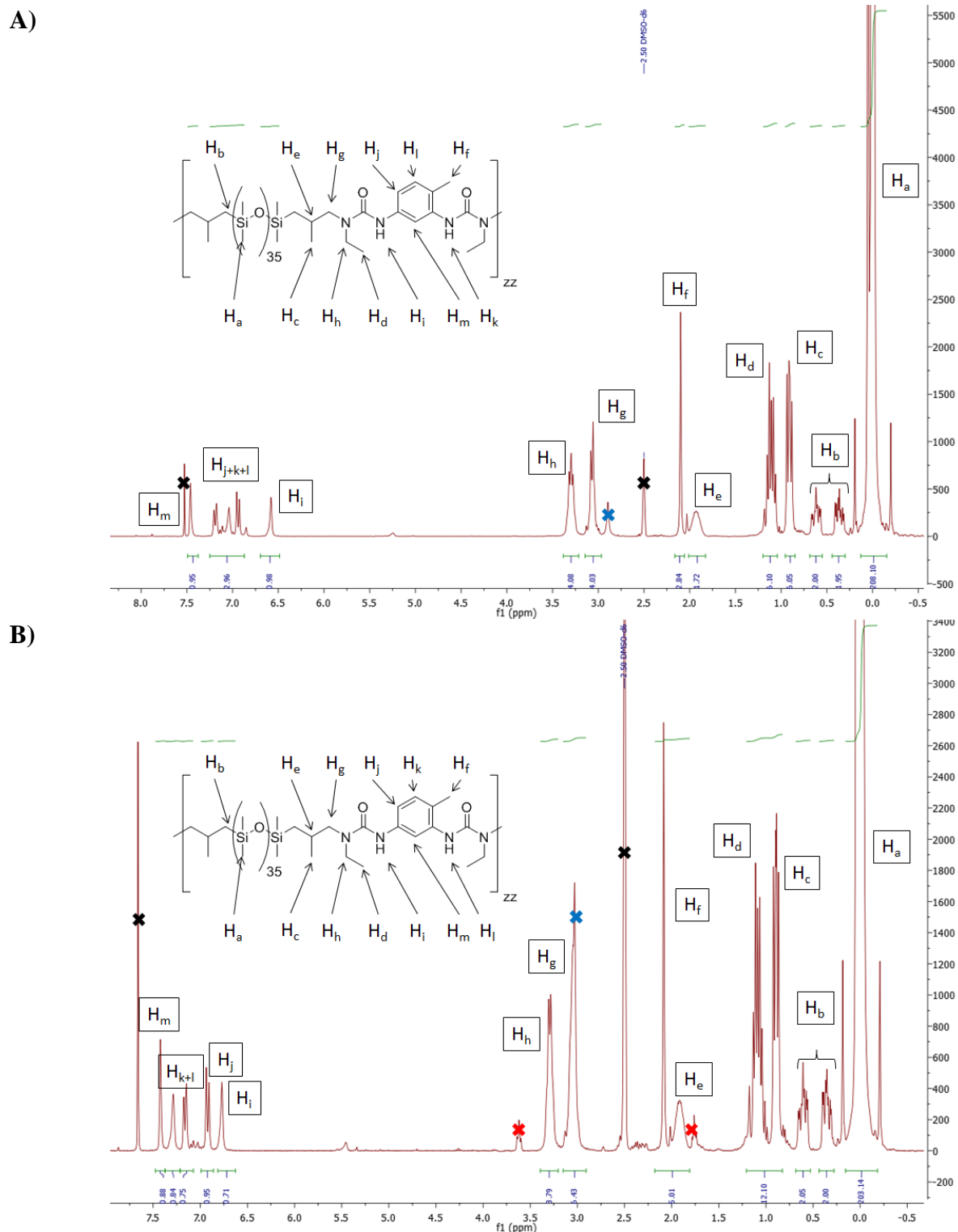


Figure S4:  $^1\text{H-NMR}$  spectra of STO-PDMS-TDI-9 (A) and STO-PDMS-TDI-7 (B). Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO } d_6$ ), blue cross represents water and red crosses the residual THF.

STO-Thiourea

The thiourea based macromolecular chain stopper was synthesized based on non-extended matrixes protocol. First 0.12g (0.57mmol) of tolylene-2,4-diisothiocyanate (TDIT) was dissolved in 20mL of dry THF. Meanwhile 1.94g (0.60mmol) of FluidNH40d ( $M_n = 3,300\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) were also dissolved in 20mL of dry THF and slowly added to the thioisocyanate solution with an automatic syringe pump (1.3mL/h). After 17h, the completion of the reaction was followed by FT-IR spectroscopy (disappearance of the isothiocyanate peak at  $2100\text{cm}^{-1}$ ). The product was recovered by precipitation in 300mL of methanol. The supernatant liquid was removed and the sticky paste obtained was dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^\circ\text{C}$  for two days. Finally 1.46g of STO-Thiourea was synthesized with a yield of 75%.  $^1\text{H-NMR}$  spectra and SEC measurement are reported in Figure S5 and Table S2 respectively.

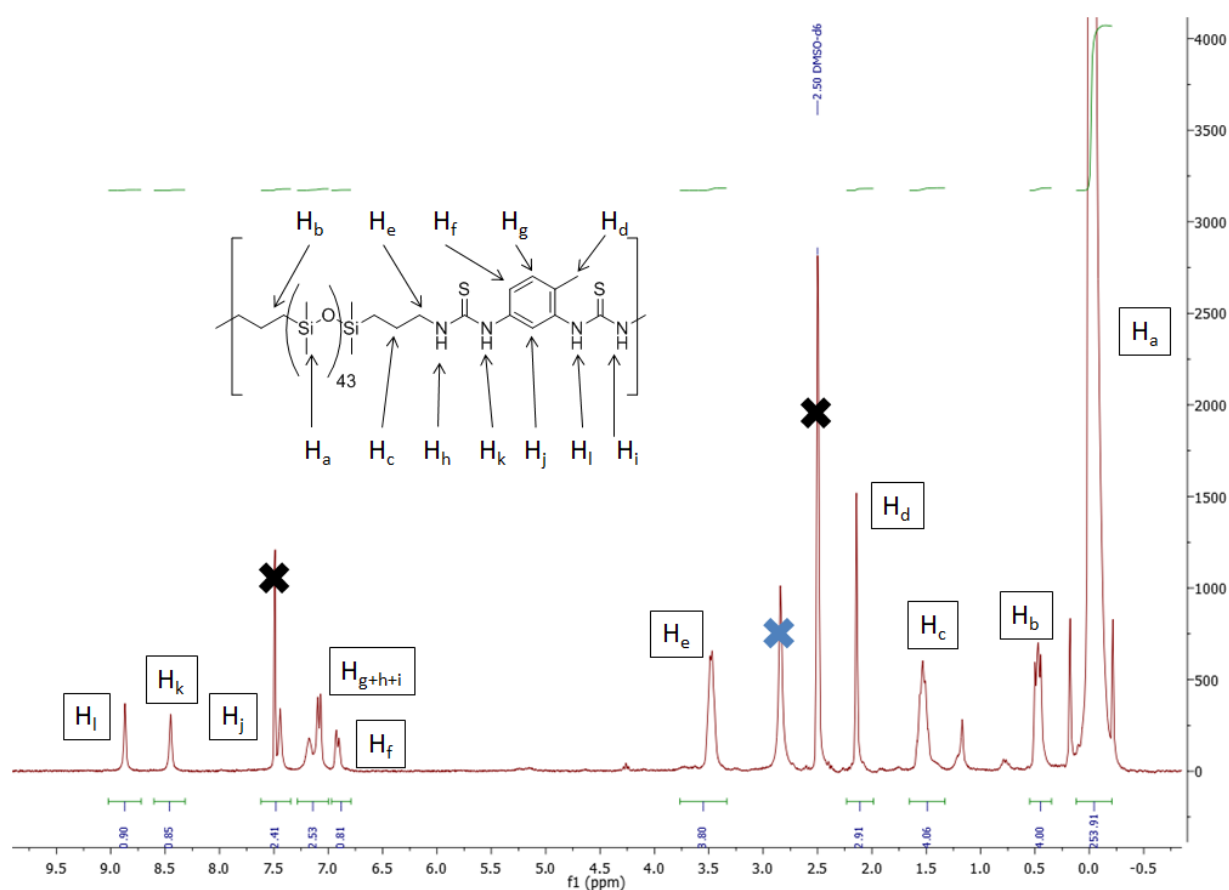


Figure S5:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of STO-Thiourea. Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO } d_6$ ), blue cross represents water.

STO-Urethane

0.24g (1.36mmol) of TDI and 6.75g (1.36mmol) of carbinol terminated PDMS (DMS-C21,  $M_n = 4,700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) were mixed together in 20mL of dry THF with a catalytic amount of tin hexanoate. The temperature was raised to  $60^\circ\text{C}$  and the solution was stirred for 15h until total disappearance of the isocyanate peak checked by FT-IR spectroscopy. After THF evaporation, the product was dissolved in 20 mL of dichloromethane DCM and washed with water (3 x 30mL). The organic phase was recovered and dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^\circ\text{C}$  for two days. A yellow viscous product was obtained with a yield of 88% (6.14g). This product was further characterized by  $^1\text{H-NMR}$  (Figure S6) and SEC (Table S2).

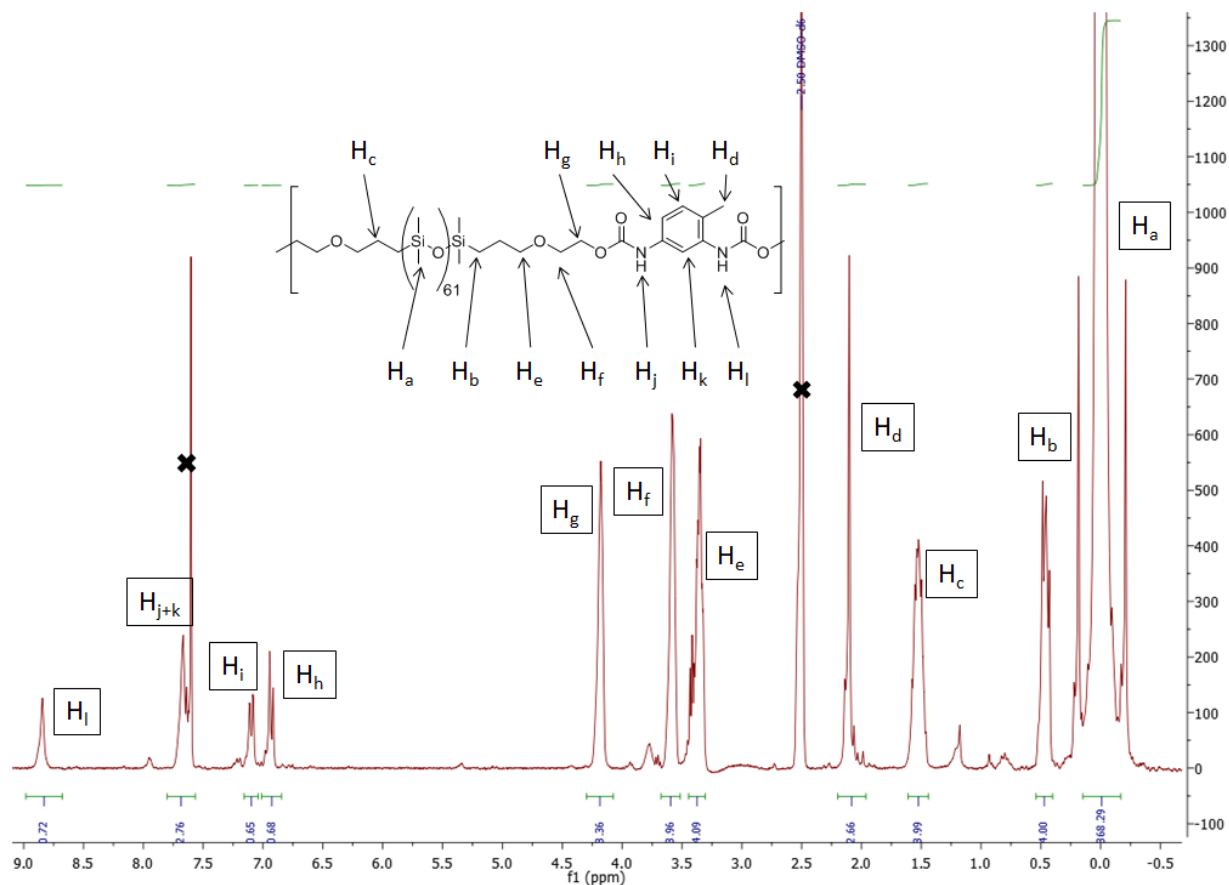


Figure S6:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of STO-Urethane. Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ), blue cross represents water.

STO-HybridXX

The hybrid additive used in the paper is STO-Hybrid5 and its synthesis is described here. 0.22g (1.29mmol) of TDI was dissolved in 20mL of dry THF. First 0.17g (0.06mmol) of FluidNH40d ( $M_n = 2,600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was injected to the solution. After 30 minutes, 2.96g (1.22mmol) of DMS-A214 ( $M_n = 2,600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) was secondly added. After a week, the total disappearance of the isocyanate peak was checked by FT-IR spectroscopy. After THF evaporation, the product was dissolved in 20 mL of DCM and washed with water (3 x 30mL). The organic phase was recovered and dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^\circ\text{C}$  for two days. 2.59g of STO-Hybrid5 with a yield of 77% was obtained. Characterizations of the product were performed with  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy (Figure S7) and SEC measurements (Table S2).

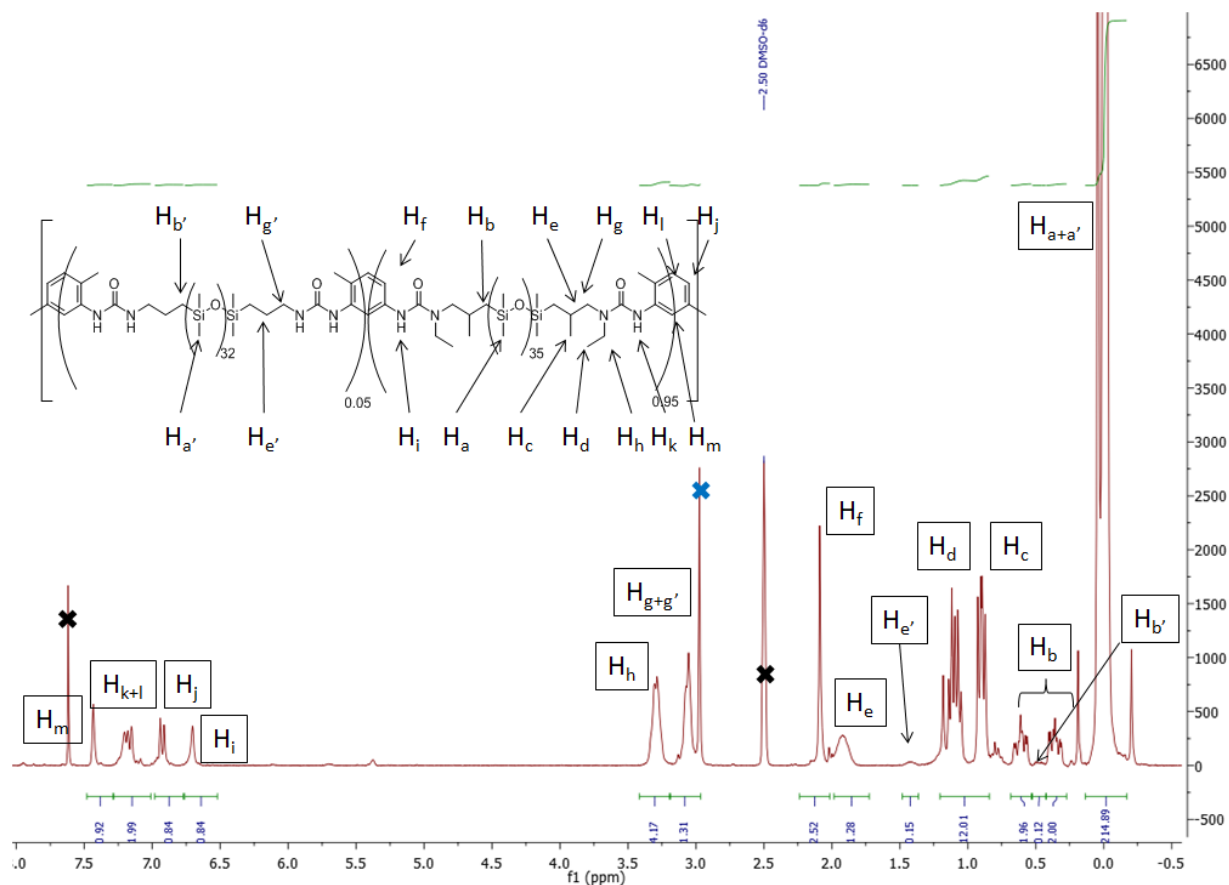


Figure S7:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of STO-Hybrid5. Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO } d_6$ ), blue cross represents water.

STO-Branched

A mix of 0.42g (2.43mmol) of TDI and 0.07g (0.14mmol) of Basonat were dissolved in 40mL of dry THF. This step was followed by the addition of 6.34g (2.61mmol) of DMS-A214 ( $M_n = 2,600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) and a catalytic amount of triethylamine. The solution was stirred for 3 days until total disappearance of the isocyanate peak checked by FT-IR spectroscopy. After THF evaporation, the product was dissolved in 20 mL of DCM and washed with water (3 x 30mL). The organic phase was recovered and dried under vacuum ( $10^{-3}$  mbar) at  $70^\circ\text{C}$  for two days. The final product was obtained with a yield of 87% (5.93g).  $^1\text{H-NMR}$  spectrum and SEC measurements are shown in Figure S8 and Table S2 respectively.

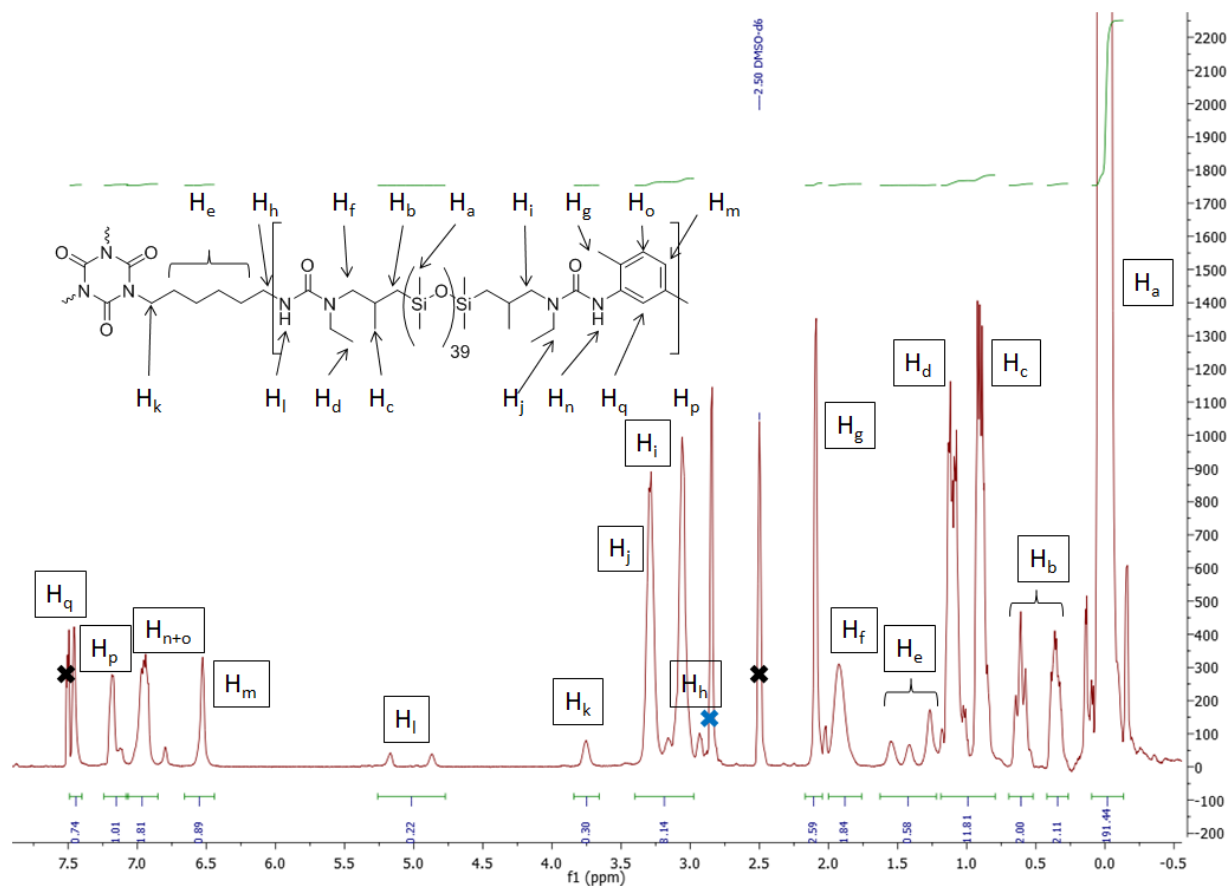


Figure S8:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of STO-Branched. Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ), blue cross represents water.

STO-PDMS-TDI-Dytek-10

The chain extended additive was synthesized following the same protocol than the chain extended matrix PDMS-TDI-Dytek-10 by replacing the FluidNH40d by the DMS-A214. 0.18g (1.02mmol) of TDI and 1.48g (0.61mmol) of DMS-A214 ( $M_n = 2,600\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) were mixed in 20mL of dry THF. The solution was stirred for 6 hours, then 0.04g (0.39mmol) of Dytek previously dissolved in 20mL of dry DMF, were slowly added (1mL/h) with a automatic syringe pump. After two days, the reaction was stopped after checking that the isocyanate peak has disappeared by FT-IR spectroscopy. The product was recovered by precipitation in 300mL of methanol. A small white precipitate was obtained after sedimentation. Finally, 458mg of STO-PDMS-TDI-Dytek-10 were produced for a yield of 27%. The product was then characterized by  $^1\text{H-NMR}$  (Figure S9) and SEC (Table S2).

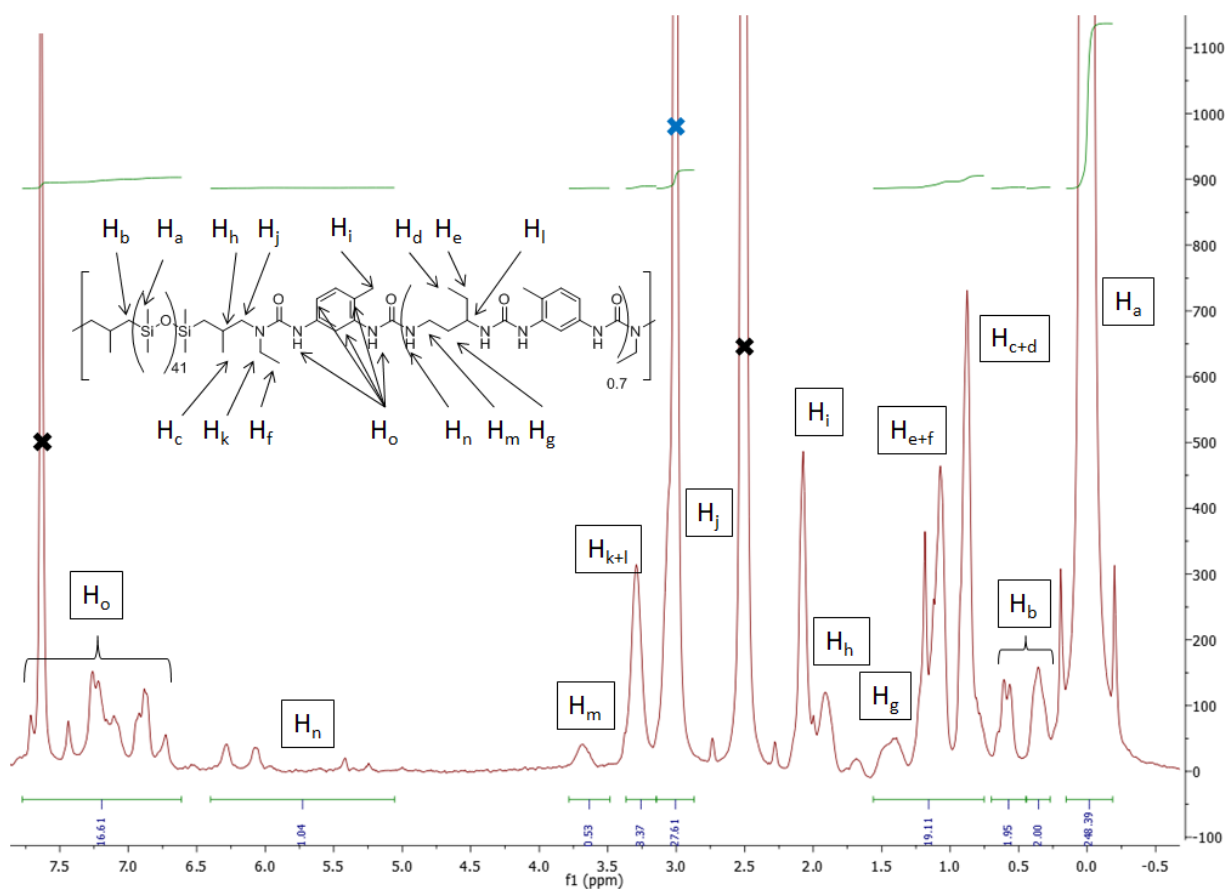


Figure S9:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of STO-PDMS-TDI-Dytek-10. Black crosses represent NMR solvent ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO } d_6$ ), blue cross represents water.



Sample	Mn (kDa) <sup>a,b</sup>	Mw/Mn <sup>a</sup>	Ms (g/mol) <sup>c</sup>	CE	HS (%)
PDMS44-TDI-14	49.0	1.6	3,300	/	5.1
PDMS34-TDI-18	49.7	1.8	2,600	/	6.4
PDMS34-TDI-20	57.0	3.1	2,600	/	6.4
PDMS44-TDI-EDA-10	34.6	2.4	3,300	EDA	10.0
PDMS44-TDI-Dytek-10	47.1	3.1	3,300	Dytek	10.0

<sup>a</sup>Determined by SEC

<sup>b</sup>PS equivalent

<sup>c</sup>Molar mass of the PDMS blocks, determined by <sup>1</sup>H-NMR

Table S1: Characteristics of matrixes.

Sample	Mn (kDa) <sup>a,b</sup>	Mw/Mn <sup>a</sup>	Ms (g/mol) <sup>c</sup>
STO-PDMS-TDI-9	25.7	1.8	2,600
STO-PDMS-TDI-7	21.1	1.8	2,600
STO-Thiourea	34.0	1.8	3,300
STO-Urethane	23.1	1.6	4,700
STO-Hybrid5	26.6	2.1	2,700
STO-PDMS-TDI-Dytek-10	11.0	2.2	3,200
STO-Branched	34.0	4.5	2,500

<sup>a</sup>Determined by SEC

<sup>b</sup>PS equivalent

<sup>c</sup> Molar mass of the PDMS blocks, determined by <sup>1</sup>H-NMR

Table S2: Characteristics of additives.

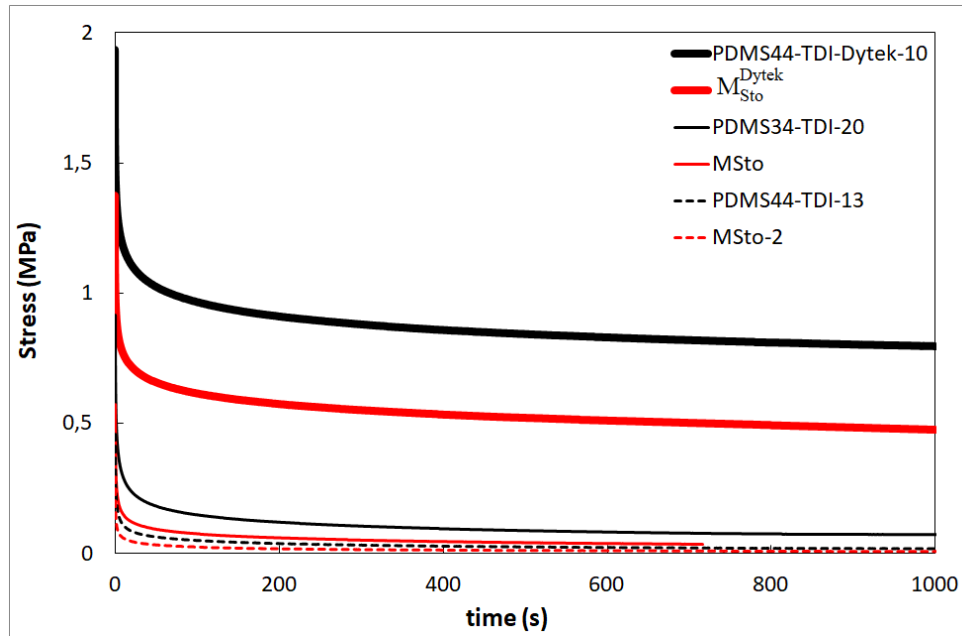


Figure S10: Stress relaxation curves of the silicone-urea segmented PDMS44-TDI-13 (dotted thin black line), PDMS34-TDI-20 (thin black line) and PDMS44-TDI-Dytek-10 (black thick line) and the blend  $M_{Sto-2}$  (dotted red thin line),  $M_{Sto}$  (red thin line) and  $M_{Sto}^{Dytek}$  (red thick line).

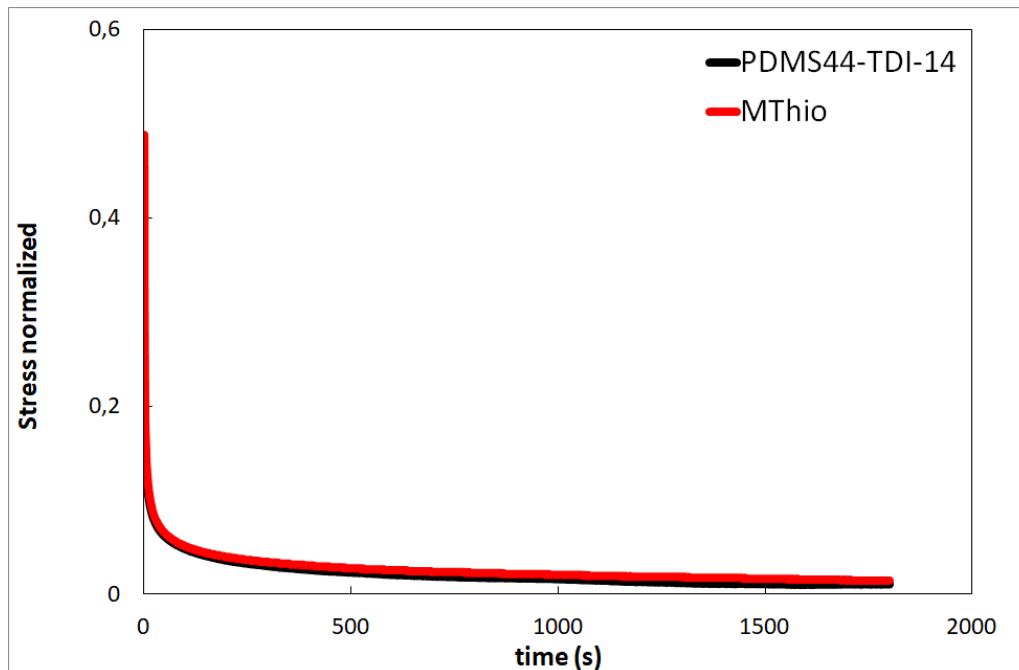


Figure S11: Stress relaxation curves of the silicone-urea segmented PDMS44-TDI-14 (black) and the blend  $M_{Thio}$  (red).

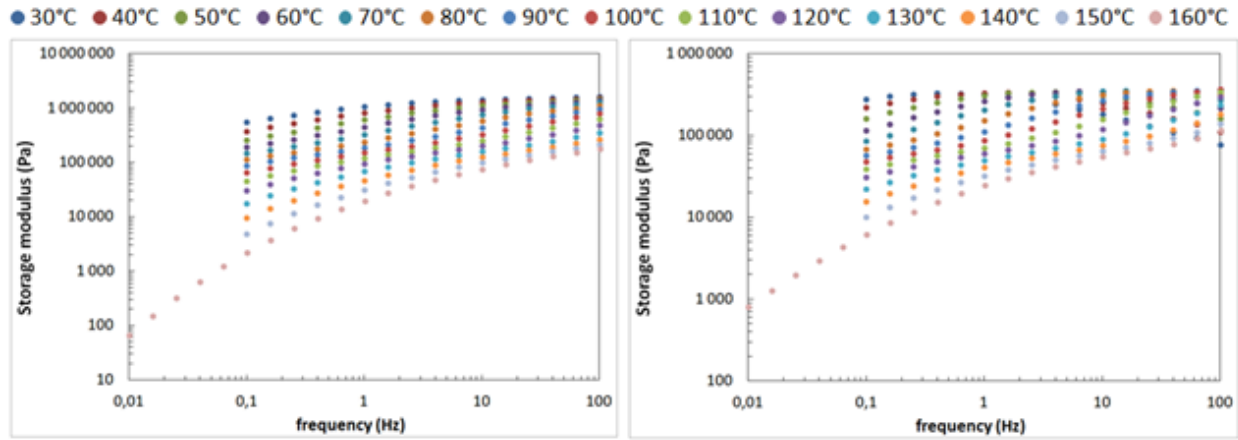


Figure S12: Rheological measurements for the blend  $M_{\text{Thio}}$  from 30°C to 160°C in steps of 10°C.

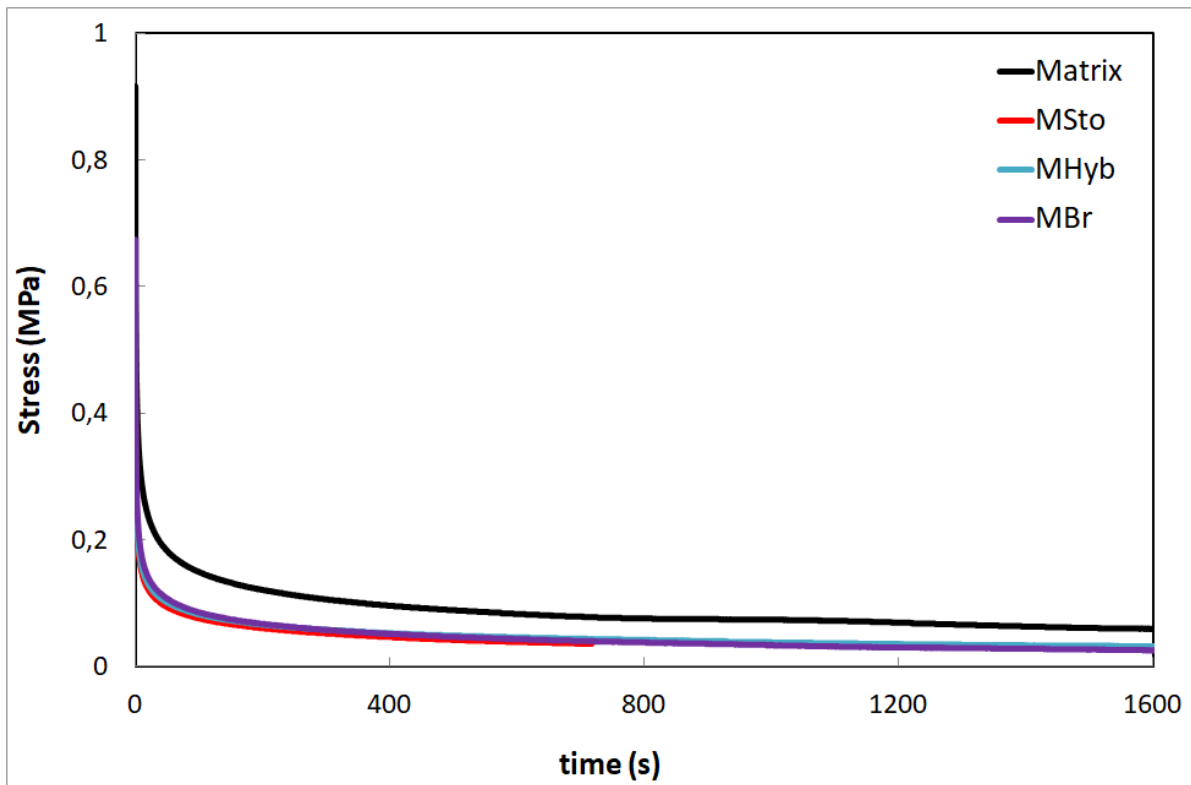


Figure S13: Stress relaxation curves of the silicone-urea segmented PDMS34-TDI-20 (black) and the blends  $M_{\text{Sto}}$  (red),  $M_{\text{Hyb}}$  (blue) and  $M_{\text{Br}}$  (purple).

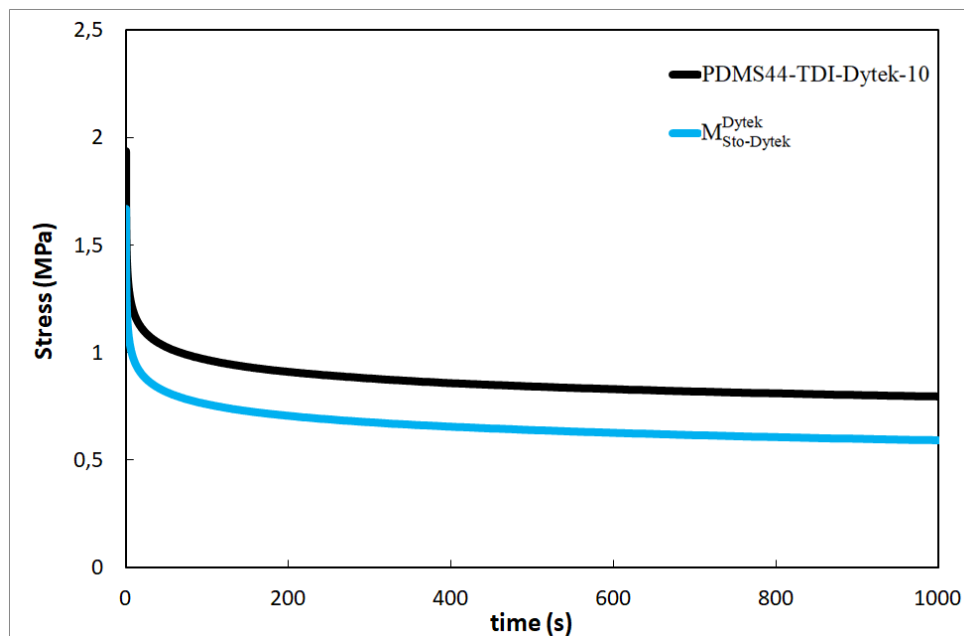


Figure S14: Stress relaxation curves of the silicone-urea segmented PDMS44-TDI-Dytek-10 (black) and the blend  $M_{\text{Sto-Dytek}}^{\text{Dytek}}$  (blue).

### III. Références

---

- <sup>1</sup>Zheng P.; Mc Carthy J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2024-
- <sup>2</sup>Zhang A.; Yang L.; Lin Y.; Yan L.; Lu H.; Wang L.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 129, 2435-2442
- <sup>3</sup>Sheth J.P.; Yilgör E.; Erenturk B.; Ozhalici H.; Yilgör I.; Wilkes G.L.; *Polymer* **2005**, 46, 8185-8193
- <sup>4</sup>Chen Y.; Kushner A.M.; Williams G.A.; Guan Z.; *Nature Chem.* **2012**, 4, 467-472
- <sup>5</sup>Yilgör E.; Yilgör I.; *Polymer* **2001**, 42, 7953-7959
- <sup>6</sup>Yilgör E.; Atilla G.E.; Ekin A.; Kurt P.; Yilgör I.; *Polymer* **2003**, 44, 7787-7793
- <sup>7</sup>Ertem S.P.; Yilgör E.; Kosak C.; Wilkes G.L.; Zhang M.; Yilgör I.; *Polymer* **2012**, 53, 4614-4622
- <sup>8</sup>Fragiadakis D.; Runt J.; *Macromolecules* **2013**, 46, 4184-4190
- <sup>9</sup>Masunov A.; Dannenberg J.J.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 806-810



## **Conclusion générale et perspectives**

L'objectif de ces travaux était l'obtention de silicones auto-cicatrisants et ce à température ambiante, tout en possédant les meilleures propriétés mécaniques possibles. Nous avons vu que la cicatrisation autonome, c'est-à-dire sans stimuli externe, repose bien souvent sur une réticulation dynamique de chaînes créée par des interactions supramoléculaires (liaisons H, interactions ioniques,  $\pi$  stacking, complexe ligand/métal ...). En général, la dynamique de ces points de réticulation physique va gouverner à la fois la rigidité et l'autocicatrisation de ces matériaux mais de façon antagoniste. Ceci limite alors la gamme de rigidité accessible aux silicones auto-cicatrisants autonomes. Jusqu'alors, seuls des exemples d'élastomères silicones auto-réparants présentant des modules de Young d'environ 1MPa avaient été développés.

Afin de franchir cette limite, nos travaux se sont dans un premier temps intéressés aux copolymères segmentés PDMS-urée. En effet ces matériaux présentent de bonnes propriétés mécaniques en s'appuyant sur la micro-séparation de phase de clusters supramoléculaires. De plus, ces derniers ont déjà été commercialisés sous le nom de GENIOMER®. Ces polymères semblent être de bons candidats pour l'obtention de matériaux auto-réparants. Toutefois la dynamique des chaînes de ces polymères est souvent trop faible pour accéder à des propriétés de cicatrisation à température ambiante. C'est donc pour cela que nous avons focalisé nos recherches sur l'étude de la relation entre structure et propriétés de ces matériaux et notamment sur l'obtention de matériaux plus dynamiques. Pour ce faire, différents copolymères PDMS-urée ont été synthétisés en faisant varier la structure chimique des blocs durs. Étonnamment, la force des interactions supramoléculaires entre bis-urées n'est pas le paramètre prédominant dans la prédiction des propriétés mécaniques de ces matériaux. Il faut plutôt s'intéresser à la microstructure produite par la micro-séparation de phase entre les phases souples et dures. Ce paramètre semble être corrélé à la rigidité du matériau. En effet, les copolymères synthétisés à partir de diisocyanates symétriques présentent une micro-séparation de phase plus développée et ainsi des modules de Young plus élevés que leurs pendants non-symétriques. Ainsi, le polymère PDMS-TMXDI présente un module élastique d'environ 20MPa et ce jusqu'à 170°C. En revanche, la présence de symétrie au sein de la phase dure conduit bien souvent à sa cristallisation, ce qui inhibe totalement la dynamique des clusters supramoléculaires en dessous de la température de fusion. L'utilisation de diisocyanates non-symétriques est donc recommandée afin d'obtenir suffisamment de dynamique vis-à-vis des nœuds de réticulation physique pour permettre le phénomène d'autocicatrisation. Nous avons donc choisi de commencer nos travaux sur la cicatrisation en étudiant les copolymères synthétisés à partir de TDI, qui de surcroît, présentent de fortes interactions supramoléculaires entre blocs durs, permettant de limiter la chute du module élastique en température après le plateau caoutchoutique.

A partir de ces matériaux présentant de faibles propriétés auto-réparatrices, la cinétique de cicatrisation a grandement été améliorée via l'utilisation d'un additif. Ce dernier joue le rôle de stoppeur de chaîne du réseau de liaisons hydrogène, mais contrairement aux plastifiants, son caractère macromoléculaire limite la chute des propriétés mécaniques lors de son ajout. Le



stoppeur de chaîne macromoléculaire possède une structure chimique proche de la matrice PDMS-urée dans laquelle il est ajouté, à la différence que les stickers sont alkylés ce qui réduit de façon importante le caractère associatif des urées. Cela crée donc un défaut dans l'assemblage supramoléculaire qui rend les clusters plus petits et ainsi plus mobiles. Nous avons ainsi pu accélérer la cinétique de cicatrisation de ces matériaux en ajoutant notre additif et donc obtenir une récupération de contrainte à la rupture d'environ 90% après 24 heures à température ambiante. De plus, nous avons vu que l'utilisation de stoppeur de chaîne de plus haut poids moléculaire est favorable à l'obtention de matériaux cicatrisants rigides. La cicatrisation par l'ajout de stoppeur de chaîne macromoléculaire a d'ailleurs été également testée sur un élastomère thermoplastique commercial : le GENIOMER80, conduisant aux mêmes résultats qu'avec nos matrices synthétiques. Ce concept peut potentiellement être adapté à de nombreux copolymères segmentés.

Dans un dernier temps, nous avons essayé d'augmenter encore la valeur maximale de module accessible aux silicones cicatrisants en modulant la structure de la matrice et du stoppeur de chaîne macromoléculaire. Tout d'abord, l'augmentation du pourcentage de blocs durs de la matrice permet d'atteindre des valeurs de module plus importantes. Néanmoins, la taille de l'additif doit également être adaptée, sinon on observe une diminution de la cinétique de cicatrisation. Mais il est tout de même possible d'obtenir un silicone possédant un module de traction supérieur à 10MPa et dont 43% de la contrainte à rupture peut être récupérée après cicatrisation à température ambiante pendant 24h. Puis, plusieurs approches ont également été étudiées concernant l'additif, soit par utilisation de stickers plus associatifs, ou par combinaison avec des stickers associatifs ou enfin par utilisation d'un faible taux de réticulant. A ce stade, ces nouveaux additifs présentent des résultats intéressants avec une cicatrisation visuelle a priori totale après 24h et des modules de traction supérieurs à 3MPa.

Ces travaux ont permis de démontrer la validité du concept de stoppeur de chaîne macromoléculaire afin d'apporter des propriétés cicatrisantes aux copolymères segmentés PDMS-urée. Toutefois, la balance entre rigidité et autocicatrisation peut sûrement encore être optimisée en utilisant notamment les nouveaux additifs présentés dans la dernière partie de ce rapport. En effet, en utilisant les stickers présentés dans le dernier chapitre et en augmentant encore le nombre de ces groupements par chaîne il semblerait possible de diminuer la perte de module liée à l'ajout du stoppeur de chaînes.

De plus, les silicones utilisés dans l'industrie sont généralement chargés ; l'utilisation de charges au sein de nos matériaux peut alors également être envisagée afin de gagner en rigidité sans bouleverser les propriétés d'autocicatrisation. Enfin, ce concept ayant un caractère général, il est peut-être possible d'augmenter son rayon d'action en l'adaptant à d'autres types de copolymères segmentés, typiquement les polyuréthanes qui représentaient près de 7,5% de la production de plastique européenne en 2016.



## **SILICONE SUPRAMOLECULAIRE : UN NOUVEAU CONCEPT PERMETTANT L'AUTO-CICATRISATION**

Les silicones auto-cicatrisants de façon autonome (sans stimulus externe) présentent des propriétés mécaniques relativement faibles, limitant leur utilisation dans l'industrie. L'objectif de cette étude était de dépasser cette limitation. Nos travaux se sont intéressés aux copolymères segmentés PDMS-urée constitués de blocs souples (SS) et rigides (HS). Tout d'abord, nous avons étudié la relation entre la structure des bis-urées et les propriétés macroscopiques. Nous avons ainsi montré que la force des interactions supramoléculaires ne permet pas la corrélation avec la rigidité de ces matériaux, il faut plutôt considérer la symétrie des HS. De plus, la présence de HS trop symétriques inhibe totalement la cicatrisation du matériau. Nous nous sommes donc penchés sur la synthèse d'un copolymère PDMS-urée produit à partir d'un diisocyanate non-symétrique (TDI). Nous avons développé un nouveau concept permettant d'améliorer l'efficacité de la cicatrisation de ces matériaux. Pour ce faire, un stoppeur de chaîne macromoléculaire a été ajouté à la formulation de ces silicones thermoplastiques. Ce nouvel additif crée un défaut dans l'assemblage supramoléculaire, ce qui conduit à des clusters organiques plus petits et plus dynamiques. Néanmoins, contrairement aux plastifiants, la chute du module de Young observée par rapport à la matrice se trouve grandement réduite lorsqu'on ajoute ce nouvel additif. D'ailleurs, nous reportons la synthèse d'un copolymère PDMS-urée avec un module de traction de 1MPa dont 90% de la contrainte à rupture peut être récupérée après cicatrisation pendant 24h à température ambiante. Ce concept a également été adapté à un thermoplastique commercial (GENIOMER 80) permettant la cicatrisation autonome d'un silicone possédant un module de traction d'environ 1.9MPa. Enfin, notre défi a été d'optimiser la balance entre rigidité et autocicatrisation. Dans ce contexte, nous avons synthétisé de nouvelles matrices avec un pourcentage de HS plus important, ainsi que des additifs avec des groupements associatifs de plus grande énergie cohésive. Grâce à ces dernières synthèses nous avons pu repousser la limite de rigidité accessible aux silicones auto-cicatrisants de façon autonome (3MPa).

Mots clés: silicone, autocicatrisation, liaisons hydrogène, stoppeur de chaîne, bis-urée

---

### **SUPRAMOLECULAR SILICONE : A NEW CONCEPT ALLOWING SELF-HEALING**

Autonomous self-healable (without external stimulus) silicones exhibit too low mechanical properties restricting their use in industry. The aim of this study was to overcome this limitation. We focused our work on segmented PDMS-urea copolymers made of soft (SS) and hard segments (HS). First the investigation of the relationship between the bis-urea chemical structure and the macroscopic properties was made. Results shown that, rigidity is not directly correlated to the supramolecular interaction strength but rather to the symmetry of the hard segment (HS). Moreover, with a too symmetrical HS, the material does not exhibit self-healing abilities. To obtain autonomous self-healing we have considered the synthesis of a PDMS-urea copolymer with a non symmetrical diisocyanate (TDI). We have developed a new concept improving the healing efficiency of these materials. The idea was to add to the formulation of these silicone thermoplastics a macromolecular chain stopper. The new additive creates a defect in the supramolecular assembly which leads to smaller and more dynamic H-bonding clusters and hence a faster healing kinetic. Unlike plasticizers, this additive deteriorates the tensile modulus only marginally. We therefore report a stress at break recovery of 90% after 24 hours at room temperature for a PDMS-urea copolymer with a tensile modulus of 1MPa. The concept was also extended to a commercial thermoplastic (GENIOMER80) allowing autonomous self-healing of a silicone with a tensile modulus of 1.9MPa. Finally, our last challenge was to manage the balance between rigidity and chains dynamics allowing self-healable materials with good mechanical properties. In this context we have synthesized new matrixes with higher HS percentage and additives with stickers with higher cohesive energy. These new syntheses have led to an improvement of the rigidity limit reachable by the autonomous self-healable silicones (3MPa).

Keywords: silicone, self-healing, hydrogen bonds, chain stopper, bis-urea