



HAL
open science

Stabilisation de résines poly(diméthylsiloxane) en environnement spatial radiatif

David Lansade

► **To cite this version:**

David Lansade. Stabilisation de résines poly(diméthylsiloxane) en environnement spatial radiatif. Autre. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0219 . tel-03199555

HAL Id: tel-03199555

<https://theses.hal.science/tel-03199555>

Submitted on 15 Apr 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ POLYMÈRES

Par David LANSADÉ

**Stabilisation de résines poly(diméthylsiloxane) en
environnement spatial radiatif**

Sous la direction du Pr. Stéphane CARLOTTI

Soutenue le 4 décembre 2020

Membres du jury :

M. CAILLOL, Sylvain
M. CARLOTTI, Stéphane
M. LEWANDOWSKI, Simon
Mme LONGUET, Claire
Mme PERRAUD, Sophie
M. RAVAINÉ, Serge
M. SIERRA, Guillaume

Directeur de Recherche, ICGM
Professeur, Bordeaux INP
Docteur, ONERA
Maître assistant, École des mines d'Alès
Docteur, CNES
Professeur, Université de Bordeaux
Docteur, MAP-coatings

Rapporteur
Directeur de thèse
Examinateur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Invité

Ce travail de thèse a été effectué dans sa majorité au sein de l'équipe « Polymerization catalyses and engineering » du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), je tiens donc à remercier Messieurs Sébastien Lecommandoux et Daniel Taton, respectivement Directeur du laboratoire et de l'équipe, d'avoir mis en œuvre les moyens ayant permis la réalisation de ces travaux.

Je veux aussi remercier chaleureusement Madame Claire Longuet et Monsieur Sylvain Caillol pour leur contribution à la finalisation de la rédaction de ce manuscrit en leur qualité de rapporteurs. De la même manière, je souhaite remercier Monsieur Serge Ravaine pour deux raisons. D'une part, en m'accueillant dans son équipe lors de mon stage de M1 il m'a permis d'acquérir des compétences dans la synthèse de nanoparticules de silice ce qui a grandement contribué à mon recrutement comme doctorant ; d'autre part en ayant accepté d'être examinateur lors de ma soutenance et par la même d'en endosser le rôle de Président du jury.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le CNES, l'ONERA, l'entreprise MAP et le LCPO, je ne peux donc passer sous silence l'apport de ces différentes entités dans la réalisation de ce travail. C'est pourquoi je voudrais remercier Madame Stéphanie Remaury, instigatrice de cette thèse, qui a apporté l'appuis du CNES et sans qui cette collaboration n'aurait pas vu le jour. Je remercie aussi Madame Sophie Perraud, ma correspondante au CNES, pour son optimisme et son soutien sans faille tout au long de ces trois ans.

À l'ONERA, j'ai eu la chance de côtoyer de nombreuses personnes qui se sont investies dans ce travail. C'est pourquoi je salue bien Madame Sophie Duzellier, responsable des moyens d'irradiation SEMIRAMIS et MIRAGE et qui a toujours réussi à déformer (parfois grandement) son emploi du temps pour que je puisse bombarder mes matériaux de protons, d'électrons ou encore d'UV. Mais ces moyens ne fonctionnant pas tout seul, je remercie grandement Messieurs Cloode Pons et Romain Rey qui se sont décarcassés pour que mes petits carrés de silicone soient toujours irradiés dans des conditions optimales tout en étant toujours bien caractérisés. Merci aussi à Monsieur Mohamed Belhadj et Madame Sarah Dadouch, travaillant sur le moyen ALCHIMIE et qui m'ont initié aux techniques de l'ultravide et de la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X. Nouvellement embauché à l'ONERA, je suis ravi de pouvoir continuer l'aventure scientifique aux côtés de toutes ces personnes. Au passage je remercie Monsieur Jean-

François Roussel qui a bien voulu me laisser finir de rédiger ce manuscrit dans de bonnes conditions dans mon nouveau bureau de l'Office.

Chez MAP, j'ai pu compter sur le soutien de Messieurs Guillaume Sierra et Stéphane Solé, qui ont toujours su m'aiguiller dans la bonne direction et oublier mes sottises (je suis beaucoup plus à l'aise maintenant avec le calcul du volume d'un cylindre...). Merci à eux pour leurs remarques constructives au cours de chacune des réunions que nous avons pu avoir ensemble.

L'essentiel des travaux exposés dans ce manuscrit ont été réalisés à Pessac au LCPO où j'ai pu être accueilli dès mon stage de M2. J'y ai passé plus de trois ans et j'ai pu y faire des rencontres formidables. Une mention spéciale à la Carloteam : Bakka, Antoine et Julien mais aussi à Arthur, Quentinou, Meuhmeuh, Audrey, Thomas, Jérémy, Tim, Peter, Chloé, Samir avec qui j'ai le plus interagité et à qui je dois 3 super années et demie au labo sans oublier tous les autres membres des équipes 2, 3 et 4. Petite pensée à la team organisatrice du séminaire (Anne, Anne-Laure, Jérémy, Amélie, Cindy et Tim), aux musicos (Christopher, Martin, Anne-Laure, Jeff et Antoine) ainsi qu'un gros merci à toutes les personnes qui rendent notre travail possible au labo : Sylvain, Manu, Cédric, Paul, Loïc, Amélie, Anne-Laure, Corinne, Claude, Dominique et Séverine.

Pendant ces trois années de thèse, j'ai principalement eu deux encadrants et pour rien au monde je n'aurais voulu en avoir d'autre : je veux parler de Messieurs Stéphane Carlotti et Simon Lewandowski. Monsieur Carlotti, je profite de ces quelques lignes pour vous remercier pour la confiance que vous m'avez témoignée, du stage de M2 jusqu'aux derniers instants de la thèse (une seule répète !?). J'ai adoré l'autonomie que vous m'avez accordée tout en gardant toujours votre porte ouverte lorsque je pouvais avoir des questions ; je crois que j'ai beaucoup grandi à vos côtés et je vous en remercie. Un encadrement en tandem ne pouvant pas fonctionner correctement sans une deuxième personne, c'est vers Simon que je me tourne. Simon, tu sais à quel point j'ai apprécié travailler avec toi, je suis très heureux de pouvoir continuer l'aventure scientifique et humaine à tes côtés maintenant que je t'ai rejoint à l'ONERA et j'espère que l'avenir nous réservera d'excellents moments toulousains.

Je veux remercier tous mes amis qui m'ont apporté tellement de bonheur et de soutien depuis si longtemps : Les Bergeracois Juju, Alex, Clément, Agathe, Thomas, Coco et Lucas

que j'ai rejoint à Toulouse. J'embrasse aussi les Bordelais Hélène, Laura, Simon, Thomas et Leslie avec une mention spéciale aux Belciens Lara, Camille et Ben (<3) mais aussi ceux ramassés sur la route de Québec (Cédric et Colin) ou plus fraîchement sur Toulouse (c'est à toi que je pense Paolo). Je vous embrasse tous bien fort.

Enfin mais pas des moindres, je voudrais remercier toute ma famille qui se décarcasse depuis bien longtemps pour essayer de faire quelque chose de moi. Papa, Maman, mes petites sœurs, Audrey, Nino, grands-parents, oncles et tantes je vous embrasse bien fort !

Table des matières

Introduction générale	7
Chapitre I - État de l'art.....	11
1. Introduction.....	11
2. Environnement spatial géostationnaire	12
2.1. Généralités.....	12
2.2. Le vide spatial.....	14
2.3. Environnement chimique et radiatif particulaire	14
2.4. Environnement électromagnétique	15
2.5. Éléments de thermique et transfert radiatif.....	16
2.5.1. Absorptivité solaire.....	17
2.5.2. Émissivité infrarouge	17
2.5.3. Température d'équilibre.....	18
2.5.4. Revêtements de contrôle thermique.....	18
3. Les polysiloxanes.....	20
3.1. Généralités et nomenclature	20
3.2. Propriétés des PDMS.....	23
3.3. Synthèse des PDMS.....	25
3.3.1. PDMS linéaires	25
3.3.2. PDMS réticulés	26
3.3.2.1. Réticulation par polyaddition.....	26
3.3.2.2. Réticulation par polycondensation.....	28
3.3.2.3. Réticulation radicalaire.....	29
4. Dégradation des PDMS soumis à l'environnement spatial géostationnaire	30
4.1. Dégradation des PDMS sous irradiation UV	31
4.1.1. UV courts ($\lambda < 280$ nm).....	32
4.1.1.1. En présence de dioxygène.....	32
4.1.1.2. Sous atmosphère inerte	34
4.1.2. UV longs ($\lambda > 280$ nm).....	34
4.1.2.1. En présence de dioxygène.....	34
4.1.2.2. Sous atmosphère inerte	38
4.2. Dégradation des PDMS sous irradiation électrons et rayonnements gamma/X.....	38
4.2.1. PDMS linéaires.....	39
4.2.2. PDMS réticulés.....	40
4.3. Dégradation des PDMS sous irradiation proton	42

5.	Protection des PDMS soumis à l'environnement spatial	45
5.1.	Protection des PDMS face à l'oxygène atomique	46
5.2.	Protection des PDMS aux UV.....	48
5.3.	Protections des PDMS aux électrons et protons	50
6.	Silice colloïdale.....	52
6.1.	Introduction sur la silice	53
6.2.	Synthèse de silice	53
6.2.1.	La voie sol-gel.....	54
6.2.1.1.	Catalyse acide.....	57
6.2.1.2.	Catalyse basique.....	59
6.2.2.	Synthèse de nanoparticules de silice : la méthode Stöber et ses dérivés	59
6.3.	Fonctionnalisation de nanoparticules de silice	65
6.4.	Obtention de cristaux colloïdaux.....	69
6.4.1.	Cristal colloïdal par sédimentation.....	70
6.4.2.	Cristal colloïdal par évaporation du solvant	71
6.4.3.	Propriétés optiques des cristaux photoniques.....	76
7.	Les polymères auto-cicatrisants	78
7.1.	Les polymères auto-cicatrisants extrinsèques	79
7.2.	Les polymères auto-cicatrisants intrinsèques.....	82
7.2.1.	Liaisons covalentes	83
7.2.2.	Complexes métalliques.....	91
7.2.3.	Liaisons ioniques.....	94
7.2.4.	Liaisons faibles.....	95
7.2.5.	Vitrimères	98
8.	Références.....	102
Chapitre II - Stabilisation de résines PDMS soumises à des irradiations proton		121
1.	Introduction.....	121
2.	Nanoparticules de silice.....	123
2.1.1.	Synthèse des nanoparticules.....	123
2.1.2.	Synthèse de germes de silice	123
2.1.3.	Croissance des germes et obtention des nanoparticules de taille finale	125
2.2.	Fonctionnalisation des nanoparticules.....	127
2.3.	Fabrication des cristaux colloïdaux.....	128
3.	Formation des matériaux.....	130
4.	Etude préliminaire de la taille des nanoparticules	131
5.	Étude des différents paramètres influant sur le vieillissement des matériaux.....	134
5.1.	Étude de l'impact de l'épaisseur de la couche de silice pour des nanoparticules non-fonctionnalisées	134

5.1.1.	Notions d'interactions proton-matière	134
5.1.2.	Étude de l'effet de l'épaisseur de la couche de silice sur les propriétés thermo-optiques avant irradiation	136
5.1.3.	Vieillessement accéléré sous flux de protons	139
5.1.4.	Observation des matériaux après irradiation.....	140
5.1.4.1.	Observation à l'œil nu	140
5.1.4.2.	Observation au microscope optique (MO).....	140
5.1.4.3.	Observation au microscope électronique à balayage (MEB).....	143
5.1.5.	Caractérisation spectroscopique des échantillons après irradiation	144
5.1.6.	Quantification de la stabilisation optique	146
5.2.	Étude de l'impact de l'épaisseur de la couche de silice pour des nanoparticules fonctionnalisées	150
5.2.1.	Propriétés thermo-optiques avant irradiation.....	151
5.2.2.	Observation des matériaux après irradiation.....	152
5.2.2.1.	Observation à l'œil nu	153
5.2.2.2.	Observation au MO.....	153
5.2.3.	Caractérisation spectroscopique des échantillons après irradiation	156
5.2.4.	Quantification de la stabilisation optique	158
5.3.	Étude de l'impact du taux de fonctionnalisation des nanoparticules de silice en fonctions vinyle	161
5.3.1.	Caractérisation spectroscopique des échantillons à l'état initial.....	161
5.3.2.	Vieillessement accéléré sous flux de protons	163
5.3.3.	Observation des matériaux après irradiation protons.....	163
5.3.3.1.	Observation à l'œil nu	163
5.3.3.2.	Observation au MO.....	164
5.3.3.3.	Observation au MEB.....	166
5.3.4.	Caractérisation spectroscopique des échantillons après vieillissement.....	167
5.3.5.	Quantification de la stabilité optique	169
5.3.6.	Étude par spectroscopie ATR-FTIR des mécanismes de dégradation et de stabilisation des matériaux	173
6.	Conclusion.....	178
7.	Références.....	179
Chapitre III - Exposition à l'environnement radiatif géostationnaire		181
1.	Introduction.....	181
2.	Irradiation UV	182
2.1.	Analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR avant irradiation.....	182
2.2.	Moyen d'irradiation UV	184
2.3.	Observation des échantillons à l'œil nu.....	184

2.4.	Analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR après irradiation et quantification des propriétés thermo-optiques	185
2.5.	Analyses de spectroscopie FTIR-ATR.....	188
3.	Irradiation électrons.....	191
3.1.	Conditions d'irradiation.....	193
3.2.	Observation des échantillons à l'œil nu.....	193
3.3.	Analyses FTIR-ATR.....	195
3.4.	Analyses XPS.....	197
4.	3 ans GEO.....	199
4.1.	Vieillessement accéléré	199
4.1.1.	UV.....	199
4.1.2.	Particules.....	200
4.2.	Résultats et discussion.....	202
4.2.1.	Observation des échantillons à l'œil nu	202
4.2.2.	Spectroscopie UV-Vis-PIR et calcul des absorptivités solaires des matériaux	202
4.2.3.	Analyses de spectroscopie FTIR-ATR	212
5.	Conclusion.....	215
6.	Références.....	216
Chapitre IV - PDMS autocicatrisants soumis à des irradiations proton		219
1.	Introduction.....	219
2.	Cahier des charges et concept.....	220
3.	Synthèse des polymères nécessaires à la préparation des matériaux.....	223
3.1.	Présentation des précurseurs commerciaux.....	223
3.1.1.	Base	223
3.1.2.	Durcisseur permanent.....	223
3.1.3.	Durcisseur réversible.....	224
3.2.	Synthèse des polymères.....	224
3.2.1.	Synthèse et caractérisation spectroscopique par RMN du durcisseur réversible.....	224
3.2.2.	Synthèse et caractérisations spectroscopiques des bases.....	227
3.2.2.1.	Allylation d'une partie des amines pendantes	227
3.2.2.2.	Introduction des motifs furane dans la base.....	231
4.	Analyses et caractérisation pré-irradiation	235
4.1.	Analyses spectroscopiques.....	238
4.1.1.	UV-Vis-PIR	238
4.1.2.	FTIR-ATR.....	239
4.2.	Tests de gonflements.....	242
4.3.	Reformation du réseau après rupture mécanique.....	245

5.	Caractérisation post-irradiation	247
5.1.	Analyses spectroscopiques	248
6.	Conclusion.....	253
7.	Références.....	254
Chapitre V - Matériel et Méthodes.....		255
1.	Moyens d'irradiation pour le vieillissement accéléré des matériaux.....	255
1.1.	Irradiations proton, UV et 3 ans GEO dans le laboratoire AXCEL.....	255
1.1.1.	Protons.....	257
1.1.2.	Électrons.....	257
1.1.3.	UV.....	257
1.2.	Irradiation électron dans le moyen ALCHIMIE.....	257
2.	Caractérisation spectroscopique	258
2.1.	Spectroscopie UV-Vis-PIR.....	258
2.2.	Spectroscopie FTIR-ATR.....	259
2.3.	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton	259
2.4.	Diffusion dynamique de la lumière	259
3.	Analyses de microscopie	260
3.1.	Microscopie optique	260
3.2.	Microscopie électronique à balayage	260
4.	MAPSIL® QS1123.....	260
4.1.	La base.....	260
4.2.	Le durcisseur	261
4.3.	MAPSIL® QS1123 réticulée.....	261
4.3.1.	Obtention d'une résine	261
4.3.2.	Analyses thermiques	262
5.	Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules de silice.....	263
5.1.	Synthèse de germes de silice.....	263
5.2.	Synthèse de nanoparticules de silice par croissanceensemencée.....	264
5.3.	Fonctionnalisation des nanoparticules de silice avec du triéthoxyvinylsilane.....	264
6.	Formation d'un cristal colloïdal de silice.....	265
7.	Inclusion d'un cristal colloïdal à la surface d'une résine de PDMS.....	266
7.1.	Formation de la pré-résine	266
7.2.	Coulée de la pré-résine sur le cristal colloïdal, réticulation et coulage	266
8.	Synthèse de polymères auto-cicatrisants.....	267
8.1.	Synthèse de la base	267
8.1.1.	Introduction des fonctions allyle	267
8.1.2.	Introduction des fonctions furane.....	267
8.2.	Synthèse du durcisseur réversible	268

8.3. Élaboration d'un matériau auto-cicatrisant présentant un double réseau réversible/permanent.....	269
8.4. Tests de gonflement.....	269
8.5. Remoulage des résines	270
9. Produits chimiques.....	271
9.1. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules de silice	271
9.2. Synthèse des polymères auto-cicatrisants	271
Conclusion générale.....	273

Introduction générale

Depuis les débuts de l'aventure spatiale et l'envoi par l'U.R.S.S. du premier satellite artificiel Спутник (Spoutnik) en 1957, l'espace autour de la Terre n'a eu de cesse d'accueillir de nouveaux engins en orbite. On estime à près de 9000 le nombre de satellites qui ont été lancés depuis cette date. Au 1^{er} août 2020, 2787 satellites fonctionnels effectuaient leur révolution autour de la Terre. La plupart d'entre eux (plus de 2000) sont placés en orbite basse, à l'instar de la station spatiale internationale. Parmi les orbites terrestres classiquement décrites, une retiendra particulièrement notre attention dans ce manuscrit : il s'agit de l'orbite géostationnaire.

Cette orbite se situe à environ 35800 km au-dessus du géoïde terrestre dans son plan équatorial. Son intérêt réside dans le fait qu'un objet placé sur une telle orbite effectue sa révolution autour du globe terrestre en exactement 23 heures 56 minutes et 4,1 secondes, qui est égal à la période de révolution de la Terre. Un objet placé sur cette orbite apparaît ainsi immobile pour un observateur terrestre ce qui est d'un grand intérêt pour les télécommunications par satellite. Cependant, cette orbite se caractérise aussi par les conditions qui y règnent, particulièrement défavorables pour les engins qui y séjournent. La pression y est extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-11} Pa, et, de par son éloignement de la Terre, de nombreuses particules chargées et rayonnements électromagnétiques habituellement déviés par le champ magnétique de la Terre ou absorbés par la couche d'ozone peuvent interagir avec les matériaux. Parmi eux, on peut citer les protons, les électrons et les UV. Lors de leur interaction avec les satellites, ces rayonnements peuvent provoquer de nombreuses dégradations des matériaux de surface externe mais aussi des instruments de mesure ou de communication embarqués à leur bord. Il est alors nécessaire de trouver des solutions permettant de les limiter.

De nombreux types de matériaux sont présents à bord d'un satellite, que ce soit des alliages, des céramiques ou des polymères. Parmi ces derniers, les poly(diméthylsiloxane)s (PDMS) sont particulièrement utilisés. Ceci est principalement dû à leur squelette inorganique constitué d'un enchaînement de liaisons Si-O-Si dont

l'énergie de liaison est environ 30 % plus élevée qu'une liaison C-C. Ceci explique la haute température de dégradation des PDMS de l'ordre de 400 °C et leur bonne résistance aux irradiations UV comparés à leurs homologues carbonés. L'angle de liaison Si-O-Si est aussi plus ouvert que la liaison éther C-O-C (140° contre 111°, respectivement) et l'énergie de rotation des atomes autour de cette liaison est aussi très basse. Ainsi la température de transition vitreuse (T_g) des PDMS est parmi les plus basses des polymères, aux environs de -122 °C, ce qui permet de les utiliser dans leur état caoutchoutique sur une très large gamme de température. Ces polymères présentent aussi une très grande transparence dans l'UV et le visible. Toutes ces caractéristiques (stabilité thermique, souplesse et transparence) font des PDMS des matériaux de choix dans la conception des satellites, que ce soit pour la fabrication d'isolants électriques, de colles, ou encore de liant pour les revêtements de contrôle thermique.

À mesure qu'un satellite orbite autour de la Terre, les matériaux qui le constituent se dégradent plus ou moins rapidement. Concernant les PDMS, ces derniers tendent à perdre de leur souplesse et de leur transparence car leur surface exposée à l'environnement spatial se dégrade et perd une partie de ses propriétés d'origine. Tous les rayonnements et particules qui interagissent avec les PDMS ne les détériorent pas de la même façon. Il a été montré que la majorité des dégradations de surface subies par les PDMS sont dues à leur interaction avec des protons. [8] En effet, ces particules chargées et volumineuses pénètrent assez peu la matière par rapport aux autres rayonnements mentionnés plus haut. Lors d'irradiations avec des flux de protons supérieurs à 10^{15} p⁺.cm⁻² (protons par centimètre carré), une fissuration progressive ainsi qu'un jaunissement des résines sont observés. Il a été montré que la fissuration progressive des matériaux provient d'un changement d'état de la surface du matériau qui se transforme progressivement en un oxyde de silicium (SiO_x) du fait de la perte des groupements méthyle latéraux de la chaîne PDMS et de réticulations supplémentaires [84]. Cet oxyde nouvellement formé est plus dense que le PDMS ce qui induit la formation de fissures à la surface du matériau. La dégradation constatée des propriétés optiques des matériaux est issue de l'action combinée de deux phénomènes : d'une part le catalyseur de Karstedt présent dans les résines pour permettre leur réticulation s'assemble sous la forme de colloïdes absorbant dans le visible ; d'autre part des réarrangements chimiques induits par l'irradiation proton provoquent la formation de fonctions chimiques de type carbonyle (C=O) absorbant dans l'UV.

Les autres rayonnements mentionnés ici que sont les UV et les électrons provoquent eux-aussi des dégradations lors de leurs interactions avec les PDMS. Cependant, ces rayonnements pénètrent davantage la matière à énergie égale par rapport aux protons et leurs effets sont donc plus diffus au travers de l'épaisseur des matériaux. Des études ont montré la résistance assez importante des PDMS au regard des irradiations UV surtout en absence de dioxygène. La liaison Si-O possédant un fort caractère ionique, la probabilité d'une scission homolytique de cette dernière reste faible. C'est la présence de chromophores extrinsèques qui induit la formation de radicaux libres dégradant par la suite les résines. L'irradiation de résines PDMS avec des électrons entraîne quant à elle une sur-réticulation des matériaux par la formation de radicaux. Ces derniers se recombinent pour former des liaisons non présentes initialement (liaisons Si-Si, ponts méthylène et éthylène) entraînant aussi une densification de la matrice.

La stabilisation des résines poly(diméthylsiloxane) en regard de ces irradiations doit être envisagée pour améliorer la durée de vie de ces matériaux. Les dégradations causées par les flux de protons étant celles qui provoquent le plus de modifications des propriétés thermo-optiques et mécaniques de ces résines, c'est d'abord vers une résistance accrue à ces radiations que les études présentées ici se sont consacrées.

Deux approches ont été retenues pour permettre l'amélioration du vieillissement des résines soumises à ces irradiations. Ces dernières provoquant l'apparition d'une phase inorganique de type SiO_x à la surface des résines, il a été envisagé d'y inclure une couche de particules de silice assemblées de façon compacte. Les indices de réfraction de la silice et du PDMS étant très proches, il est possible de maintenir la transparence initiale des matériaux tout en diminuant la quantité de phase polymère susceptible d'être dégradée. Bien qu'en toute rigueur on ne parle de nanoparticules uniquement lorsqu'une des dimensions des particules considérées mesure moins de 100 nm, le parti a été pris de nommer les particules synthétisées nanoparticules et les matériaux élaborés avec elles matériaux hybrides. La seconde approche étudiée est la formation d'une résine PDMS aux propriétés auto-cicatrisantes dont tout ou partie des nœuds de réticulation sont réalisés par des réactions réversibles de type (rétro) Diels-Alder. Une partie de l'énergie des particules incidentes peut alors induire la réaction de rétro-Diels-Alder au lieu de provoquer des dégradations dans les chaînes polymères.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et à l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales (ONERA), en collaboration avec le Centre National d'Études Spatiales (CNES) et la société MAP coatings, spécialisée dans l'élaboration de revêtements de contrôle thermique pour satellites et lanceurs. Les travaux de synthèse et de fabrication des matériaux ont été réalisés au LCPO tandis que la simulation de l'environnement spatial a été effectuée à l'ONERA.

L'étude bibliographique réalisée en amont de ces travaux se concentre sur l'environnement géostationnaire, les PDMS et leur interaction. Les moyens de protection des PDMS face à l'environnement spatial déjà existants sont ensuite décrits, avant de s'intéresser plus longuement aux nanoparticules de silice et aux matériaux auto-cicatrisants. Le chapitre II de ce manuscrit s'intéresse à l'élaboration de résines PDMS contenant des nanoparticules de silice et à leur vieillissement sous flux de protons. Dans un troisième chapitre, cette solution de surcouche particulière a ensuite été confrontée aux autres types de rayonnements présents en environnement géostationnaire que sont les électrons et les UV puis à une combinaison de tous les types de rayonnements précédemment décrits. L'élaboration de résines PDMS aux propriétés auto-cicatrisantes et leur vieillissement accéléré sous flux de protons sont ensuite décrits dans le chapitre IV. Enfin, un dernier chapitre expérimental présente les différentes synthèses employées durant ces travaux ainsi que les dispositifs permettant le vieillissement accéléré et la caractérisation des matériaux préparés.

Chapitre I - État de l'art

1.Introduction

Depuis ses débuts, l'industrie spatiale n'a eu de cesse de repousser les limites de la science et de la technologie que ce soit à des fins militaires, scientifiques ou civiles. Aujourd'hui, avec entre autres l'arrivée de nouveaux concurrents privés sur le marché, le domaine est en pleine activité et les besoins en nouvelles technologies se font ressentir. Dans ce cadre, tous les acteurs du secteur continuent d'investir dans la recherche et le développement de nouveaux produits, qu'ils apportent une plus-value technologique ou financière. L'objectif des travaux de thèse présentés ici est de ralentir le vieillissement de matériaux embarqués sur des engins spatiaux soumis aux agressions de l'environnement spatial géostationnaire. Il s'agit de résines silicones, plus particulièrement de poly(diméthylsiloxane), largement utilisées sur les satellites en tant qu'adhésifs ou dans la fabrication de revêtements de contrôle thermique. Ces polymères possèdent une chaîne principale constituée d'une succession de liaisons siloxane Si-O-Si qui leur confèrent des propriétés inhabituelles. Du fait du caractère inorganique de la liaison siloxane et de ses attributs, les PDMS possèdent de très bonnes caractéristiques thermiques : leur température de transition vitreuse de -122 °C et leur température de dégradation supérieure à 350 °C leur permet d'être utilisés sur une très large gamme de température. De plus, leur grande transparence dans le proche UV et le visible les rend parfaitement adaptés à une utilisation sur des systèmes photovoltaïques par exemple. C'est pourquoi ils se retrouvent dans la conception de nombreux éléments d'un satellite, la plupart du temps comme adhésif mais aussi dans l'enrobage de certains composants électroniques. Lorsque ces polymères sont exposés à l'environnement spatial géostationnaire, ils sont sujets à de nombreuses dégradations, dues à leur interaction entre autres avec des photons énergétiques et des rayonnements particuliers (électrons, protons, etc.). Les matériaux se dégradent alors sans avoir la possibilité d'être réparés.

Ce chapitre bibliographique a pour but de décrire l'environnement spatial géostationnaire dans lequel évoluent les satellites, puis de s'intéresser aux silicones de manière générale. Une description détaillée des interactions entre les différentes sources

de dégradations et les polysiloxanes sera donnée. Enfin, un état de l'art des moyens de protection d'ores-et-déjà existants sera dressé, suivie de deux parties préalables à la compréhension des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit : une concernant la silice colloïdale, une autre à propos des polymères aux propriétés auto-cicatrisantes.

2. Environnement spatial géostationnaire

2.1. Généralités

La couverture satellitaire de la Terre est d'une importance fondamentale dans les domaines civil et militaire car elle permet l'observation à distance de cette dernière. En effet, les charges utiles embarquées sur les satellites autorisent entre autres les communications à distance, les prévisions météorologiques ou le positionnement d'objets, grâce notamment aux systèmes GPS (américain), GLONASS (russe), Galileo (européen) et plus récemment BeiDou (chinois) [1]. De plus, il est aussi possible de réaliser des expériences scientifiques en impesanteur, que ce soit à bord de la station spatiale internationale ou de petits satellites dédiés (voir la mission MICROSCOPE [2]) permettant une meilleure compréhension des lois physiques régissant notre univers.

Classiquement, trois types d'orbites principales autour de la Terre sont décrites en fonction de leur distance par rapport au niveau de la mer [3] (Figure I-1) :

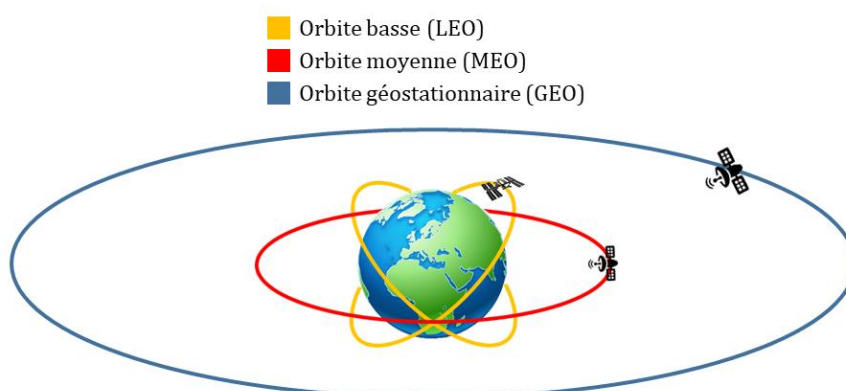


Figure I-1 : Les orbites principales autour de la Terre.

- L'orbite basse (LEO, pour Low Earth Orbit, jusqu'à 2000 km d'altitude), utilisée par exemple par la station spatiale internationale mais aussi par de très nombreux satellites de télédétection, d'observation ou de communication.
- L'orbite terrestre moyenne (MEO pour Medium Earth Orbit, à des altitudes comprises entre 2000 et 35786 km), abritant principalement les satellites permettant le positionnement d'objets sur la Terre (GPS, GLONASS et Galileo) mais aussi des satellites d'observations de l'environnement spatial ou de géodésie.
- L'orbite géostationnaire (GEO pour Geostationary Earth Orbit, à 35786 km), qui est une orbite géosynchrone d'inclinaison orbitale nulle, c'est-à-dire qu'elle se situe dans le plan de l'équateur.

Un satellite placé en orbite géostationnaire a une période de révolution autour de la Terre égale à la période de rotation de la Terre soit 23 heures 56 minutes et 4,3 secondes [4–6]. Cette particularité de l'orbite géostationnaire présente un grand intérêt puisqu'un objet placé sur cette dernière apparaît immobile pour un observateur terrestre. Ceci permet par exemple d'utiliser des satellites comme relais permanents de communication et peut favoriser le suivi de phénomènes météorologiques comme l'évolution de la température ou du déplacement des nuages sur une large zone.

Les satellites placés en GEO sont soumis à des conditions extrêmes si on les compare aux conditions que l'on retrouve sur Terre [7], [8]. En effet, de par la distance qui sépare la GEO de la surface de la Terre, l'atmosphère terrestre y est extrêmement ténue. C'est pourquoi la pression qui règne en GEO est très faible ($p < 10^{-11}$ Pa) [8], [9]. Cette atmosphère qui d'ordinaire nous protège des rayonnements ultraviolets (UV) issus du soleil ne peut faire de même en GEO et les matériaux composant les satellites se retrouvent irradiés par ces photons [9], [10]. À cela se rajoutent une multitude de rayonnements ionisants tels que des protons ou des électrons, piégés dans les ceintures de radiation entourant la Terre [11–13] représentées schématiquement Figure I-2. Toutes ces particules, qu'elles soient massiques ou non, sont la source de nombreuses dégradations des matériaux constitutifs des satellites [14], [15].

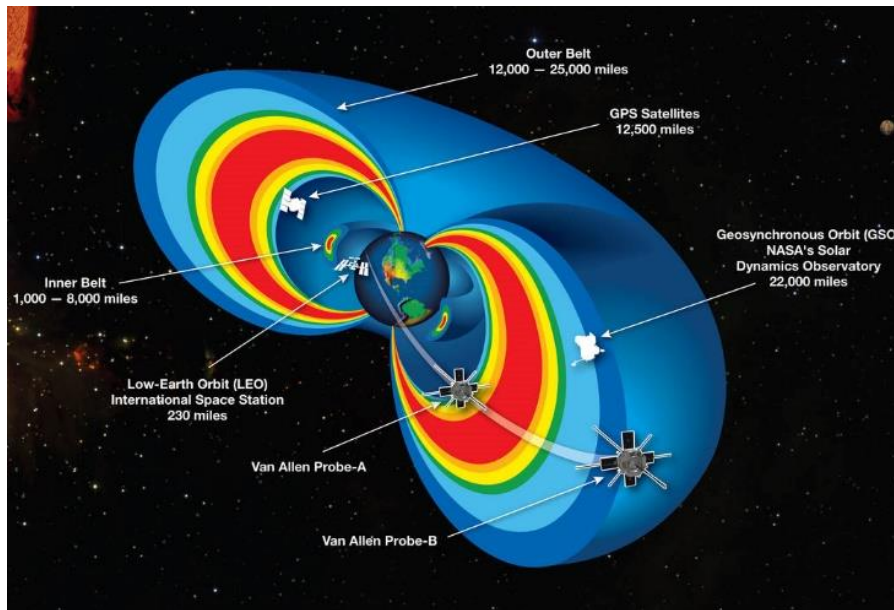


Figure I-2 : Représentation schématique des ceintures de radiations autour de la Terre [16].

2.2. Le vide spatial

La pression due aux particules en GEO est extrêmement faible, de l'ordre de 10^{-10} Pa. Celle-ci provoque le dégazage de certains matériaux pouvant alors entraîner la contamination d'autres matériaux et/ou appareils. Ce phénomène est à proscrire et les matériaux constitutifs des satellites susceptibles de dégazer doivent préalablement subir des tests qualitatifs de dégazage [17].

2.3. Environnement chimique et radiatif particulaire

D'un point de vue chimique, peu d'espèces moléculaires résistent à l'ionisation ou à la formation de radicaux dans l'espace interstellaire à proximité de la Terre. Ainsi retrouve-t-on essentiellement du dihydrogène comme espèce moléculaire. L'environnement géostationnaire se compose d'un plasma –un gaz d'atomes ionisés– dont la plupart des constituants proviennent du Soleil, appelé vent solaire. Ce plasma est composé majoritairement de protons et d'électrons dont les densités et les énergies varient en fonction de la position considérée [18]. Les flux d'électrons et de protons obtenus avec le

model GREEN (Global Radiation Earth ENvironment) développé à l'ONERA [19] peuvent se résumer sous la forme du tableau suivant (Tableau I-1), décrivant les flux omnidirectionnels intégrés moyens.

Tableau I-1 : Flux omnidirectionnels intégrés moyens d'électrons et de protons dans les ceintures de radiations.

	ELECTRONS		PROTONS	
	Énergie	Flux (cm ⁻² .s ⁻¹)	Énergie	Flux (cm ⁻² .s ⁻¹)
CEINTURE INTERNE	E > 100 keV	> 10 ⁸	E > 100 keV	> 10 ⁸
	E > 1 MeV	> 10 ⁶	E > 1 MeV	> 10 ⁷
	E > 2 MeV	> 10 ⁵	E > 10 MeV	> 10 ⁵
			E > 100 MeV	> 10 ⁴
			E > 300 MeV	> 10 ³
CEINTURE EXTERNE	E > 100 keV	> 10 ⁸	E > 100 keV	> 10 ⁸
	E > 1 MeV	> 10 ⁷	E > 1 MeV	> 10 ⁷
	E > 5 MeV	> 10 ⁵	E > 10 MeV	> 10 ⁵
			E > 100 MeV	< 10 ²

2.4. Environnement électromagnétique

En plus des espèces chargées et massives que représentent les protons et les électrons, de très nombreux photons d'énergies variées parcourent l'espace géostationnaire et sont susceptibles d'interagir avec les engins placés en orbite. Ces photons sont en majorité directement issus du Soleil et couvrent une plage de longueur d'onde allant des infrarouges de faibles énergies jusqu'aux rayonnements gammas ionisants. La norme ASTM E490-00a recueille l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde des photons considérée [8], [20]. À peu de choses près, ce spectre est celui d'un hypothétique corps noir porté à une température de 5777 K (Figure I-3). Ceci permet d'observer que les photons qui transportent l'essentiel de l'énergie issue du Soleil ont des longueurs d'onde comprises entre 250 et 2500 nm, soit des ultra-violet au proche infrarouge.

L'intégration de ce spectre sur toute la gamme de longueur d'onde permet le calcul de la constante solaire, ou irradiance solaire totale, qui vaut actuellement en moyenne 1366 W.m^{-2} [21]. S'ajoutent alors aux photons directement issus du Soleil ceux qui proviennent du flux albedo de la Terre [22]. Il s'agit de la proportion de photons qui après avoir été émis par le Soleil sont réfléchis par la Terre et son atmosphère. L'intensité du flux récupéré par le satellite dépend alors de l'angle qu'il forme avec la Terre et le Soleil. Enfin, il faut prendre en compte le rayonnement infrarouge de la Terre qui correspond au spectre caractéristique d'un corps noir porté à 254 K [23].

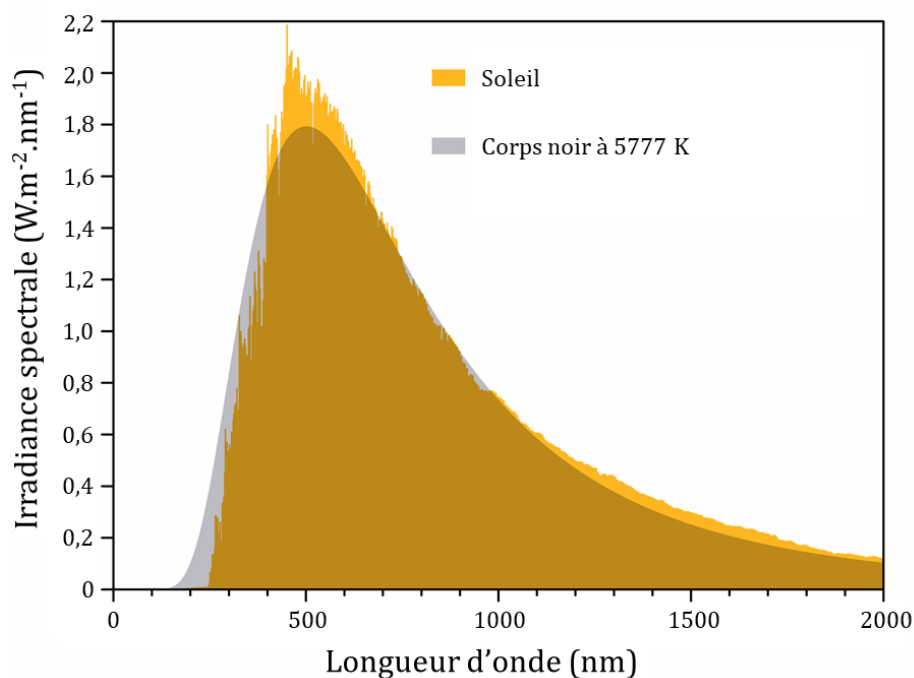


Figure I-3 : Irradiance spectrale du soleil hors de l'atmosphère et d'un corps noir porté à 5777 K .

2.5. Éléments de thermique et transfert radiatif

L'absence d'atmosphère en environnement spatial implique l'absence de transfert thermique convectif. L'essentiel des transferts de chaleurs entre le satellite et son environnement se produisent donc par radiation et conduction. En ne considérant que le premier phénomène, la température d'équilibre d'un objet est définie par les caractéristiques thermo-optiques des matériaux le constituant. Ces caractéristiques se

résumé en deux paramètres que sont l'absorptivité solaire et l'émissivité infrarouge [24].

2.5.1. Absorptivité solaire

L'absorptivité solaire du matériau, α_s , correspond au flux radiatif absorbé par le matériau par élément de surface à une température donnée, rapporté au flux incident. Elle correspond ainsi à la fraction de l'énergie radiative issue du Soleil effectivement absorbée par le matériau et se calcule grâce à l'équation suivante [20] (Équation 1) :

$$\alpha_s = \frac{\int_0^{\infty} A(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

Avec $A(\lambda)$ l'absorbance du matériau à la longueur d'onde λ et I_s l'irradiance spectrale du soleil en $W.m^{-2}.nm^{-2}$. Dans les faits, les intégrations sont réalisées entre 250 et 2500 nm.

2.5.2. Émissivité infrarouge

L'émissivité infrarouge d'un matériau, ϵ_{IR} , correspond au flux radiatif du rayonnement thermique émis par un élément de surface à une température donnée, rapporté au flux émis par un corps noir à cette température. Un corps noir (CN) est un objet hypothétique qui absorberait toute l'énergie radiative qu'il reçoit sans en transmettre ou en réfléchir. L'émissivité infrarouge d'un matériau est calculable grâce à l'équation suivante [20] (Équation 2) :

$$\epsilon_{IR}(T) = \frac{\int_0^{\infty} A(\lambda) E_{CN}(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^{\infty} E_{CN}(\lambda, T) d\lambda} \quad (2)$$

Avec $A(\lambda)$ l'absorbance du matériau à la longueur d'onde λ et $E_{CN}(\lambda)$ le rayonnement du corps noir à cette même longueur d'onde.

2.5.3. Température d'équilibre

Comme expliqué précédemment, la température d'équilibre d'un objet ne pouvant échanger de chaleur que par radiation ne dépend que des paramètres décrits plus haut et il est possible de prédire cette température T_p grâce à l'équation suivante (Équation. 3) :

$$T_p = \left(\frac{\alpha_s \times \Phi_s}{\varepsilon_{IR} \times 4 \sigma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

Avec α_s l'absorptivité solaire du matériau, ε_{IR} l'émissivité infrarouge du matériau, Φ_s le flux solaire incident, correspondant à la constante solaire que multiplie le cosinus de l'angle entre l'élément de surface considéré et la direction du soleil et σ la constante de Stephan-Boltzmann valant $5,67 \times 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$.

2.5.4. Revêtements de contrôle thermique

Un satellite placé en orbite GEO reçoit de l'énergie sous forme de rayonnements électromagnétiques provenant de trois sources principales précédemment décrites : le flux solaire, le flux infrarouge de la Terre et le flux albedo. Ces flux n'affectent pas toutes les faces du satellite de la même façon, ainsi il existe de très forts gradients de températures (jusqu'à 200 K) entre les faces exposées au soleil et celles pointant dans la sens opposée. Les charges utiles embarquées à bord du satellite ne peuvent fonctionner correctement sur une gamme de température aussi large et ont ainsi besoin d'être protégées des variations de température subies par les éléments extérieurs de ce dernier. En effet, la plupart des appareils embarqués nécessitent d'être maintenus à des températures les plus stables possibles.

La température interne du satellite et donc des composants qu'il contient est le résultat de l'équilibre entre la dissipation interne des flux de chaleur qu'il absorbe et des pertes dues aux flux sortants (émis et réfléchis). L'objectif du contrôle thermique est la maîtrise des échanges de chaleur, de sorte que les flux de chaleurs internes (flux externe absorbé et chaleur produite par les composants du satellite) soient égaux aux flux de chaleur émis par les surfaces extérieures en direction du fond du ciel. Ceci autorise alors les différents éléments constitutifs du satellite d'être maintenus aux températures qui leurs permettent de fonctionner normalement.

Pour ce faire, deux stratégies sont développées : un contrôle thermique dit actif, dans lequel sont mis à contribution des éléments tels que des résistances chauffantes conduisant à une élévation de la température dans des endroits spécifiques, et un contrôle passif, uniquement lié aux caractéristiques thermo-optiques des matériaux utilisés pour l'élaboration des revêtements [25]–[27]. Les éléments de contrôle actif, bien que très performants, présentent le défaut principal de consommer de l'énergie, qui, en orbite, reste une denrée rare à utiliser avec parcimonie. C'est pourquoi les revêtements de contrôle thermique (basés sur une technologie passive) sont très utilisés. Un choix judicieux de matériaux, en fonction de leurs caractéristiques thermo-optiques, est donc primordial pour maintenir la charge utile dans des conditions optimales de température lui permettant de mener à bien sa mission.

Comme mentionné plus haut, les caractéristiques thermo-optiques des matériaux, que sont leur absorptivité solaire et leur émissivité infrarouge, permettent de calculer indirectement leur température d'équilibre via le rapport α_S/ϵ_{IR} . Ce rapport est en général compris dans l'intervalle [0,25 – 10].

Le Tableau I-2 permet de récapituler les familles de revêtements de contrôle thermique en fonction de leur rapport α_S/ϵ_{IR} [25], [28].

Tableau I-2 : Revêtements de contrôle thermique, propriétés thermo-optiques et températures d'équilibre.

Revêtement	Absorptivité solaire α_s	Emissivité infrarouge ϵ_{IR}	α_s/ϵ_{IR}	Température d'équilibre T_p (°C)
Froid (réflecteurs solaires, peintures blanches)	< 0,20	0,80	0,25	-76
Moyen (Peintures Aluminium)	0,30	0,30	1,00	6
Chaud (Peintures noires)	0,97	0,90	1,08	11
Très chaud (Dorures)	0,30	0,03	10,00	223

Lorsque la valeur de ce rapport est très faible, le matériau est à la fois un mauvais absorbeur et un bon émetteur et/ou réflecteur et sa température d'équilibre sera donc très faible. Plus ce rapport augmente et plus le revêtement sera dit chaud. Ainsi est-on capable de concevoir différents types revêtements, ayant des températures d'équilibre variables, allant d'environ -75 °C pour les plus froids à plus de 220 °C pour les plus chauds.

Parmi tous ces revêtements, beaucoup contiennent dans leur formulation des polysiloxanes, en particulier les plus froids, du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques et thermo-optiques tel que nous pourrons le voir dans le chapitre suivant.

3. Les polysiloxanes

3.1. Généralités et nomenclature

Les polysiloxanes sont des polymères dont le nom commercial de silicone, le plus largement utilisé dans l'industrie, a été donné par Kipping en 1901. Il décrivait alors des polymères organosililés dont la chaîne principale est constituée d'un enchaînement d'atomes de silicium et d'oxygène, l'atome de silicium étant substitué avec des groupements organiques.

La formule générale des polysiloxanes est représentée sur le Schéma I-1.

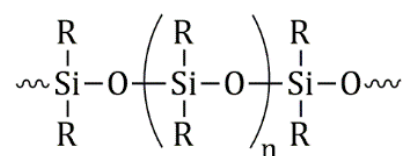


Schéma I-1 : Formule générale d'un polysiloxane.

Le polymère d'intérêt dans la suite de cette thèse est le poly(diméthylsiloxane) dans lequel les atomes de silicium sont doublement substitués par des groupements méthyle (R = CH₃).

Les polysiloxanes sont présentés comme des polymères semi-organiques car leur chaîne principale ne contient pas de carbone tandis que les groupements latéraux sont très souvent organiques. Dans l'exemple du PDMS, les groupements latéraux contiennent tous un carbone tétravalent lui-même saturé par des hydrogènes, apportant la partie organique au polymère. Bien entendu, suivant la voie de synthèse ou à la suite de modifications post-polymérisation, il est possible d'introduire toutes sortes de groupements latéraux permettant d'apporter une nouvelle fonction au polymère (superhydrophobie, affinité particulière avec une surface...) ou de permettre la réticulation de ce dernier pour obtenir soit un élastomère, soit un polymère thermodurcissable en fonction des substituants et de la densité de réticulation obtenue au sein du matériau [29–31].

Les silicones linéaires peuvent prendre, en fonction de leur masse molaire croissante, l'apparence d'huile, de gomme ou encore de pâtes. D'autres motifs que ceux présentés dans le Schéma I-1 existent, en particulier en bout de chaîne ou le long de la chaîne, du fait de l'utilisation de certains monomères pendant la polymérisation. Afin de distinguer plus facilement ces motifs, une nomenclature officieuse mais largement utilisée existe : elle permet d'en décrire quatre principaux en fonction du nombre d'atomes d'oxygène liés à l'atome de silicium [30–32]. Ces motifs sont répertoriés Schéma I-2.

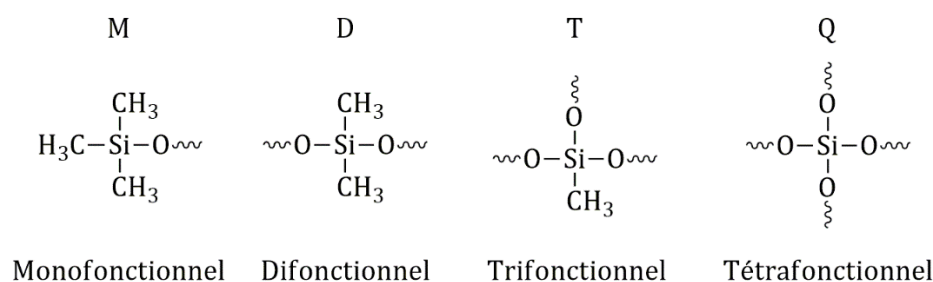


Schéma I-2 : Nomenclature des motifs habituellement retrouvés dans les polysiloxanes.

Le premier motif, dit M pour monofonctionnel, est un cas spécifique des bouts de chaînes où l'atome de silicium n'est relié qu'à un seul atome d'oxygène et donc à trois fonctions organiques. Le second motif, le plus fréquemment retrouvé dans les polymères est dit D, pour difonctionnel. C'est celui que l'on retrouve le long d'une chaîne de PDMS par exemple, où l'atome de silicium est lié à deux oxygènes. On retrouve aussi ce motif dans la plupart des siloxanes cycliques utilisés pour la synthèse de polysiloxanes par ouverture de cycle, sur laquelle nous reviendrons plus tard. Enfin, deux autres motifs existent, nommément T et Q, respectivement pour trifonctionnel et tétrafonctionnel, qui apparaissent généralement lorsque la chaîne polymère a été fonctionnalisée ou réticulée. Ces motifs sont aussi bien connus des chimistes de la silice, car ce sont eux qui la composent essentiellement.

La chaîne principale des polysiloxanes possède des groupements latéraux, notés R sur le Schéma I-1, qui possèdent une nomenclature officielle détaillée dans la norme ISO 1629 dont un extrait est reporté dans le Tableau I-3. La lettre Q correspond au groupe des caoutchoucs renfermant du silicium et de l'oxygène dans la chaîne polymérique

Tableau I-3 : Nomenclature des polysiloxanes. Norme ISO 1629.

Sigle normalisé	Description des polysiloxanes correspondants
FMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle et fluor substitués sur la chaîne polymère
FVMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle, vinyle et fluor substitués sur la chaîne polymère
MQ	Caoutchouc silicone comportant uniquement des groupes méthyle substitués sur la chaîne polymère
PMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle et phényle substitués sur la chaîne polymère
PVMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle, vinyle et phényle substitués sur la chaîne polymère
VMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle et vinyle substitués sur la chaîne polymère

3.2. Propriétés des PDMS

La liaison Si-O constitutive du squelette des PDMS possède une énergie de liaison d'environ 450 kJ.mol^{-1} [33], soit près de 30 % plus élevée qu'une liaison C-C ($\approx 350 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [34], apportant aux PDMS une importante stabilité thermique ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation ou à l'hydrolyse. L'angle de la liaison Si-O-Si (140°) [35], plus important que celle de son homologue carbonée C-O-C (111°) et l'énergie de rotation autour de cette liaison étant plus faible dû à une distance interatomique plus importante confèrent au PDMS une température de transition vitreuse (T_g) parmi les plus basses des polymères : environ $-122 \text{ }^\circ\text{C}$ [36]. Cette dernière propriété fait du PDMS un polymère de choix dans les applications basse température car ce dernier est dans son état caoutchoutique sur une très large gamme de température. Sa température de fusion, autour de $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, autorise aussi son utilisation sous sa forme fluide telle que dans des applications de lubrification.

La spectroscopie UV-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-PIR) nous renseigne sur les propriétés optiques des PDMS (Figure I-4) : ce dernier est très transparent dans le domaine du visible, sa transmittance est au moins égale à 90 % dans l'intervalle 300 - 1100 nm, l'essentiel de ses bandes d'absorption se trouvant dans l'infrarouge [37].

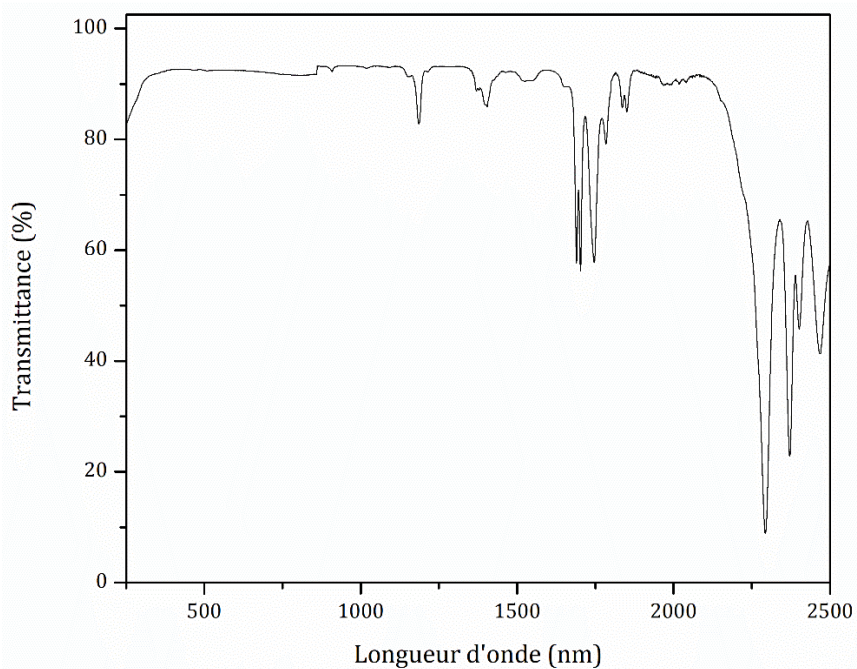


Figure I-4 : Spectre UV-Vis-PIR d'un PDMS réticulé.

Ainsi les PDMS possèdent un certain nombre de propriétés peu communes dans le monde des polymères, principalement dues à leur squelette inorganique. On peut citer parmi celles-ci une température de transition vitreuse très basse, une hydrophobie très importante due à une tension de surface très faible mais aussi une température de dégradation très élevée pour un polymère (> 350 °C) et une non-toxicité expliquant leur utilisation dans les domaines cosmétique et biomédical [35].

Les propriétés citées au-dessus expliquent pourquoi les polysiloxanes sont largement utilisés dans l'industrie. On estime ainsi qu'en 2013, plus de 2 millions de tonnes de polysiloxanes ont été vendus dans le monde, représentant un marché de près de 10 milliards d'euros [38]. L'Europe représente à elle seule environ 30 % de ce marché

puisque selon les mêmes sources, 590 000 tonnes de silicone y ont été vendues, pour une valeur marchande approchant les 3 milliards d'euros.

3.3. Synthèse des PDMS

3.3.1. PDMS linéaires

L'élément central des PDMS est l'atome de silicium. Son obtention peut se faire par réduction de sable de silice à très haute température. En 1990, Filsinger et Bourrie ont montré que la réduction carbothermique de la silice SiO_2 en silicium faisait intervenir 4 réactions élémentaires [39]. Deux d'entre elles impliquent du dioxyde de silicium tandis que les deux autres impliquent du monoxyde de silicium. Cette réaction produite à très haute température ($> 1800 \text{ }^\circ\text{C}$) permet d'obtenir du silicium solide depuis plus de 100 ans.

Dans un papier de 1945 [40], Eugene Rochow a proposé la première synthèse directe de composés organosiliciés tels que le dichlorodiméthylsilane, nommée plus tard synthèse de Müller-Rochow. Cette synthèse représente alors une avancée considérable car elle permet de produire des précurseurs de silicones à partir d'halogénoalcanes et de silicium solide. Typiquement, on réalise des précurseurs de PDMS en faisant passer du chlorure de méthyle à haute température ($310 \text{ }^\circ\text{C}$) dans un tube contenant un alliage 50/50 de cuivre et de silicium. Le produit principal (70 %) de cette réaction est le dichlorodiméthylsilane. Il est alors possible d'hydrolyser ce dernier en diméthylsilanediol qui se condense alors pour former des oligomères linéaires de PDMS ainsi que leurs homologues cycliques (Schéma I-3).

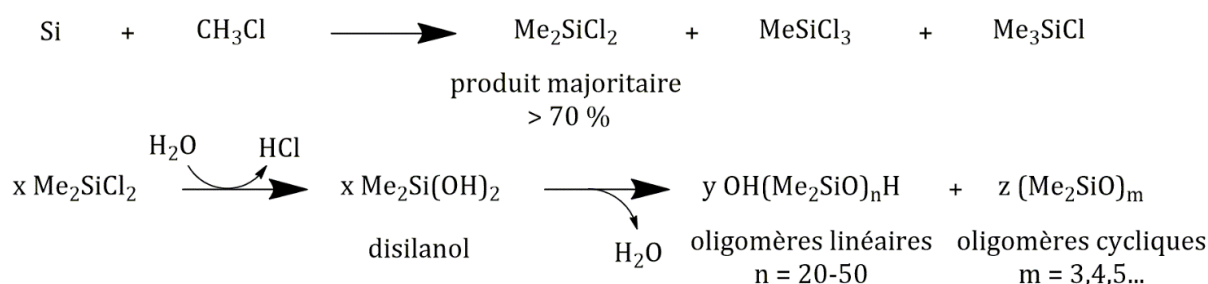


Schéma I-3 : Synthèse d'oligomères précurseurs de PDMS à partir de silicium solide [41].

Les polymères de plus hautes masses molaires peuvent être obtenus de deux façon : soit par polycondensation en catalyse basique ou acide des oligomères linéaires précédemment obtenus, soit par ouverture de cycle des cycles les plus tendus tels que l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3) ou ses homologues à 4 siliciums l'octaméthyltétrasiloxane (D4) et 5 siliciums le décaméthylcyclopentasiloxane (D5).

3.3.2. PDMS réticulés

L'obtention de PDMS réticulés peut se faire de trois façons : la polyaddition, la polycondensation ainsi que par voie radicalaire.

3.3.2.1. Réticulation par polyaddition

Cette voie de réticulation est la plus couramment utilisée des trois citées au-dessus. La réaction qui a lieu lors de cette réticulation est nommée hydrosilylation. Bien qu'une multitude de catalyseurs existent [42–48], qu'ils soient métalliques ou organiques, nous nous concentrerons dans ce paragraphe sur le catalyseur de Karstedt [49] (Schéma I-4) qui est depuis son invention en 1973 le plus utilisé industriellement. Il s'agit d'un catalyseur au platine Pt(0) issu de la modification du catalyseur de Speier [50], qui bien que fonctionnant très bien n'est pas soluble dans le PDMS.

La réaction s'effectue entre des PDMS fonctionnalisés par des fonctions vinyle (pendantes ou en bouts de chaînes) et des PDMS contenant des motifs méthylhydrogénosiloxane O–Si(Me)(H) permettant la formation de ponts éthylène –CH₂–CH₂– entre les polymères précurseurs de la résine (Schéma 5).

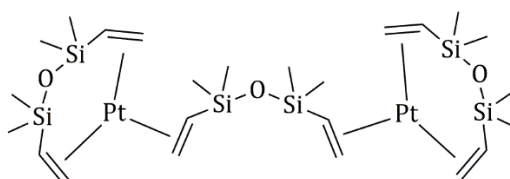


Schéma I-4 : Catalyseur de Karstedt.

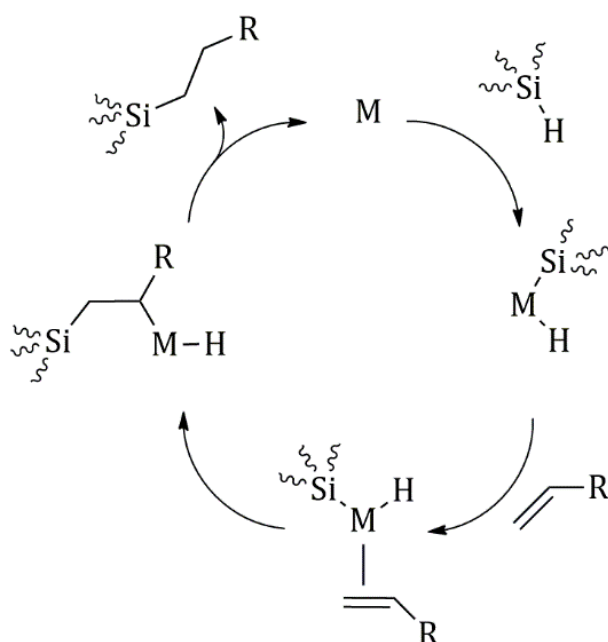


Schéma I-5 : Mécanisme de Chalk-Harrod modifié de la réaction d'hydrosilylation [51].

La réaction décrite dans la littérature fait intervenir un mécanisme en quatre étapes en partant du Pt(0) [51], [52] :

1. Addition oxydante de la fonction Si-H sur le platine
2. Insertion de la double liaison dans la liaison Pt-H
3. Élimination réductrice du produit
4. Régénération du catalyseur

En fonction des auteurs, les deux premières étapes peuvent se faire dans l'ordre inverse.

Cette réaction se produit très rapidement et ce même à température ambiante du fait de la faible valeur de l'énergie d'activation nécessaire pour débiter le cycle catalytique (18 kcal.mol⁻¹). C'est pourquoi, pour des raisons de praticité, des inhibiteurs du catalyseur sont très souvent ajoutés lors de la formulation des précurseurs. On peut citer parmi eux les fumarates et maléates de diméthyle/diéthyle [53], [54]. Les mécanismes de l'inhibition ne sont pas clairs : si certains auteurs estiment que les inhibiteurs peuvent se lier au complexe catalytique pour interférer dans la réaction, des modèles théoriques ultérieurs ont démontré que ce phénomène ne pouvait pas se produire. Faglioni *et al.* concluent sur le fait que les inhibiteurs doivent être insoluble dans le PDMS et former des gouttelettes isolant physiquement le catalyseur des PDMS à réticuler [54]. Ainsi les conditions à

appliquer lors du phénomène de réticulation doivent fortement dépendre de la pression de vapeur saturante et de la température d'ébullition des inhibiteurs utilisés.

3.3.2.2. Réticulation par polycondensation

C'est la méthode de choix pour les silicones à usage personnels tel que l'on peut les trouver dans les magasins de bricolages. En effet ces produits peuvent ne pas nécessiter de mélanger une base et un durcisseur comme dans le cas précédant. En utilisant des polymères dihydroxytélchéliques, il est possible, par ajout d'un large excès de méthyltriacétoxy silane, de fonctionnaliser les bouts de chaîne avec deux fonctions acétoxy par bout [29], [50] (Schéma I-6).

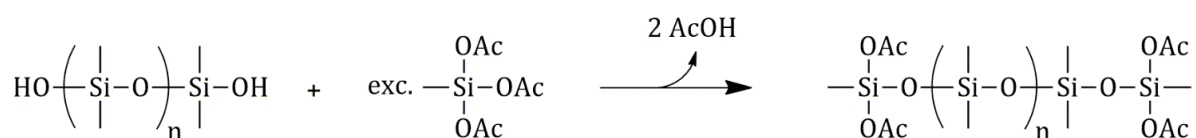


Schéma I-6 : Fonctionnalisation de PDMS dihydroxytélchéliques avec des fonctions acétoxy.

Ainsi, au contact de l'humidité de l'air ambiant, les groupements acétoxy sont hydrolysés et permettent la génération de groupements silanol qui peuvent se condenser sur les acétoxy restant en présence d'un catalyseur organostannique, avec comme produit secondaire de l'acide acétique (Schéma I-7).

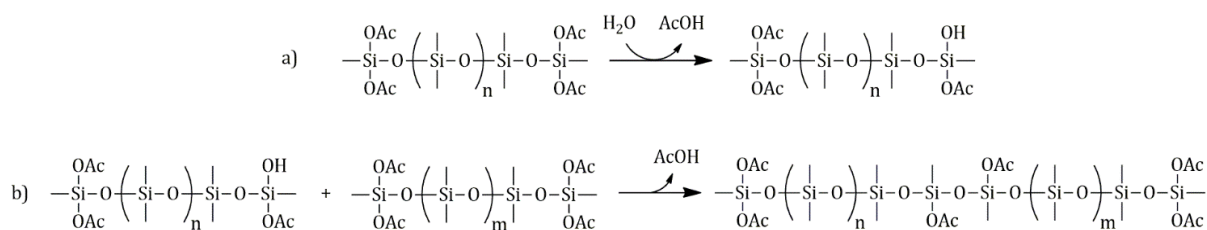


Schéma I-7 : Réticulation par condensation de PDMS précédemment fonctionnalisés avec des fonctions acétoxy en bouts de chaîne : a) hydrolyse, b) condensation.

Ce type de réticulation implique que de l'eau peut diffuser au cœur du PDMS et ce dernier réticule donc de l'extérieur vers le cœur. Ce type de résine est appelé RTV-1 (Room Temperature Vulcanization) pour réticulation à température ambiante mono-composant.

L'inconvénient de telles résines réside dans le fait que de l'acide acétique libéré lors des étapes d'hydrolyse et de condensation peut provoquer des phénomènes de corrosion sur les substrats recouverts de silicone. Afin de remédier à ce problème, de nouveaux types de résines ont été développés où les produits secondaires sont moins corrosifs, comme des oximes ou des alcools.

Certaines résines utilisant la polycondensation comme réaction de réticulation font quant à elles appel à des systèmes bi-composants. Il s'agit alors de mélanger une base (du PDMS dihydroxytélechélique) à un durcisseur tel que du tétra n-propoxysilane. Sous l'effet d'un sel d'étain utilisé comme catalyseur, la réaction de condensation entre la base et le durcisseur se produit et implique cette fois le relargage de propanol (Schéma I-8). Ceci provoque un léger retrait du matériau de quelques pourcents, incompatible par exemple avec la formation d'objets de précision.

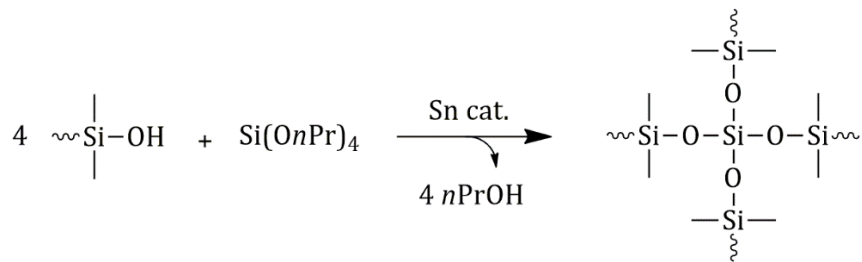


Schéma I-8 : Méthode de réticulation par condensation anhydre.

3.3.2.3. Réticulation radicalaire

La réticulation de PDMS par voie radicalaire implique que ces derniers présentent des fonctions vinyle pendantes ou en bouts de chaînes [41] (Schéma I-9). Le PDMS est alors mélangé à un amorceur radicalaire avec une température de décomposition suffisamment haute [55]. Lors du chauffage de la pré-résine, le radical nouvellement crée s'additionne

sur une fonction vinyle formant un radical secondaire. Ce dernier, par abstraction de proton sur un groupement méthyle d'une autre chaîne PDMS crée un radical primaire qui à son tour s'additionne sur une fonction vinyle entraînant la formation d'un radical sur un enchaînement de trois carbones. Ce dernier peut alors attaquer un méthyle d'une chaîne adjacente pour créer un radical primaire. Deux radicaux primaires créés de la sorte se recombinent alors pour former un pont éthylène.

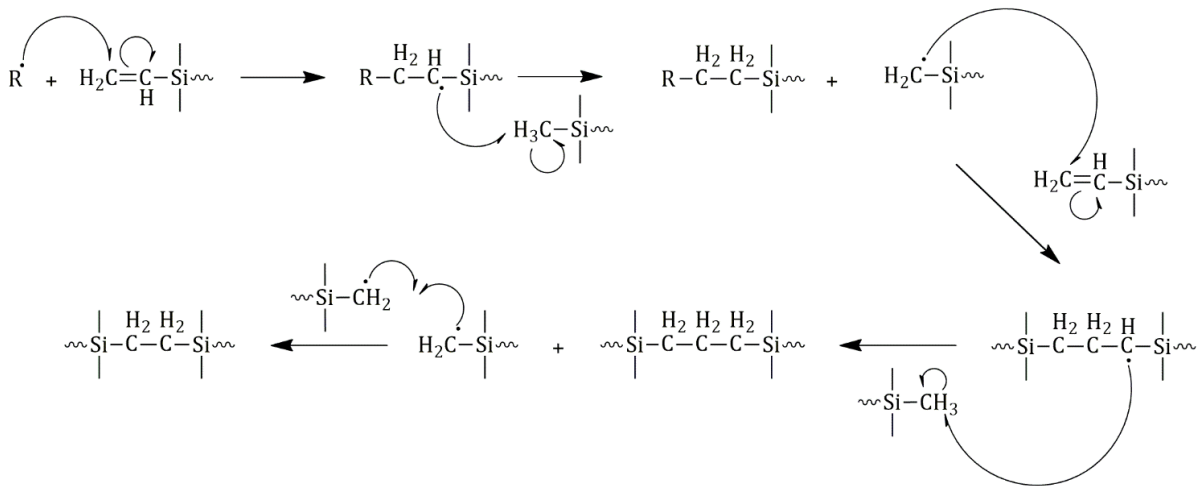


Schéma I-9 : Réticulation radicalaire de polysiloxanes.

4. Dégradation des PDMS soumis à l'environnement spatial géostationnaire

La première partie de ce chapitre bibliographique nous a renseigné sur le fait que l'on retrouvait en environnement spatial géostationnaire tout le spectre électromagnétique des photons ainsi que des particules massiques telles que des électrons et des protons, susceptibles de dégrader les matériaux constitutifs des appareils placés en orbite. Ce chapitre concerne donc les dégradations issues de l'interaction entre les rayonnements UV, les électrons/rayonnements gamma, les protons et le PDMS.

4.1. Dégradation des PDMS sous irradiation UV

L'énergie transportée par des photons de longueur d'onde λ peut être calculée par l'utilisation de la relation de Planck-Einstein rappelée ci-dessous (Équation 4).

$$E = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda} \quad (4)$$

Avec :

- $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck)
- λ la longueur d'onde du photon incident en mètres
- $c = 3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ la vitesse de la lumière dans le vide
- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹ le nombre d'Avogadro
- E l'énergie des photons incidents en joules par mole

Les dégradations subies par les PDMS soumis aux irradiation UV sont dépendantes de l'énergie des photons incidents ainsi que des conditions environnementales (présence ou non d'oxygène, température). Pour rappel, les valeurs des énergies de dissociation des liaisons chimiques que l'on retrouve dans le PDMS ainsi que les longueurs d'ondes correspondantes [34] sont données ci-dessous (Tableau I-4).

Tableau I-4 : Énergies de dissociation des liaisons les plus fréquemment retrouvées dans les polysiloxanes et longueurs d'onde de photons d'énergies équivalentes.

	Si-H	Si-C	C-H	C-C	Si-O
E (kJ.mol ⁻¹)	295	318	413	350	460
E (eV)	3,06	3,30	4,28	3,65	4,77
λ (nm)	405	376	290	340	260

Des groupements chromophores (présentant des transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$) sont susceptibles d'être excités par absorption du rayonnement incident. Une fois excité, le chromophore peut être sujet à des transformations chimiques ou à des processus de désexcitation tels que la fluorescence, la phosphorescence ou la désactivation thermique. Ces transformations peuvent aboutir au clivage homolytique

d'une liaison ayant comme conséquence la formation de radicaux libres hautement réactifs. La présence de ces radicaux libres entraîne alors l'apparition de réarrangements inter- et/ou intramoléculaires conduisant généralement à la dégradation du matériau et à la perte de ses caractéristiques physico-chimiques initiales.

4.1.1. UV courts ($\lambda < 280$ nm)

4.1.1.1. En présence de dioxygène

En 1969, Siegel et Stewart ont montré que l'irradiation d'une huile PDMS par des UV courts (124 et 147 nm) induit la formation de gaz (éthane, méthane et dihydrogène), des suites de scissions homolytiques suivies de recombinaisons ou d'abstractions de protons [56]. Ce sont donc principalement les liaisons C-H et Si-C qui sont dégradées dans de telles conditions. Sur le Schéma I-10 on peut observer les mécanismes conduisant à la formation des espèces radicalaires précurseurs des gaz détectés.

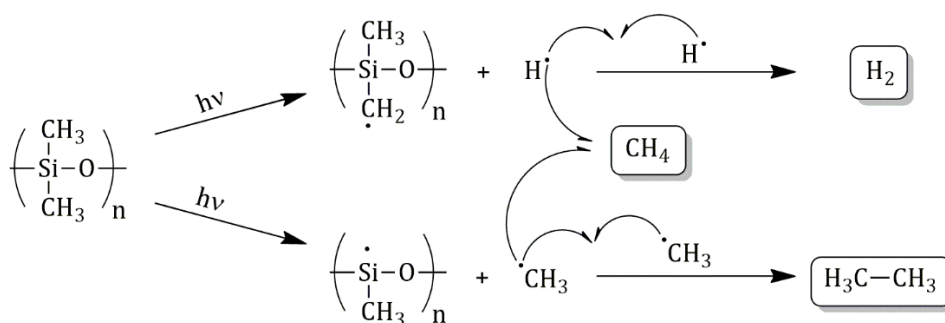


Schéma I-10 : Mécanismes de dégradation des PDMS conduisant à la formation de dihydrogène, de méthane et d'éthane [56].

Les radicaux présentés sur ce schéma, excepté H^\bullet , ont été détectés par résonance électronique paramagnétique (EPR) par Siegel et Judeikis dans des solutions de naphthalène dans le PDMS à froid [57]. Ils ont montré que la décomposition du PDMS se fait par scission des liaisons C-H et C-Si. Des analyses par FTIR-ATR et XPS de PDMS irradiés avec des UV de 147 nm ont montré l'apparition de groupements C=O et O-H de surface ainsi que la réticulation du matériau via les atomes d'oxygène [58]. Les auteurs

ont alors proposé un mécanisme pour la photo-oxydation des PDMS. Delman *et al.* ont démontré par spectroscopie infrarouge la formation de ponts éthylène -CH₂-CH₂- et de fonctions silanol (Schémas I-11 et I-12) sur des PDMS irradiés avec une lampe à mercure [59].

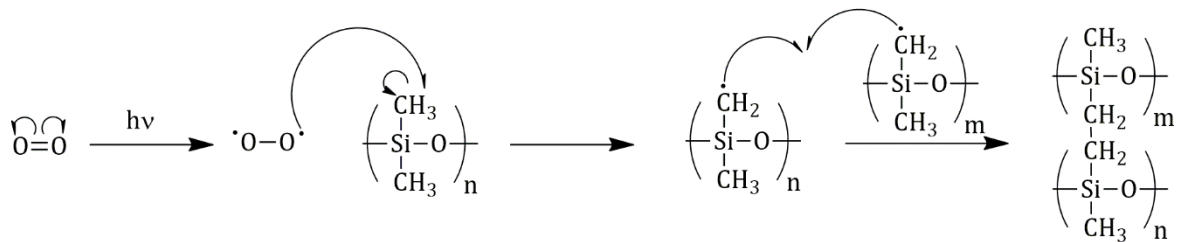


Schéma I-11 : Mécanisme de formation de ponts éthylène sous irradiation UV.

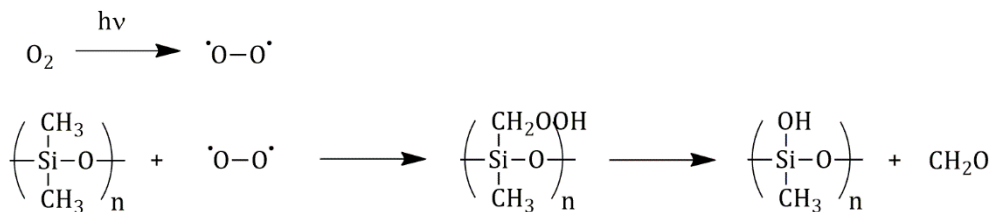


Schéma I-12 : Mécanisme de formation de fonctions silanol sous irradiation UV en présence d'oxygène.

Enfin, Schnyder *et al.* ont établi par des analyses d'XPS et d'ellipsométrie que la surface d'un PDMS irradiée avec des UV de 172 nm se change en un matériau proche de la silice [60]. D'une part les déplacements des spectres XPS des niveaux Si 2p et O 1s se rapprochent de ceux de la silice (motifs T et Q), en accord avec les analyses de composition élémentaire réalisés lors de la même étude ; d'autre part l'ellipsométrie permet de montrer que l'indice de réfraction du PDMS se rapproche aussi de celui de la silice, en concomitance avec la réduction de l'épaisseur du film du fait de la densité plus importante de la silice.

4.1.1.2. Sous atmosphère inerte

Bien que l'oxygène semble jouer un rôle prépondérant dans les modifications chimiques observées précédemment, il faut noter qu'en environnement géostationnaire il n'existe pas d'O₂. Malgré cette absence de dioxygène, peu d'études d'irradiation UV de PDMS sous atmosphère protectrice ou sous vide ont été réalisées. Cependant, des résultats d'irradiation de PDMS par une lampe au mercure ($\lambda = 254 \text{ nm}$) sous flux d'azote a montré la formation de fonctions acide carboxylique et de matière inorganique proche de la silice (SiO_x, $1 < x < 2$) [61]. Ces dégradations sont les mêmes que celles observées à l'air, certainement dû au fait que même un dégazage sous vide poussé des matériaux ne permet pas l'élimination totale de toute trace d'oxygène.

4.1.2. UV longs ($\lambda > 280 \text{ nm}$)

4.1.2.1. En présence de dioxygène

Si Delman *et al.* ont démontré la formation de ponts éthylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ lors d'irradiations aux UV courts, ils ont expliqué dans le même article que l'utilisation d'UV plus longs issus d'une lampe à xénon ne provoque que la formation de ponts méthylène $-\text{CH}_2-$ [59]. Ce phénomène est expliqué par le fait que les irradiations aux UV plus longs ne permettent pas l'excitation des molécules d'oxygène présentes dans l'environnement du polymère. Or ce sont les molécules d'oxygène excitées qui interagissent avec les radicaux $\equiv\text{Si}\cdot$ empêchant la formation des ponts méthylène $-\text{CH}_2-$. Virlogeux *et al.* ont irradié des résines PDMS pendant près de 6000 h avec des UV de longueur d'onde supérieure à 300 nm [62]. Des analyses de spectroscopie HATR-IR sur les résines irradiées ne montrent l'apparition d'aucun produit d'oxydation, amenant les auteurs à parler de stabilité du PDMS à l'égard des UV longs. Cependant des analyses de porosimétrie, de dureté et des mesures de densité démontrent la réticulation des matériaux testés. Cette réticulation proviendrait d'impuretés contenues dans la formulation des silicones qui absorberaient les UV provoquant par la suite la réticulation des matériaux. Plus récemment, des résultats similaires ont été obtenus lors d'irradiation de résines silicones et de résines silicones contenant des particules de silice pyrogénée hydrophobe (3 % massique, dispersées mécaniquement) avec des UV de 313 nm [63]. Il a été montré que dans ces

conditions d'utilisation, la silice ne permet pas de limiter les dégradations imputables aux UV.

Les résines utilisées lors de ces travaux de thèse sont issues de la réticulation de deux polymères, un PDMS contenant des fonctions vinyle terminales et un second présentant des motifs MHS (méthylhydrosiloxane). Ces polymères présentent des dégradations spécifiques du fait de leur fonctionnalisation et seront détaillées ici.

Une étude systématique en 4 parties a été réalisée par Israël *et al.* au début des années 90 [64–67]. L'objectif des auteurs était de comprendre l'effet d'une irradiation avec des UV de longueur d'onde supérieure à 300 nm en présence d'oxygène sur des PDMS fonctionnalisés. Dans la première partie de leurs travaux, les auteurs se sont intéressés à l'effet de ces UV sur les fonctions Si–H présentes sur le polymère [64]. L'instabilité relative de ces polymères en comparaison à des PDMS non fonctionnalisés est expliquée par le fait que l'énergie de liaison Si–H est suffisamment faible pour qu'un radical formé par un chromophore (issu d'un défaut ou d'une impureté) puisse abstraire le proton de la fonction silane. Ceci entraîne la formation de radicaux silylés puis d'hydroperoxydes après attaque d'une molécule de dioxygène (Schéma I-13). La décomposition de ces hydroperoxydes mène alors à la formation de fonctions silanol qui peuvent se condenser pour former une fonction siloxane, principale responsable de l'accroissement de la viscosité observé par les auteurs (Schéma I-14). L'article mentionne aussi l'effet de la position de la fonction hydrogénosilane qui, lorsqu'elle est située en bout de chaîne, subit principalement une oxydation augmentant *in fine* la masse molaire du polymère tandis que lorsqu'elle est située le long de la chaîne principale, entraîne la formation de motifs T et donc d'un gel.

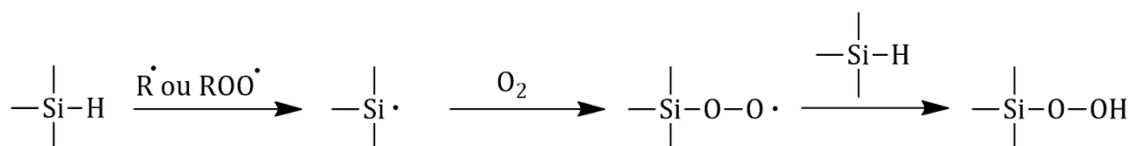


Schéma I-13 : Formation de fonctions hydroperoxyde sous l'action de radicaux.

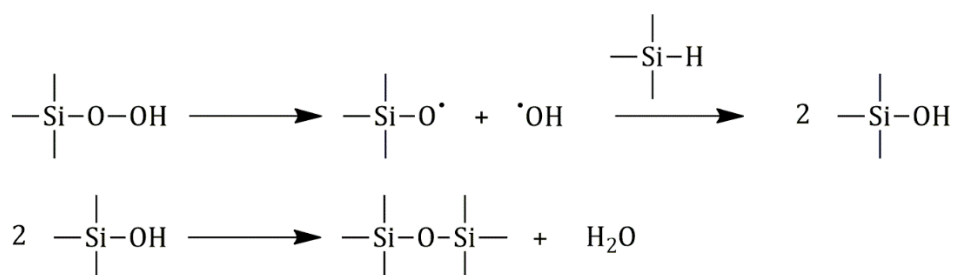


Schéma I-14 : Formation de fonctions silanol suivie de leur condensation.

Dans la seconde partie de leur étude, l'effet des fonctions vinyle contenues dans le polymère a été analysé [65]. Les études par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et infrarouge montre la prédominance de la scission de la liaison Si-vinyle. Cette réaction entraîne la formation de composés gazeux et de groupements silanol qui, comme montré précédemment, peuvent se condenser en fonctions siloxane, responsables de l'augmentation de la viscosité du polymère. L'autre réaction en compétition avec la scission est l'oxydation directe de la fonction vinyle qui entraîne alors la formation d'esters et d'acides carboxyliques (Schéma I-15).

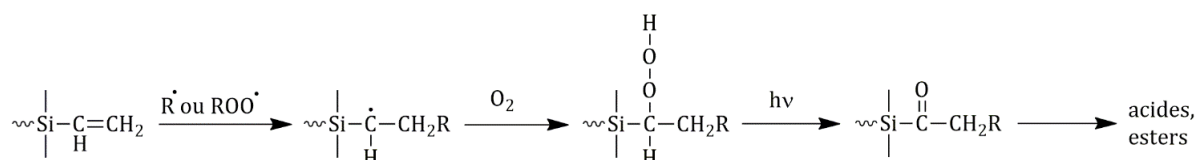


Schéma I-15 : Formation d'acides ou d'esters par photooxydation de PDMS fonctionnalisé vinyle.

Dans la troisième partie, Israël *et al.* se sont penchés sur des résines PDMS réticulées par hydrosilylation et contenant donc des ponts éthylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et dans une moindre mesure des groupements méthine [66]. Suite à l'irradiation UV et la formation de radicaux due à des chromophores extrinsèques, ce sont principalement les ponts éthylène qui subissent l'abstraction d'un de leurs protons. L'oxydation du radical entraîne la formation d'une fonction hydroperoxyde *via* un peroxyradical (Schéma I-16). Les résultats de sa décomposition sont les mêmes que dans la partie précédente avec la

formation d'acides carboxyliques, d'esters et de silanols, ces derniers pouvant se condenser menant à une augmentation de la viscosité des résines.

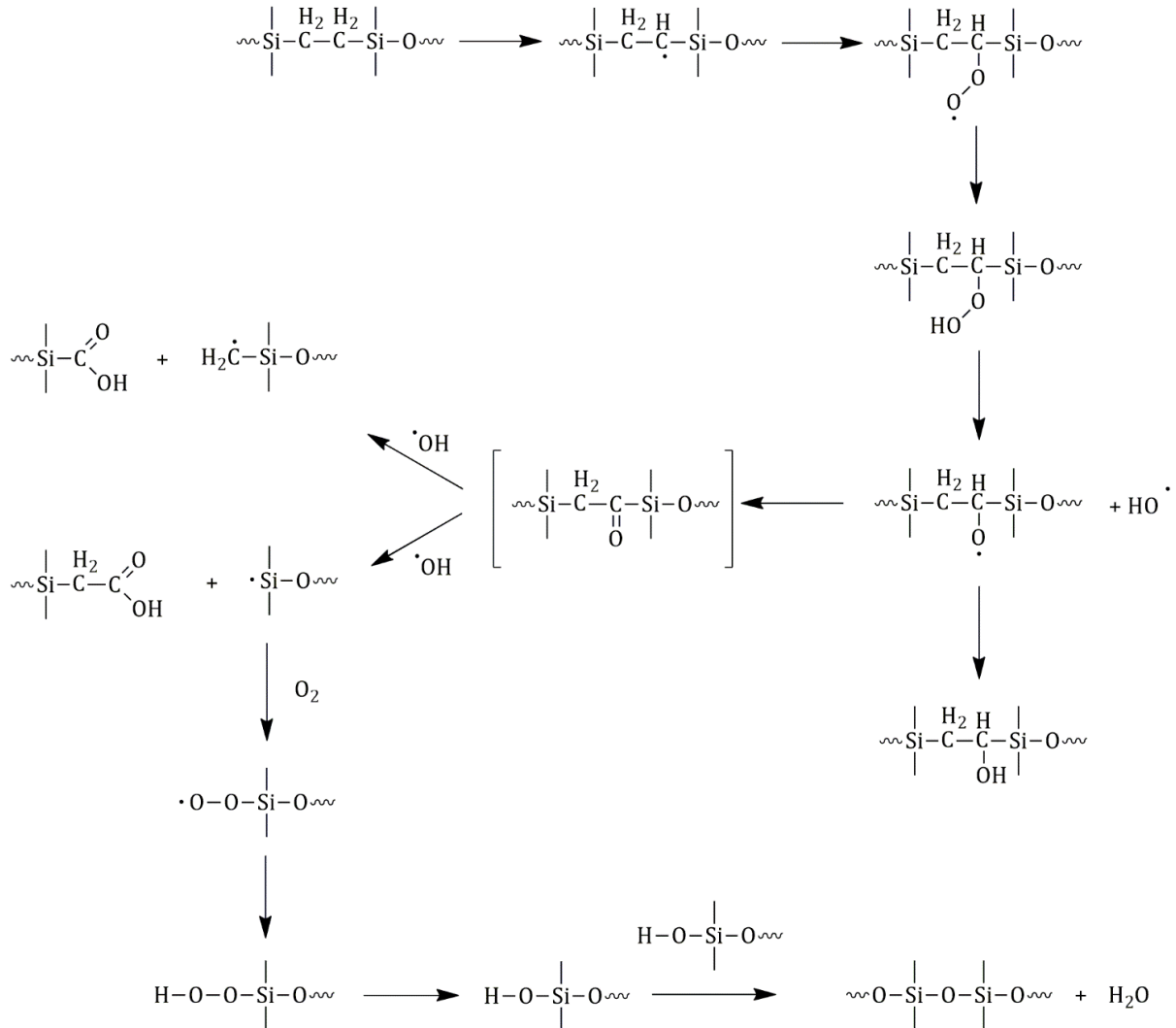


Schéma I-16 : Photo-oxydation de PDMS contenant des ponts éthylène -CH₂-CH₂-.

La quatrième partie de l'étude a traité quant à elle de PDMS contenant des fonctions phényle et ne sera pas détaillée dans ce chapitre [67].

Ainsi, nous avons pu voir que la sensibilité des PDMS, fonctionnalisés ou non, est fortement dépendante de la présence d'oxygène et de chromophores, puisque le PDMS en lui-même ne contient pas de fonctions absorbant les UV.

4.1.2.2. Sous atmosphère inerte

Dans sa thèse de doctorat, Hélène Jochem a étudié des huiles PDMS, synthétisées par ouverture de cycle de cyclosiloxanes amorcée par de la potasse ou des carbènes [68]. Ces PDMS ont été irradiés aux UV entre 200 et 400 nm avec le simulateur ORIEL de l'ONERA décrit dans le chapitre 2 de cette thèse. Les résultats de ces irradiations ont montré une perte des propriétés thermo-optiques des polymères, observée par spectroscopie UV-Vis-PIR. Ces modifications semblent encore une fois être dues à la dégradation d'espèces chromophores issues des amorceurs/catalyseurs utilisés lors de la synthèse. Une purification des monomères de départ par distillation fractionnée puis une température de chauffe augmentée pour éliminer les résidus de monomère et de catalyseur ont permis d'améliorer la transmittance des matériaux finaux, appuyant la thèse de l'origine extrinsèque des dégradations.

Hélène Jochem a aussi réalisé une étude sur des PDMS réticulés par hydrosilylation montrant, malgré la purification, une perte des propriétés thermo-optiques des résines. Le catalyseur de Karstedt utilisé pour la réticulation est connu pour former des espèces colloïdales suspectées d'être à l'origine d'une coupure UV prononcée vers 260 nm.

Ces travaux ont également montré par spectroscopie infrarouge que des liaisons Si-C et C-H sont rompues au cours de l'irradiation, menant à la formation de radicaux $\equiv\text{Si}\cdot$, $\text{CH}_3\cdot$ et $-\text{CH}_2\cdot$. Par recombinaison, ces radicaux peuvent redonner lieu aux fonctions initiales (de par leur faible mobilité dans la résine) ou à des ponts méthylène, comme précédemment observé par Delman *et al.*

4.2. Dégradation des PDMS sous irradiation électrons et rayonnements gamma/X

Les nombreuses études portées sur des PDMS soumis à des irradiations par des rayons gamma/X ou des électrons ont montré que les dégradations subies par le polymère sont régies par des mécanismes similaires à ceux observés lors d'irradiations UV.

4.2.1. PDMS linéaires

Miller a étudié l'irradiation électron de PDMS à l'état solide à 77 K (refroidi à l'azote liquide) [69]. Par des études de gonflement dans le benzène il a démontré d'une part la réticulation du matériau et que la densité de celui-ci croît linéairement avec la dose appliquée d'autre part. Ces résultats ont été confirmés par Charlesby en 1955 [70] qui a proposé un mécanisme de réticulation aboutissant à la formation de liaisons Si-Si, de ponts éthylène et de ponts méthylène (Schéma I-17).

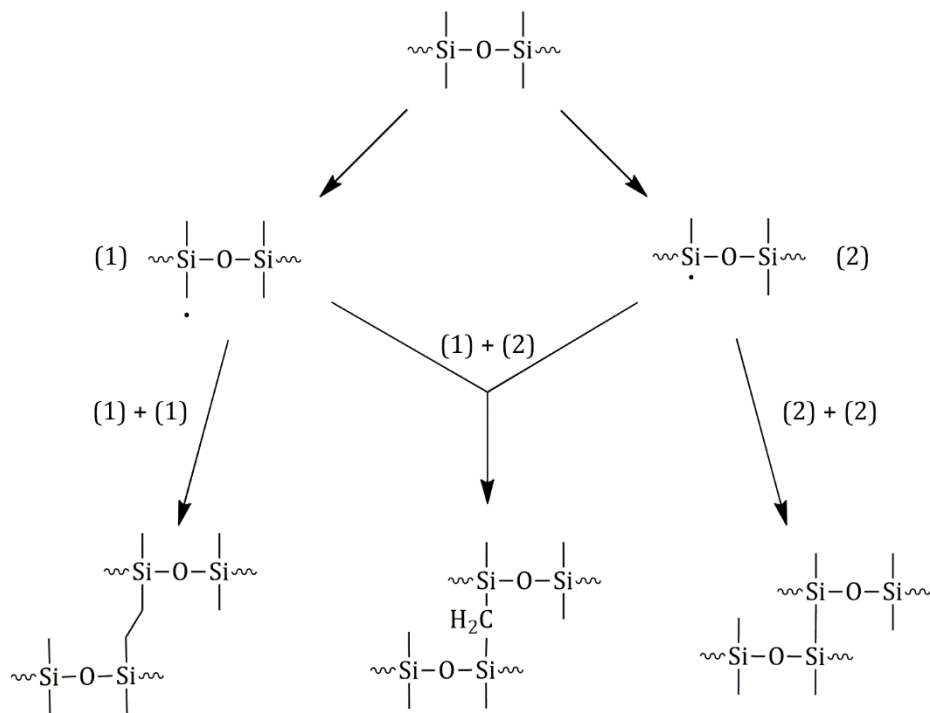


Schéma I-17 : Mécanismes de réticulation proposés par Charlesby pour la production de liaisons Si-Si, de ponts méthylène et de ponts éthylène.

Ormerod et Charlesby ont réalisé des expériences de spectroscopie de résonance électronique à 77 K et à température ambiante sur des PDMS irradiés par des rayons gamma [71]. Ils n'ont pas observé les mêmes mécanismes de réticulation à chaud et à froid. En effet, à basse température il n'y a pas formation de liaison Si-Si et les auteurs ont avancé l'hypothèse d'une trop faible mobilité des radicaux $\equiv\text{Si}\cdot$ par rapport aux radicaux $\text{CH}_3\cdot$, expliquant leur impossible recombinaison. Charlesby et Garatt ont irradié avec des

de mesurer indirectement l'impact d'une réticulation supplémentaire sur les propriétés mécaniques des polymères, par exemple par des tests de traction, de dureté ou encore des tests de gonflement. Il est alors possible de lier l'évolution de ces paramètres à la dose déposée par les radiations.

Récemment, Jochem *et al.* ont montré par spectroscopie de RMN ^{29}Si à l'état solide et par spectroscopie ATR-FTIR l'apparition de ponts méthylène, de motifs T ainsi que la formation de liaisons Si-H lors de l'irradiation de résines PDMS par des électrons de 400 keV [76]. La formation des motifs T a été expliquée par des recombinaisons de radicaux préalablement formés (Schéma I-19). Roggero *et al.* ont aussi procédé à l'irradiation de résines PDMS avec des électrons de 400 keV et ont confirmé les observations réalisées par les auteurs cités dans la partie précédente [77]. Ils se sont aussi intéressés à la nature des interactions entre des nanoparticules de silice utilisées comme renforts et une matrice de PDMS. Jusqu'alors, les différents travaux de recherche menés sur de tels matériaux ne tranchaient pas quant à la nature physique (liaisons hydrogène) ou chimique (formation de motifs T et Q) des liaisons entre les nanoparticules (NPs) et la matrice soumises à des irradiations électrons. Ils ont montré, par des analyses de spectroscopie de RMN ^{29}Si à l'état solide ainsi que par des tests de gonflements, la réticulation du matériau par la formation majoritaire de motifs T. En ce qui concerne les interactions à l'interface entre les SiO_2 NPs et la matrice de PDMS, Roggero *et al.* ont montré que les liaisons hydrogène initialement présentes étaient progressivement remplacées par des motifs T et Q.

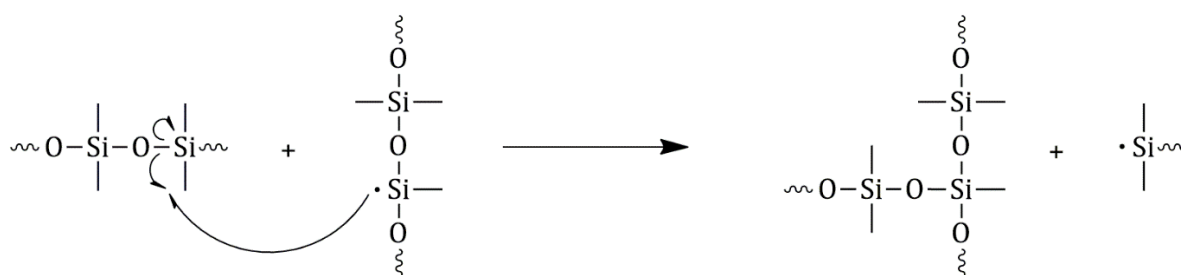


Schéma I-19 : Mécanisme proposé par Jochem *et al.* pour la réticulation de PDMS par formation de motifs T.

4.3. Dégradation des PDMS sous irradiation proton

La différence principale entre les photons et les électrons décrits précédemment et le proton est la masse de ce dernier. En effet, avec ses $1,673 \cdot 10^{-27}$ kg, le proton est environ 1840 fois plus lourd que l'électron ($9,109 \cdot 10^{-31}$ kg). De plus, alors que les électrons et les photons peuvent être considérés comme des particules élémentaires ponctuelles, le proton a quant à lui un rayon de charge, redéfini aussi récemment qu'en 2019 : $0,833 \pm 0,010$ femtomètre (10^{-15} m) [78]. Ainsi, de par leurs propriétés, des électrons et des protons de même énergie ne déposeront pas leur énergie aussi profondément dans un même matériau : l'électron pénétrera davantage.

De manière générale, on observe sur les PDMS irradiés par des protons l'apparition de fissures en surface ainsi qu'un jaunissement de plus en plus important à mesure que les fluences en particules augmentent [79] (Figure I-5).

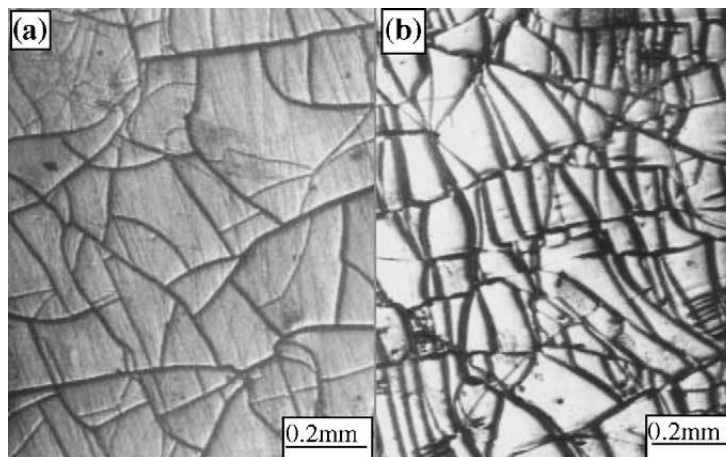


Figure I-5 : Clichés de microscopie optique montrant la modification de la surface de résines PDMS après irradiation par des protons de 150 keV à une fluence de :
a) $\Phi = 10^{16} p^+.cm^{-2}$ et b) $\Phi = 5 \cdot 10^{16} p^+.cm^{-2}$.

Cette augmentation du taux de fissuration avec la fluence en protons a d'abord été observée par l'équipe de Zhang en 2004 et montre l'évolution des propriétés mécaniques d'un PDMS qualifié pour le spatial irradié par des protons de 150 keV à des fluences (Φ) allant de 10^{14} à $5 \cdot 10^{16} p^+.cm^{-2}$ [79], [80]. Deux régimes ont été observés, tout d'abord la résistance à la traction du matériau augmente avec des fluences allant de 10^{14} à

$5.10^{14} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, résultant de la réticulation du système. Ces résultats ont été confirmés par des analyses de spectroscopie infrarouge avec une augmentation relative de l'intensité des bandes correspondant aux liaisons Si-O. Cependant, pour des fluences supérieures ($5.10^{14} < \Phi < 5.10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$), une chute de la résistance à la traction et des valeurs de dureté obtenues sur un duromètre Shore a été observée, traduisant cette fois-ci des scissions dans les chaînes macromoléculaires [81] (Figure I-6). Là encore, ces résultats ont été confirmés par des analyses spectroscopiques infrarouge. Les auteurs ont expliqué ces résultats en termes de mobilité de la chaîne principale : à des faibles fluences, le PDMS est encore suffisamment flexible pour autoriser des recombinaisons entre les radicaux menant à des processus de réticulation, tandis qu'à plus haute fluence, une fois le PDMS « durci » par les flux de protons, les radicaux ne peuvent plus se recombinaisonner et on observe alors de manière prédominante les ruptures de la chaîne principale et des groupements latéraux.

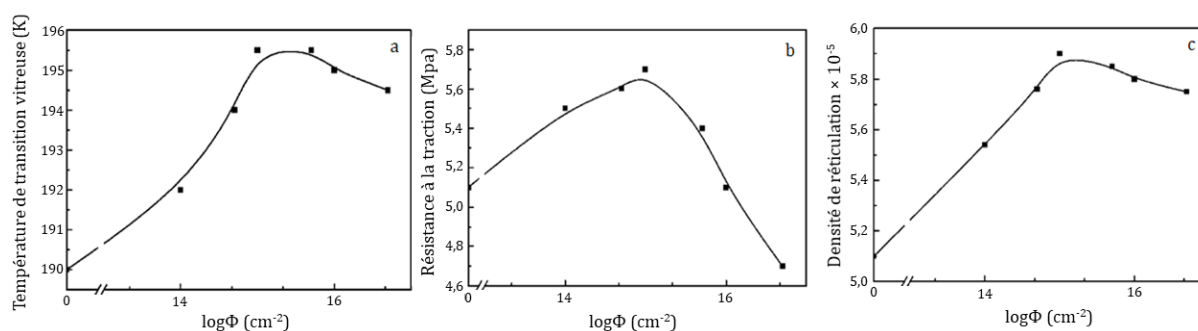


Figure I-6 : Évolution des propriétés mécaniques de PDMS irradiés par des protons de 200 keV en fonction de la fluence : a) température de transition vitreuse, b) résistance à la traction, c) densité de réticulation [81].

Des analyses des produits de dégradation gazeux lors de l'irradiation par spectroscopie de masse ont montré la formation de dihydrogène, de méthane et de diméthysilanone, pour laquelle les auteurs ont proposé un mécanisme de formation faisant appel à un radical cation dont l'existence n'est pas démontrée. D'autres auteurs proposent un mécanisme pour la formation de diméthysilanone pour des PDMS soumis à la pyrolyse [82], [83], que ce soit directement à partir de la chaîne principale ou à partir d'oligomères cycliques comme le D3 (Schéma I-20). Szilasi *et al.* ont relié l'augmentation de la dureté

du PDMS à la formation d'oxyde de silice SiO_x en surface [84], comme précédemment démontré par Huszank *et al.* sur des PDMS irradiés par des ions $^4\text{He}^+$ [85].

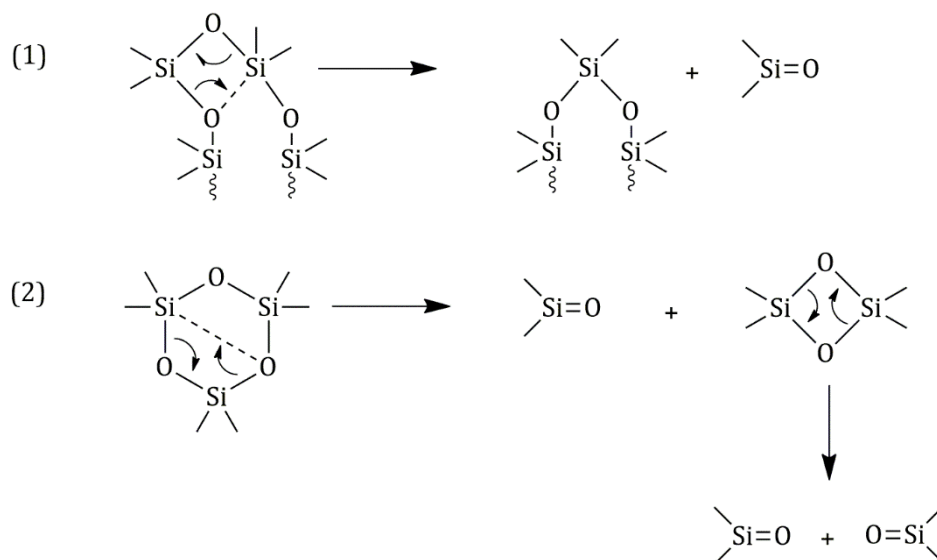


Schéma I-20 : Mécanismes probables de formation de diméthylsilanone : (1) à partir de la chaîne principale, (2) à partir d'oligomères cycliques via la formation de tétraméthylcyclodisiloxane.

L'évolution du taux de fissuration avec la fluence des protons a été confirmée par Di *et al.* [86] lors de l'irradiation de PDMS, soit renforcés par des résines silicones MQ, soit contenant des nanoparticules de dioxyde de titane. La même année, l'équipe de Zhang est parvenue aux mêmes conclusions [81]. Di *et al.* ont aussi montré une dégradation à deux régimes bien qu'elle soit moins prononcée que pour Zhang.

La mécanistique est la grande oubliée des études de PDMS soumis à des irradiation proton et seuls quelques papiers la mentionnent. Huszank *et al.* se sont intéressés aux dégradations de PDMS sous flux de protons, d'une part à énergie constante en faisant varier la fluence, et d'autre part à fluence constante en faisant varier l'énergie des protons incidents [87]. Ils ont globalement observé la perte de radicaux méthyle et $\text{H}\cdot$ ainsi que les abstractions de protons associées à l'apparition desdits radicaux tels qu'observé lors d'irradiations avec d'autres particules (cf. parties précédentes). Les irradiations mènent aux formations d'un PDMS réticulé par des ponts méthylène et éthylène ainsi qu'à un

produit inorganique de type oxyde de silicium (noté SiO_x) du fait de la perte progressive des fonctions méthyle. Cette dernière est telle qu'à une fluence de $9,35 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$, moins de 8 % des fonctions méthyle initialement présentes le sont encore.

Ainsi tous les auteurs s'accordent à dire que la perte de petites molécules gazeuses telles que H_2 , CH_4 ou $\text{C}_2\text{H}_6\text{SiO}$ en concomitance avec la formation de dérivés de la silice SiO_x , entraîne une fissuration ainsi qu'un jaunissement des résines silicones. Ces mécanismes doivent être pondérés par l'énergie des protons incidents —qui détermine en grande partie la profondeur à laquelle l'essentiel de l'énergie apportée est déposée— ainsi que leur fluence qui joue un rôle sur le type de dégradation observées.

5. Protection des PDMS soumis à l'environnement spatial

Il a été mentionné dans la deuxième partie de ce chapitre bibliographique que les PDMS sont utilisés en grande quantité dans la conception de revêtements de contrôle thermique ainsi que dans la fabrication d'adhésifs transparents embarqués sur des engins spatiaux. Les propriétés mécaniques et thermiques des polysiloxanes pourraient permettre à ces derniers d'être utilisés dans une plus large mesure dans la conception de revêtements de protection de matériaux souples, tels que des panneaux solaires flexibles [88]–[90]. Cependant, sans protection supplémentaire, ces matériaux seraient trop vite dégradés par l'environnement spatial et ne pourraient mener leur mission à bien pendant l'ensemble de la durée de vie du système.

C'est pourquoi des études ont été menées afin d'augmenter la résistance des PDMS face aux agressions de l'environnement spatial que représentent l'oxygène atomique (ATOX, uniquement présent en LEO), les UV, les électrons ainsi que les protons.

Jusqu'à présent, la littérature sur la protection des PDMS face aux agressions de l'environnement spatial se concentre davantage sur les perturbateurs que l'on peut rencontrer en LEO, à savoir l'oxygène atomique et les UV. À notre connaissance, les articles traitant de la protection des PDMS aux dégradations induites par des particules se font plus rares.

5.1. Protection des PDMS face à l'oxygène atomique

L'oxygène atomique, ou ATOX, est le constituant majeur de l'environnement spatial jusqu'à environ 1000 km d'altitude. Il est le fruit de la photodissociation de l'oxygène moléculaire par des UV courts de longueurs d'onde inférieures à 243 nm [91]. L'ATOX est extrêmement réactif et cause une oxydation très importante des matériaux lui étant sensibles. La plupart des études réalisées à ce sujet concernent des polyimides (en particulier le Kapton®) [92], [93], matériaux largement utilisés dans la conception des satellites du fait de leurs excellentes propriétés thermiques et de leur bonne résistance aux radiations. Lorsque ces derniers sont mis en contact d'oxygène atomique, une perte de masse associée au dégazage de petites molécules telles que H₂, CO, CO₂ ainsi que des alcools est détectée.

Il a été démontré que l'exposition de PDMS à un environnement oxydatif fort tel que l'environnement LEO, où se combinent les actions de l'ATOX et des UV, conduit à la formation d'une couche de silice SiO₂ à la surface des matériaux, entraînant fissures et perte des propriétés thermo-optiques [94]–[96]. Dans le but de protéger les PDMS à l'ATOX, la solution la plus étudiée revient à fabriquer des nanocomposites par l'inclusion covalente de silsesquioxanes poly-octaédriques (POSS), qui sont des composés organosiliciés se présentant sous la forme de cages (Schéma I-21). Ces composés apportent une phase plus inorganique (présence de motifs T) et permettent l'obtention de matériaux, alors appelés hybrides de Classe-II, aux propriétés dues à la synergie entre les deux phases.

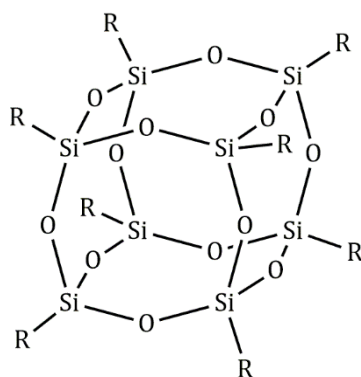


Schéma I-21 : Formule générale d'un silsesquioxane polyoctaédrique. *R* peut être de différentes natures : un atome d'hydrogène, un groupement alkyle, vinyloxy, ou encore alcoolate.

Ainsi les auteurs ayant réalisés des tests d'érosion à l'ATOX sur des PDMS contenant des POSS ont constaté leur effet protecteur : Duo *et al.* ont montré la disparition des fissures et la formation d'une couche continue lisse de silice à la surface du matériau, démontrée par XPS, permettant de réduire la perte de volume d'une couche sous-jacente de polyimide de près de deux ordres de grandeur (de $3,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{atome}^{-1}$ à $1,7 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^3 \cdot \text{atome}^{-1}$) [97], [98]. Gonzales et Phillips ont eux aussi étudiés des matériaux similaires et ont montré qu'en premier lieu, ce sont les parties organiques des POSS qui sont dégradées, menant à la réduction de la composition en carbone des revêtements, formant une couche de silice observée par XPS [99]. Ils ont également montré qu'une fois la couche de silice formée, aucune dégradation supplémentaire du matériau n'est observée malgré l'augmentation de la fluence en ATOX, démontrant l'effet passivant d'une telle couche. Des résultats similaires ont été obtenus par l'équipe de Lichtenhan, qui a envoyé ses matériaux en LEO avec la navette Atlantis lors de la mission STS-46 [100]. Schwam *et al.* ont exposé des silicones contenant des carboranes à l'ATOX et ont cette fois-ci démontré la formation de borosilicate à la surface des matériaux [101]. Ce polymère (Schéma I-22) montre une résistance supérieure à l'ATOX : il ne fissure pas. Ceci est dû au fait que malgré sa densification lors de sa transformation en verre borosilicate, il est capable d'incorporer de l'oxygène dans le motif carborane, augmentant sa masse en contrebalançant la densification. Enfin, toutes les autres études sur le sujet ont montré les performances accrues des revêtements comprenant des liaisons siloxane en comparaison avec les polymères organiques, s'accordant à dire que ce phénomène est dû à l'énergie de liaison

très importante de la liaison Si-O par rapport aux autres liaisons chimiques à base de carbone. Ceci a été confirmé par Duo *et al.* lors de la fabrication de matériaux hybrides PDMS/silice comme surcouche protectrice de Kapton® [102].

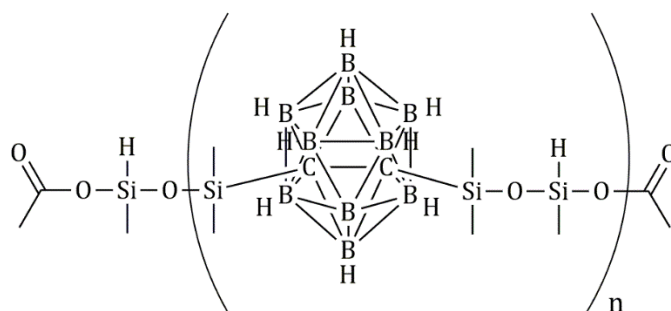


Schéma I-22 : Formule générale d'un poly(hydrocarboranesilane) utilisé par Schwam *et al.* comme revêtement résistant à l'ATOX.

5.2. Protection des PDMS aux UV

Les PDMS étant d'habitude reconnus comme résistants aux UV (ceux que l'on retrouve à la surface de la Terre), peu d'études se sont concentrées sur leur stabilisation à de telles rayonnements. Les méthodes classiques de protection des polymères aux UV se classent principalement en deux catégories. La première consiste en l'ajout de composés anti-UV tels que des absorbeurs d'UV ou des stabilisateurs tels que les HALS (hindered amine light stabilizers) et la seconde à la réalisation de surcouches ou à l'intégration de particules inorganiques. La première catégorie a été testée sur des PDMS soumis aux UV que l'on retrouve en environnement spatial par Planes *et al.* mais n'a montré au mieux qu'un faible impact sur la stabilisation des propriétés thermo-optiques des matériaux [103]. En revanche, en changeant le catalyseur classiquement employé pour la réaction d'hydrosilylation (catalyseur de Karstedt) pour d'autres, soit à base de platine, soit à base de rhodium (Schéma I-23), les mêmes auteurs ont montré une amélioration notable de la transmittance des matériaux après irradiation UV [104]. Celle-ci est due au fait que les catalyseurs testés, contrairement au catalyseur de Karstedt, ne forment pas d'espèces colloïdales aussi volumineuses dans le matériau, réduisant ainsi l'absorption des UV et donc la dégradation consécutive des résines.

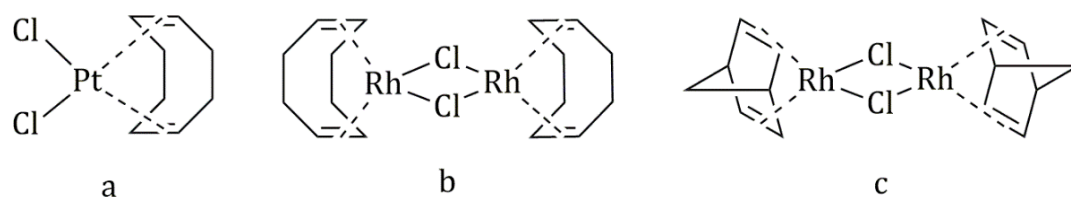


Schéma I-23 : Catalyseurs employés par Planes et al. en remplacement du catalyseur de Karstedt : a) dichloro (1,5-cyclooctadiène) platine (II), b) dimère chloro (1,5-cyclooctadiène) rhodium (I), c) dimère chloronorbornadiène rhodium (I).

Dans un autre article paru en 2016, Planes et Brand sont parvenus à améliorer les stabilités thermique et optique de résines PDMS par l'ajout de nanocristaux de cellulose chlorés ou fluorés, ces composés halogénés étant propices au piégeage des radicaux formés lors de l'irradiation aux UV [105].

La seconde approche de protection n'a été que rarement étudiée sur des PDMS. Ces derniers étant plutôt résistants aux UV comparés aux autres polymères organiques, ce sont eux qui sont d'ordinaire utilisés pour protéger des matériaux. L'addition de nanoparticules d'oxydes de métaux connus pour leur effet protecteur en regard des UV apporte de bons résultats. Fonseca de Lima *et al.* ont démontré le potentiel de films d'oxydes de zinc (ZnO) et de cérium (CeO) comme filtres UV pour la protection de panneaux solaires [106]. Ces derniers restent hautement transparents dans le visible, avec des transmittances supérieures à 95 % pour des épaisseurs de films jusqu'à 267 nm tout en absorbant très fortement les UV dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 380 nm. Ce sont d'ailleurs ces particules qui sont utilisées dans les protections en verre borosilicate de panneaux solaires de satellites (coverglass) [107]. Les oxydes de cérium ont été utilisés par Smeenk qui cherchait à fabriquer des substituts flexibles aux coverglass [89]. Il a synthétisé des polysiloxanes par voie sol-gel en utilisant des précurseurs du type methytriméthoxysilane (MTMS) et divers comonomères : diméthyl diméthoxysilane (DMDMS), triméthoxyorthosilicate (TMOS) ou encore phényltriméthoxysilane (PhTMS) (Schéma I-24). Malheureusement, aucune des formulations étudiées n'a permis de conserver une transmittance suffisante pour être utilisée telle quelle, qu'elle contienne ou non du cérium.

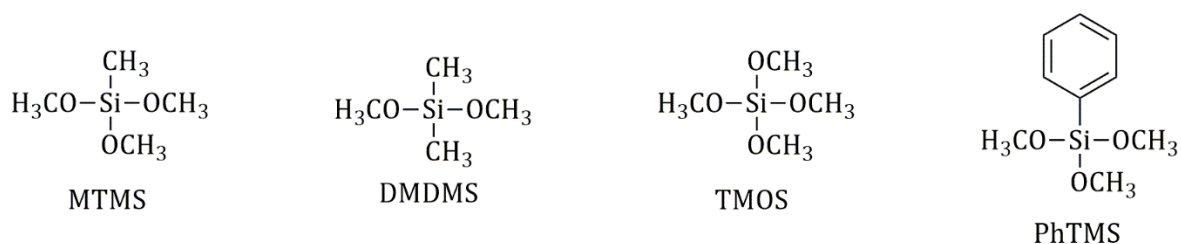


Schéma I-24 : Précurseurs dans la synthèse de PDMS résistants aux UV [89].

Ainsi jusqu'à présent, aucune solution satisfaisante n'a été trouvée pour améliorer significativement la résistance des polysiloxanes aux irradiations UV tout en préservant leurs transparence et flexibilité d'origine.

5.3. Protections des PDMS aux électrons et protons

L'inclusion de nanoparticules de silice SiO_2 dans des PDMS pour améliorer leur résistance aux électrons a été étudiée par Stevenson *et al.* [108]. Les auteurs ont réalisé des composites de PDMS contenant jusqu'à 30 % en masse de nanoparticules d'environ 10 nm de diamètre. Au-delà des effets de renforcement observés lors du rajout de nanoparticules dans une matrice polymère avant irradiation (augmentation du module d'élasticité, et globalement des propriétés mécaniques du matériau), les auteurs ont observé une hausse du taux apparent de réticulation. Elle serait due à la création d'interface supplémentaires entre les nanoparticules de silice et le PDMS. Des analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont démontré que du fait du taux de réticulation augmenté, les processus de cristallisation étaient réduits tandis que les caractéristiques liées à la partie amorphe (typiquement T_g) étaient exacerbées. Mikhailov *et al.* ont aussi inclus des nanoparticules de silice dans des vernis siliconés, à hauteur de 1 % massique, montrant l'impact stabilisateur de telles particules [109] se traduisant par une amélioration de l'absorptivité solaire de près de 30 % due à la réduction de la quantité d'espèces radicalaires absorbant des photons dans la région UV-Vis.

L'équipe de Bistričić a été prolifique concernant la stabilisation de PDMS soumis aux irradiations proton. Ils ont étudié l'impact de dispersions de nanoparticules de ZnO , de

nanodiamants ainsi que nanotubes de carbone mono-feuillets dans du PDMS avant de les irradier avec des protons de 2 MeV [110]. Dans tous les cas, les dégradations habituellement observées sur des PDMS vierges l'ont également été mais le seuil de fluence en protons à partir duquel ces dégradations ont été observées était jusqu'à cent fois supérieur. Les matériaux contenant des nanoparticules de ZnO sont ceux qui ont permis d'obtenir les meilleurs résultats [111]. Les auteurs ont estimé que ces nanoparticules pouvaient absorber puis dissiper une partie de l'énergie apportée par les protons. De plus, ces particules peuvent neutraliser les radicaux formés lors de l'irradiation par transfert d'électrons. Enfin ces particules peuvent aussi accepter des radicaux hydrogène à leur surface, limitant les dégradations qui en découlent habituellement. Les matériaux contenant des nanodiamants ont eux aussi permis de limiter les dégradations causées par les protons [112]. À l'instar des nanoparticules d'oxyde de zinc, ils peuvent neutraliser des radicaux ainsi qu'accepter des radicaux hydrogène à leur surface. La capacité calorifique accrue de ces nanoparticules pourrait aussi permettre l'absorption et la dissipation de l'énergie apportée par les protons. Enfin, les matériaux contenant des nanotubes de carbone mono-feuillets ont, à basse fluence (de 10^{13} à 10^{14} p⁺.cm⁻²), un effet stabilisateur du même ordre que celui apporté par le ZnO ou les nanodiamants mais se sont montrés moins efficace dès lors que la fluence en proton est augmentée [110], [113], [114]. Ces études, menées en ne dispersant qu'environ 1 % massique de nanoparticules ont démontré l'intérêt que peuvent représenter de telles charges dans la stabilisation de PDMS soumis à un environnement radiatif même si cette stabilisation reste limitée. En effet, charger davantage la matrice de nanoparticules peut entraîner une perte contre-productive des propriétés originales du PDMS.

D'autres travaux [86] ont comparé les effets protecteurs du renforcement de résines silicones avec des motifs Q (SiO₄) ou des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂). Les dégradations habituelles ainsi que les deux régimes déjà rencontrés par d'autres équipes ont été observés. Cependant les auteurs ont montré une meilleure stabilisation des résines contenant des nanoparticules par rapport à celles contenant des renforts MQ, démontrée par analyses de spectroscopie infrarouge et XPS. Les motifs « organiques » – Si(Me)₂-O- sont moins dégradés dans les matériaux contenant des nanoparticules de TiO₂, certainement pour les mêmes raisons que celles évoquées dans les travaux de Bistričić, bien que ce sujet ne soit pas décrit dans l'étude.

Une partie des solutions apportées par la littérature concernant la résistance de matériaux aux irradiations particulaires propose des solutions de surcouches. Shimazaki *et al.* ont étudié des revêtements d'oxydes de silice et d'aluminium SiO_2 et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ pour augmenter les propriétés thermo-optiques de cellules solaires flexibles [115]. Bien que leur étude ait pour but l'élaboration de matériaux soumis à l'environnement spatial, et que ces protections ont de bonnes propriétés au sol, il n'est jamais fait mention de la flexibilité des surcouches synthétisées ni de leur résistance à une quelconque irradiation. Il serait intéressant de réaliser des tests mécaniques pour démontrer la flexibilité de ces matériaux ainsi que des tests d'irradiation pour montrer leur robustesse face à de telles agressions.

Ainsi, quoique le sujet de la protection des silicones soit d'importance dans le milieu spatial, assez peu d'études concluantes existent à ce jour. Les meilleurs résultats restent, pour le moment, obtenus par l'ajout de charges inorganiques, le plus souvent sous forme de nanoparticules d'oxyde de métaux, dans la matrice silicone.

Durant les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, deux voies de protection ont été élaborées et étudiées. D'une part la stabilisation par l'inclusion d'un cristal colloïdal de silice en surface des résines irradiées et d'autre part la synthèse d'un élastomère présentant deux réseaux de réticulation distincts : un permanent par hydrosilylation et un second réversible par réaction de Diels-Alder – rétro Diels-Alder. La suite de ce chapitre bibliographique s'intéresse donc aux nanoparticules de silice, de leur élaboration jusqu'à leur fonctionnalisation et auto-assemblage en cristal colloïdal puis aux matériaux polymères auto-cicatrisants en se focalisant sur ceux aux propriétés auto-cicatrisantes intrinsèques et plus particulièrement basés sur des réactions réversibles.

6.Silice colloïdale

La littérature s'est d'ores et déjà intéressée à l'utilisation de nanoparticules de silice pour stabiliser des résines silicones soumises à un environnement radiatif comme nous avons pu le voir lors de la partie précédente. En effet, ces dernières étant composées de silicium et d'oxygène, leur compatibilité avec les résines silicones ne fait pas de doute. De plus, de par leur caractère inorganique, elles ont montré leur résistance accrue à l'environnement

radiatif, spécifiquement particulière. Cette partie leur est dédiée, de leur synthèse à leur fonctionnalisation, vers leur auto-assemblage.

6.1. Introduction sur la silice

La silice, composé inorganique de formule brute SiO_2 , est le composé le plus abondant de la croûte terrestre, représentant près de 59 % de sa masse et le constituant principal de 95 % des roches connues [116]. À l'état naturel, on dénombre habituellement 9 formes cristallines de la silice parmi lesquelles les plus représentées sont le quartz, la cristobalite, ou encore la tridymite (Figure I-7). Industriellement parlant, la silice occupe une large place dans les matériaux les plus utilisés de par son abondance et la facilité avec laquelle elle peut être obtenue.

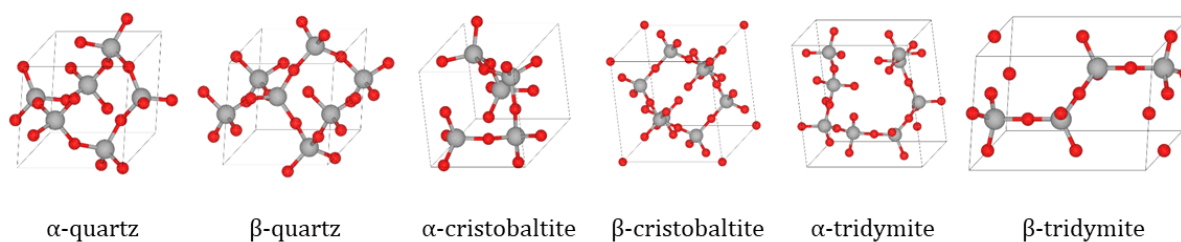


Figure I-7 : Quelques polymorphes cristallins de la silice. En gris les atomes de silicium, en rouge ceux d'oxygène.

Dans la suite de ce chapitre on considèrera en particulier ce que l'on nomme silice colloïdale, à savoir de la silice amorphe, la plupart du temps sphérique et de diamètre compris entre 1 nm et 1 μm [117].

6.2. Synthèse de silice

Hyde *et al.* ont présenté, dans un article de revue sur le sujet, les différentes voies d'obtention de silice colloïdale [118] (Figure I-8). On peut voir qu'il existe une multitude de façon d'en obtenir mais nous n'en considèrerons qu'une : la synthèse par voie sol-gel,

et plus particulièrement le procédé Stöber, sous-classe de voie sol-gel, qui a été utilisé dans ce travail de thèse.

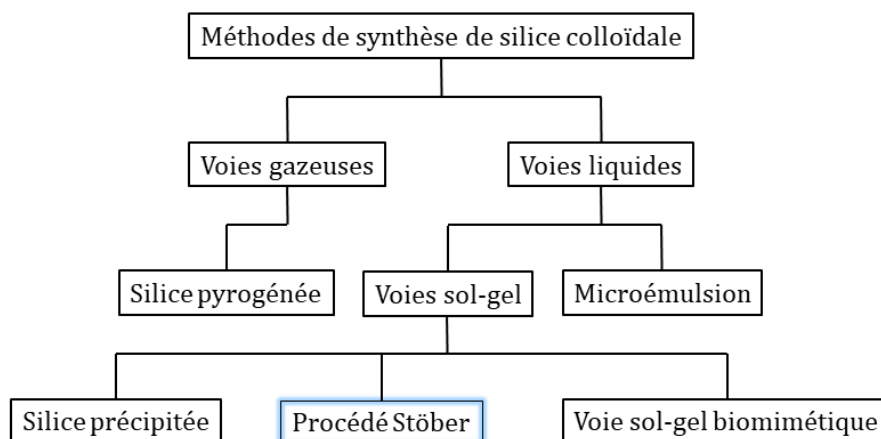


Figure I-8 : Différentes voies d'obtention de silice colloïdale [118].

En effet, le procédé sol-gel présente l'énorme avantage d'être un procédé faisant appel à ce que l'on appelle de la chimie douce, c'est-à-dire que la synthèse d'objets en silice se fait à température ambiante, à pression atmosphérique et en utilisant des solvants peu voire non-toxiques. Le procédé Stöber quant à lui permet l'obtention de nanoparticules sphériques et suffisamment monodisperses. Nous nous efforcerons tout de même de présenter le procédé sol-gel de manière générale avant de nous étendre sur la méthode Stöber et ses dérivés.

6.2.1. La voie sol-gel

La voie sol-gel permet, à partir de précurseurs moléculaires, l'obtention de polymères inorganiques ou hybrides organique-inorganique par la succession de deux réactions élémentaires que sont l'hydrolyse et la condensation. Son histoire remonte à l'année 1845 lorsque Ebelmen, professeur à l'école des mines, remarqua que l'éther silicique se transformait progressivement en silice sous l'effet d'une atmosphère humide [119]. Bien que découverte avec des précurseurs siliciés, la voie sol-gel peut s'appliquer à de nombreux métaux. La plupart du temps, le précurseur est un alcoolate de métal de

formule générale $M(OR)_n$ où comme son nom l'indique M est un métal (ou un semi-conducteur dans le cas du silicium) et OR un alcoolate. Il faut noter qu'il est tout à fait possible de partir d'un précurseur purement inorganique du type MX_n où X est cette fois-ci typiquement un anion chlorure ou nitrate. Dans le cas où le précurseur est un alcoolate de silicium, l'hydrolyse procède comme indiqué ci-dessous (Schéma I-25).

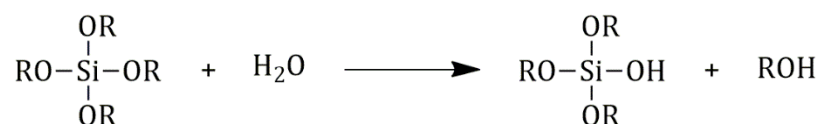


Schéma I-25 : Hydrolyse d'un tétraalcoolate de silicium.

L'hydrolyse d'un orthosilicate de tétraalkyle de formule brute $\text{Si}(OR)_4$ conduit à la formation d'espèces hydroxylées du type $\text{Si}(OR)_{4-n}\text{OH}_n$, voire d'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ si l'hydrolyse est totale, et des alcools correspondants ROH. Suite à cette réaction d'hydrolyse, deux fonctions hydroxyle ou une fonction hydroxyle et un alcoolate ont la possibilité de se condenser pour former une liaison M-O-M (que l'on nomme siloxane comme pour les polymères dans le cas où M est un atome de silicium) par perte d'une molécule d'eau ou d'alcool (Schéma I-26).

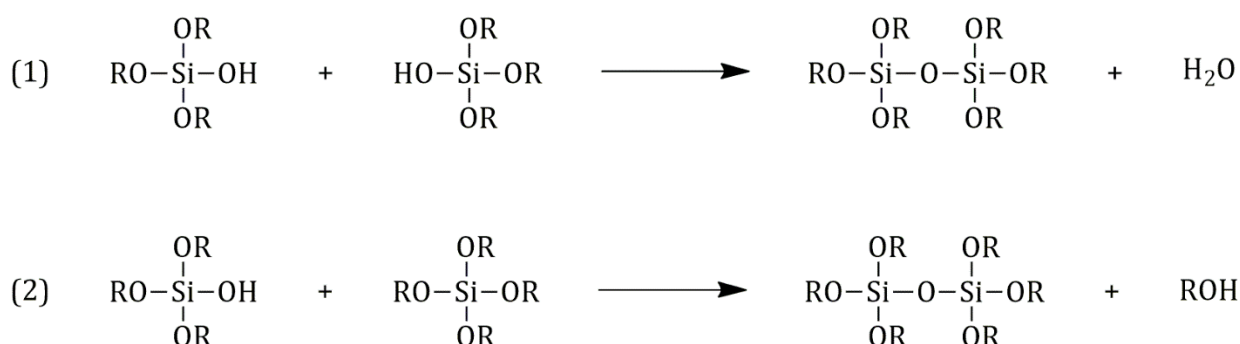


Schéma I-26 : Réaction de condensation entre (1) deux fonctions hydroxyle, (2) une fonction hydroxyle et une fonction alcoolate.

Comparé aux autres métaux de transition, le silicium est davantage électronégatif [120] (Tableau I-5). En effet, la charge partielle portée par l'atome de silicium dans l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comparée à celles des autres métaux est jusqu'à deux fois plus faible. L'attaque nucléophile de l'eau est donc plus difficile sur le silicium que sur les métaux : son contrôle est donc plus aisé. De plus, le nombre de coordination du silicium étant égal à son nombre d'oxydation, il ne lui est donc pas possible d'élargir sa sphère de coordination. Ces facteurs font que les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation des orthosilicates de tétraalkyles sont globalement beaucoup plus faibles que pour leurs homologues dérivés d'autres métaux de transition.

Tableau I-5 : Charge partielle sur le métal de divers éthanolates de métaux [120].

Composé	Zr(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₅	Ta(OEt) ₅	VO(OEt) ₃	W(OEt) ₆	Si(OEt) ₄
$\delta(M)$	+0,65	+0,63	+0,53	+0,49	+0,46	+0,43	+0,32

Au début de la synthèse, seuls des oligomères de silice sont formés, et la taille des objets correspondants est inférieure à la dizaine de nanomètres. Ces objets sont en solution dans le milieu de synthèse et cet ensemble est appelé un sol. Au fur et à mesure de l'hydrolyse et de la condensation des précurseurs, l'acide silicique polymérise pour donner naissance à des particules isolées au début [119]. Le pH joue alors un rôle primordial sur la morphologie des objets obtenus comme on peut le voir sur la Figure I-9.

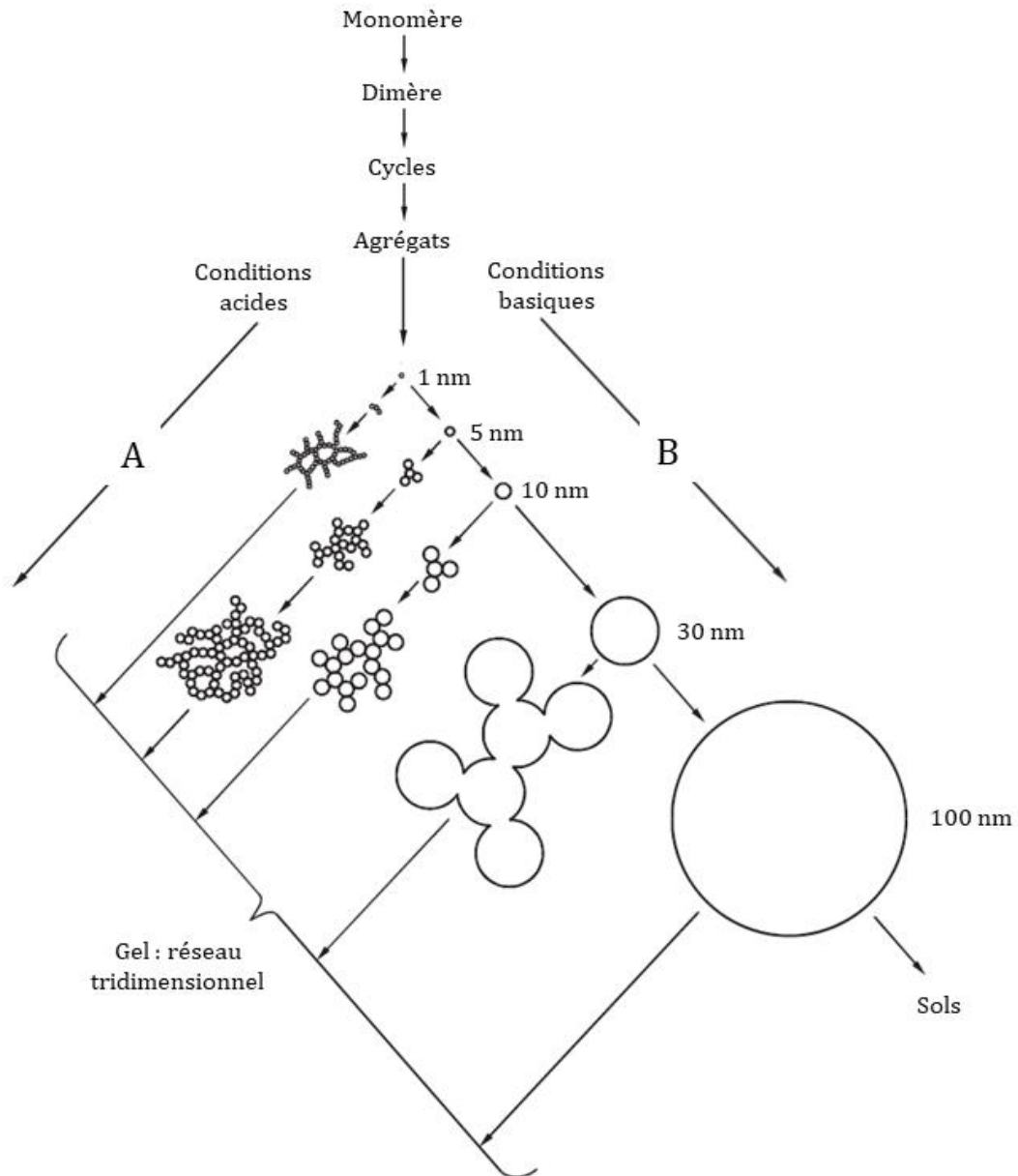


Figure I-9 : Synthèse de silice en fonction des conditions de pH [119].

6.2.1.1. Catalyse acide

Pour des $\text{pH} < 5$, l'hydrolyse est favorisée et la condensation est l'étape limitante. Ainsi, une grande quantité de monomères et d'oligomères avec des groupements silanol réactifs sont formés. Ces particules ne présentent que peu voire pas de charge de surface tant que le pH n'est pas inférieur au point de zéro charge des particules de silice (autour de $\text{pH} = 2$). Elles croissent jusqu'à une taille critique pour laquelle il leur devient possible de se

condenser entre elles, ce qui entraîne leur agrégation d'abord en chaînes puis en réseau tridimensionnel résultant en un gel polymère. L'augmentation brutale de la viscosité du sol traduit alors l'arrivée au point de gel. Les réactions chimiques menant à la formation du gel ne s'arrêtent pas pour autant au moment de sa formation, et des réarrangements du gel entraînent sa maturation. D'une part il existe toujours dans la phase liquide des oligomères voire des monomères capables de se condenser sur le gel déjà formé, causant des changements de structures et de propriétés du gel. D'autre part, le gel initialement formé étant flexible, des groupements Si-OH ou Si-OR voisins peuvent toujours se rapprocher physiquement et subir des réactions de condensation supplémentaires, entraînant de fait la densification du réseau et l'expulsion de la phase liquide contenue dans les pores. La contraction du gel, nommée synérèse, se poursuit alors tant qu'elle est autorisée par la flexibilité du gel, la force motrice de ce phénomène étant la réduction des interfaces solide-liquide. La maturation du gel se poursuit par la dissolution de matière dans des zones non favorisées thermodynamiquement, en particulier sur les petites particules au rayon de courbure faible, qui se condense ensuite dans des zones telles que les ponts entre particules ou les petits pores. Globalement, la courbure du gel diminue concomitamment avec la disparition des petites particules et le remplissage des pores [121].

Bien que les travaux de thèse présentés ici aient particulièrement cherché à obtenir des nanoparticules distinctes (des sols) et non des gels, il est intéressant de savoir qu'en fonction des procédés de séchage utilisés pour ôter le milieu réactionnel dans lequel le gel est gonflé il est possible d'obtenir des matériaux très différents et aux propriétés variées.

Il est possible par exemple d'extruder directement le gel mouillé pour fabriquer des fibres [122], ou de déposer le gel sur un substrat solide par divers procédés pour obtenir des revêtements [123], [124]. Si on laisse le solvant s'évaporer de façon lente et contrôlée, le gel va se compacter sous l'action des forces capillaires, et un matériau poreux ($500-700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est obtenu que l'on nomme xérogel (de *xērós*, sec) [125], [126]. En revanche, si le gel est séché en conditions supercritiques, on peut conserver la structure initiale du gel gonflé et obtenir des matériaux à très hautes surfaces spécifiques ($1200-1400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) nommés aérogels qui sont d'excellents isolants thermique et électrique [127], [128]. Dans un contexte plus proche de ces travaux de thèse, de tels matériaux ont été utilisés pour réaliser une partie de l'isolation thermique des rovers martiens *Spirit* et *Opportunity*

[129]. De très nombreuses autres applications des gels de silice existent mais ne sauront trouver leur place dans ce chapitre. En effet, comme rappelé plus haut, les travaux de recherches rapportés dans cette thèse se sont appliqués à synthétiser des nanoparticules de silice à l'état de sol, nanoparticules obtenues par un procédé sol-gel catalysé en milieu basique.

6.2.1.2. Catalyse basique

En catalyse basique ($\text{pH} > 7$), l'hydrolyse mène à la formation d'espèces déprotonnées et la condensation des espèces se retrouve favorisée. Lors de la croissance des particules, ces dernières se retrouvent chargées négativement à leur surface due à la présence de fonctions $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$. La suspension de particules est alors stabilisée par voie électrostatique. On assiste alors à la production de nanoparticules de silice globalement sphériques qui ne coalescent pas. Des exemples d'applications de silice colloïdale seront développés dans les paragraphes suivants.

6.2.2. Synthèse de nanoparticules de silice : la méthode Stöber et ses dérivés

De nombreuses méthodes de synthèse de nanoparticules de silice sphériques existent, incluant la synthèse de silice précipitée [130], [131], la microémulsion [132], [133], la synthèse biomimétique [134], [135] ou encore la méthode Stöber. Nous nous concentrerons ici sur cette dernière, dont une méthode dérivée a été retenue dans cette étude.

A la suite des travaux menés par Kolbe durant sa thèse de doctorat [136], Stöber, Fink et Bohn ont publié un article en 1968 décrivant une méthode permettant d'obtenir des particules sphériques et monodisperses de silice [137]. Cette méthode, bientôt connue sous le nom de procédé Stöber consiste en l'hydrolyse suivie de la condensation d'orthosilicates de tétraalkyle en milieu alcoolique catalysées par de l'ammoniaque, c'est-à-dire une solution aqueuse d'ammoniac. Dans cet article, Stöber *et al.* ont démontré l'obtention de silice sphérique possédant des diamètres moyens allant de 50 nm à 2 μm et relativement monodisperses (Figure I-10). Typiquement, un orthosilicate de

tétraalkyle est ajouté sous agitation à un milieu constitué d'alcool et d'ammoniaque. Après quelques minutes au cours desquelles la réaction d'hydrolyse du tétraester est invisible, le mélange devient turbide avec la formation des premières particules au bout d'une à dix minutes. Au fur et à mesure de la réaction le milieu devient de plus en plus opaque et blanc.

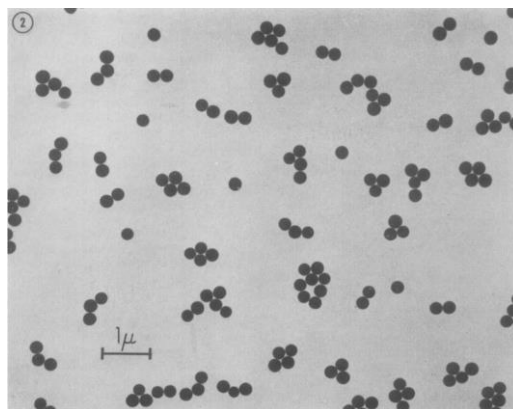


Figure I-10 : Cliché de microscopie électronique en transmission (TEM) de particules de silice colloïdales obtenues par Stöber et al. [137].

Les auteurs ont réalisé une étude systématique de l'impact des longueurs des chaînes carbonées de l'alcool utilisé dans le milieu et de l'orthosilicate de tétraalkyle sur la vitesse de la réaction et sur la taille des particules obtenues. Différents alcools aliphatiques ont été testés : méthanol, éthanol, *n*-propanol, *n*-butanol et *n*-pentanol. Plus l'alcool est long, plus la réaction est lente. De même, plus l'alcool est long, plus les particules obtenues sont petites. Il faut noter cependant que les alcools les plus courts entraînent un élargissement de la distribution en taille des particules. Les mêmes tendances ont été observées en ce qui concerne la taille de la chaîne alkyle des précurseurs : la vitesse de réaction est plus importante et la taille des particules plus petite lorsque le précurseur utilisé est un orthosilicate de tétraméthyle. *A contrario*, la réaction est plus lente et les particules micrométriques lorsqu'est utilisé un orthosilicate de tétrapentyle.

Depuis les travaux de Stöber, considérés maintenant comme une référence, de nombreuses études ont été menées afin de comprendre au mieux le rôle des différents paramètres que sont les concentrations, la température, le pH et surtout pouvoir élaborer

un modèle rendant compte de la façon dont croissent les particules [138], [139]. La tâche est ardue, puisqu'en 1992, soit déjà 24 ans après les travaux pionniers de Stöber, Fink et Bohn, van Blaaderen *et al.* mentionnèrent :

« Un accord sur les phénomènes responsables de la formation et la croissance des particules, leur dispersité finale, leur taille et leur morphologie n'a pas encore été trouvé » [140].

Globalement, deux modèles ont émergé et sont en compétition, bien qu'un troisième à mi-chemin existe [118]: il s'agit des modèles dit *primo* d'addition du monomère, ou particules-monomère, et *secondo* d'agrégation, ou particule-cluster, résumés Figure I-11.

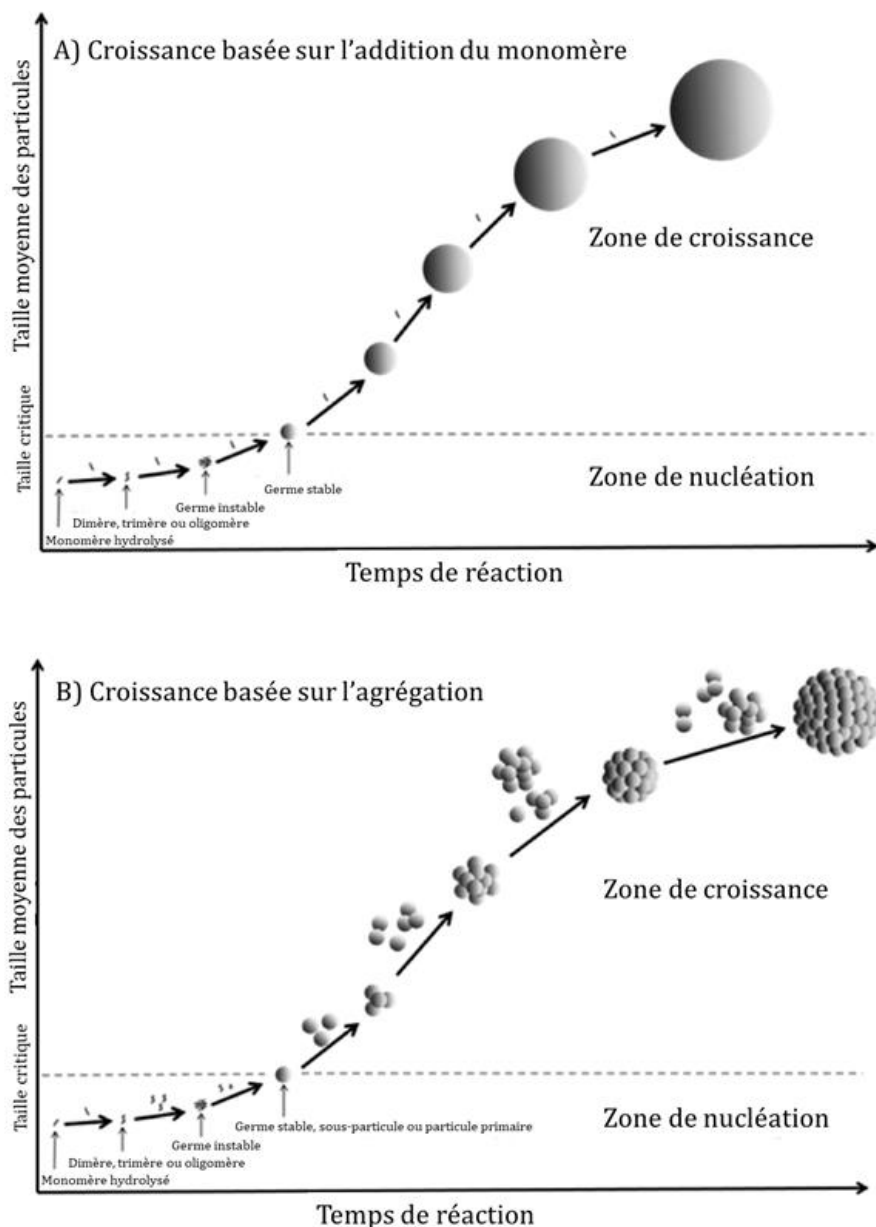


Figure I-11 : Modèles de formation et de croissance de particules colloïdales élaborées par voie sol-gel [118] : a) modèle d'addition du monomère, b) modèle particule-cluster.

Nombreux sont les auteurs à avoir contribué à ces modèles, chacun rendant compte plus ou moins bien de la réalité en fonction de l'angle de vue de l'expérimentateur : certains prédisent avec succès la taille finale des particules, d'autres la dispersité des nanoparticules obtenues. Il semble qu'il existe encore de nombreux débats dans la communauté scientifique autour des mécanismes menant à la formation des nanoparticules [141], [142]. En effet, l'influence des paramètres expérimentaux est telle

qu'il est difficile de modéliser de manière complète et quantitative l'ensemble des phénomènes ayant lieu lors de la synthèse de nanoparticules.

Malgré les interrogations qui subsistent, de nombreuses « recettes » de nanoparticules ont vu le jour depuis les travaux de Stöber, qui permettent, en ajustant les quantités des différents réactifs et solvants, l'obtention de nanoparticules de taille, de morphologie, et de dispersité contrôlées. La plupart des synthèses de type Stöber font la part belle aux systèmes éthanol-ammoniaque-TEOS car ces composés sont facilement accessibles, peu toxiques et peuvent être purifiés facilement.

Il existe d'une part les synthèses « one-pot », comme dans les travaux de Stöber [137] par exemple, dans lesquelles sont ajoutés l'éthanol, l'ammoniaque et le TEOS sous agitation vigoureuse en ballon fermé, et qui donnent des résultats satisfaisant en termes de contrôle de la taille mais dont la dispersité finale des particules peut laisser à désirer. En effet, rare sont les synthèses grâce auxquelles on peut obtenir des nanoparticules suffisamment monodisperses pour pouvoir les assembler en un cristal colloïdal, qui est l'objet de cette étude. D'autres auteurs ont mis au point des techniques où l'ajout de TEOS se fait de manière continue. On peut citer le cas du procédé Kang, dans lequel une solution alcoolique de TEOS est ajoutée continuellement au milieu Stöber [143].

Cependant, toutes ces méthodes présentent l'inconvénient de ne pas prédire de manière satisfaisante et reproductible la taille finale des particules obtenues.

Hartlen *et al.* ont publié en 2008 un article dans lequel ils rapportent la synthèse de nanoparticules de silice hautement monodisperses par recroissance de nanoparticules plus petites [144], obtenues par un procédé développé par Yokoi *et al.* [145]. Ces derniers ont synthétisé des nanoparticules de silice monodisperses, possédant des diamètres compris entre 12 et 23 nm par un procédé proche du procédé Stöber, dans lequel l'ammoniaque est remplacée par un acide aminé légèrement basique : la L-lysine (Schéma I-27). Leur approche combine l'utilisation du caractère basique de la L-lysine en solution aqueuse avec un milieu diphasique dans lequel une couche organique de TEOS flotte sur la surface du milieu aqueux. D'une part, l'introduction de l'acide aminé permet d'obtenir un pH alcalin assez doux (pH = 9-10) en comparaison à l'ammoniaque du milieu Stöber (pH = 11-12), réduisant la vitesse d'hydrolyse du TEOS. D'autre part, puisque la synthèse de ces nanoparticules se fait sans ajout d'alcool comme solvant du TEOS, ce dernier ne se

mélange pas à la solution aqueuse de L-lysine et flotte à sa surface. Son hydrolyse ne peut avoir lieu qu'à l'interface entre les phases organique et aqueuse, réduisant de manière drastique la concentration en monomère dans la phase aqueuse, et donc son arrivée à sursaturation provoquant sa condensation. La nucléation des nanoparticules se retrouve ainsi contrôlée. De plus, le pH légèrement basique maintenu par l'acide aminé limite la solubilité de la silice favorisant la condensation des espèces. Ainsi le TEOS, hydrolysé progressivement à l'interface, se condense directement sur les particules déjà formée évitant l'apparition de nucléation secondaire. Ces mêmes auteurs ont fait part dans leur article du fait que des résultats similaires peuvent être obtenus avec un autre acide aminé basique : la L-arginine (Schéma I-27).

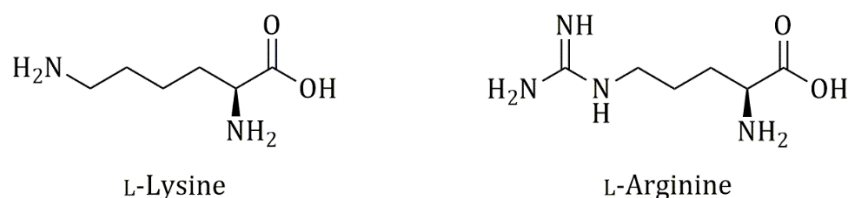


Schéma I-27 : Acides aminés utilisé dans la synthèse de nanoparticules par Yokoi et al.

Hartlen *et al.* ont alors suggéré d'utiliser les nanoparticules bien définie obtenue par Yokoi *et al.* comme germes à faire croître pour obtenir des nanoparticules de taille contrôlée. Il s'agit de rajouter du TEOS progressivement dans une solution hydroalcoolique basique contenant les germes pré-synthétisées. Ce protocole a été amélioré plus récemment par Désert dans ses travaux de thèse [146], [147]. Il s'est alors aperçu que peu importe la quantité de TEOS initialement présente lors de la synthèse des germes, la concentration en particules formées restaient constante de l'ordre de $9,1 \cdot 10^{17}$ particules par litre et que seule la taille des germes variait, montrant que le procédé était gouverné essentiellement par la surface de contact entre les phases organique et aqueuse (Figure I-12). La recroissance des germes par apport de TEOS est une méthode ayant fait ses preuves pour l'obtention de nanoparticules de diamètre contrôlé. En effet, connaissant la taille des germes et leur concentration, il est aisé de calculer la quantité de TEOS à rajouter dans la solution pour que le diamètre final des particules désiré soit atteint.

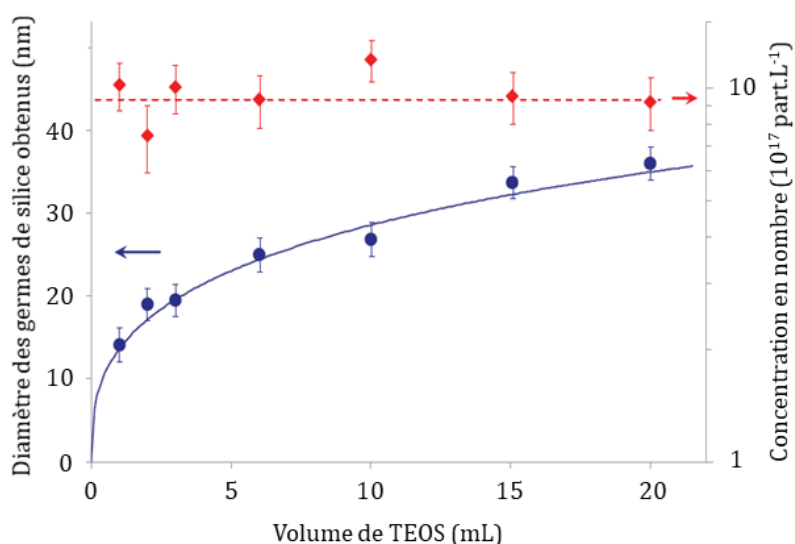


Figure I-12 : Evolution du diamètre et de la concentration en nombre de germes de silice synthétisés par la méthode de Yokoi. Résultats des travaux de thèse de A. Desert [146].

Il est donc maintenant courant et facile, après des décennies d'évolution et d'ajustement du procédé sol-gel, d'obtenir des nanoparticules de silice de morphologie, de taille et de dispersité contrôlées. Ces nanoparticules possèdent un cœur dense composé de tétraèdres SiO_4 tout en maintenant à leur surface des fonctions silanol. Ces silanols réactifs peuvent être la cible de réactions chimiques permettant la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules, nécessaire à toute compatibilisation des nanoparticules dans une matrice polymère hydrophobe par exemple ou pour leur solvatisation dans des solvants organiques.

6.3. Fonctionnalisation de nanoparticules de silice

La surface des nanoparticules de silice synthétisées par voie sol-gel est donc composée de fonctions silanol et/ou silanolate en fonction du pH. Ces fonctions se prêtent volontiers à de nouvelles réactions permettant de décorer la surface des nanoparticules avec de nouveaux motifs moléculaires. La façon la plus facile de modifier la nature chimique de la surface des nanoparticules est de faire réagir les silanols de surface avec la grande variété d'alcoxy-silanes ou d'halogénosilanes disponible commercialement [148]. Les alcoxy-silanes peuvent se condenser sur la surface des nanoparticules en formant de 1 à 3

liaisons siloxanes. Les halogénosilanes quant à eux subissent facilement des réactions d'hydrolyse (formant au passage l'acide correspondant) avant de se condenser à la surface des nanoparticules de la même manière que les alcoxy-silanes. En condition anhydre toutefois, il est possible pour les halogénosilanes de réagir directement avec les silanols de surface, pour un résultat équivalent.

En fonction de la volonté de l'expérimentateur, une très large gamme d'agents de fonctionnalisation est disponible, permettant l'introduction de nouvelles fonctions chimiques (Schéma I-28). Par exemple, l'emploi de triéthoxyvinylsilane permet de décorer les nanoparticules avec des fonctions vinyle [149], celui de 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) des fonctions amine primaire réactives [150], ou encore le 3-mercaptopropyl triméthoxysilane (MPTS) qui quant à lui autorise la présence de fonctions thiol en surface des nanoparticules [151]. La liste est longue et n'est limitée que par l'existence des produits de synthèse, par exemple, Bourgeat-Lami *et al.* ainsi que Désert *et al.* ont utilisé du γ -méthacryloxypropyl triméthoxysilane (γ -MPS) pour pouvoir faire croître du polystyrène par chimie radicalaire sur la double liaison apportée par l'agent de fonctionnalisation [147], [152].

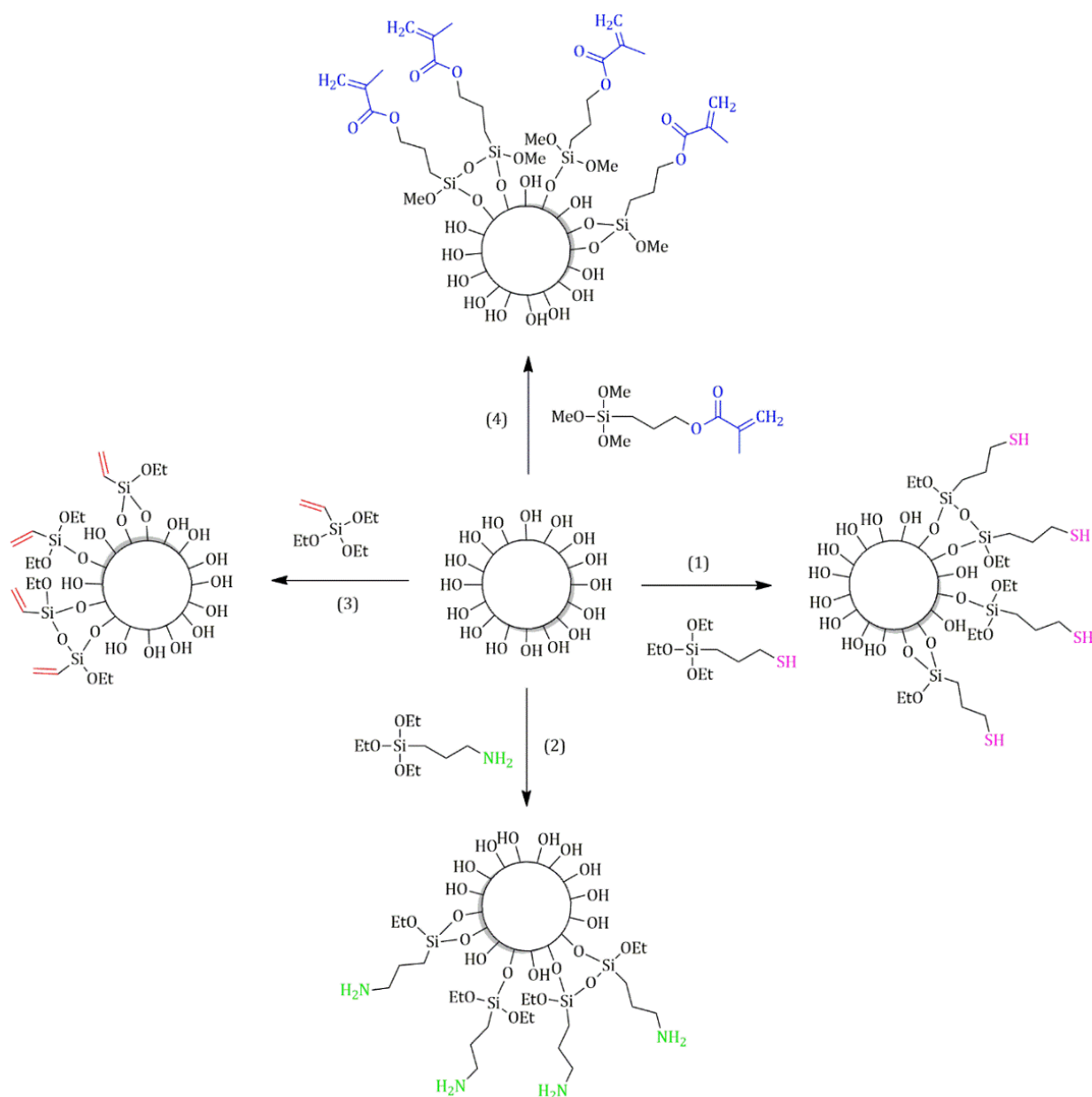


Schéma I-28 : Exemples de fonctionnalisations possibles sur des nanoparticules de silice.
 (1) 3-mercaptopropyl triméthoxysilane, (2) 3-aminopropyl triéthoxysilane, (3) triéthoxyvinylsilane, (4) γ -méthacryloxypropyl triméthoxysilane.

Le contrôle de la densité d'agent de fonctionnalisation par unité de surface autour des nanoparticules est cependant plus ardu. Rahman *et al.* ont rapporté en 2009 que se trouvent en surface des nanoparticules de silice jusqu'à 5,5 fonctions silanol par nanomètre carré (Figure I-13) en fonction de la taille des nanoparticules [153]. Or les triéthoxyorganosilanes peuvent former d'une à trois liaisons siloxane avec la surface des nanoparticules mais peuvent aussi se condenser entre eux.

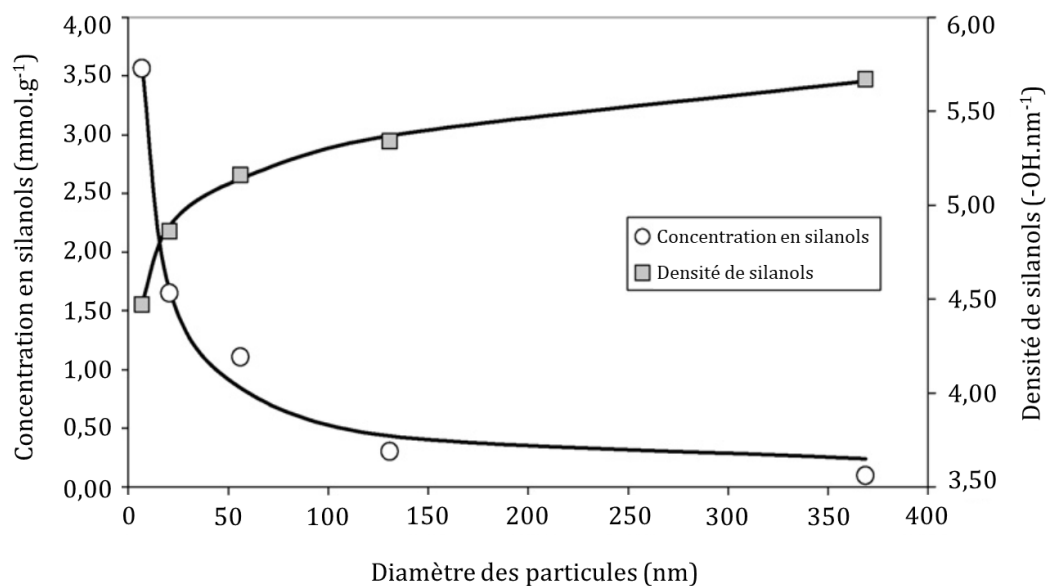


Figure I-13 : Évolution de la concentration et du nombre de fonctions silanol par unité de surface sur des nanoparticules de silice colloïdales en fonction de leur taille [153].

Les travaux de thèse d'Adeline Perro ont montré que les tentatives de caractérisation du taux de fonctionnalisation de nanoparticules de silice par différents moyens (dosage par spectroscopie UV, analyse thermogravimétrique) étaient laborieuses et somme toute assez peu concluantes [154]. D'autres méthodes permettent théoriquement d'avoir accès à ces valeurs, que ce soit par titrage conductimétrique [155] ou une combinaison de divers expériences (colorimétrie, spectroscopies de RMN ¹⁹F et ¹H, XPS) [156]. Le dernier article cité a toutefois montré que les résultats obtenus par ces différentes techniques sont difficilement comparables puisqu'ils peuvent varier du simple au double (Figure I-14). De plus, puisque les agents de fonctionnalisation du type triéthoxyorganosilanes peuvent aussi se condenser entre eux, il faut aussi s'intéresser aux fonctions accessibles, c'est-à-dire non recouvertes stériquement par d'autres molécules, auquel cas bien qu'il soit théoriquement possible de les doser, prédire le nombre de fonctions réellement réactives s'avère encore plus délicat.

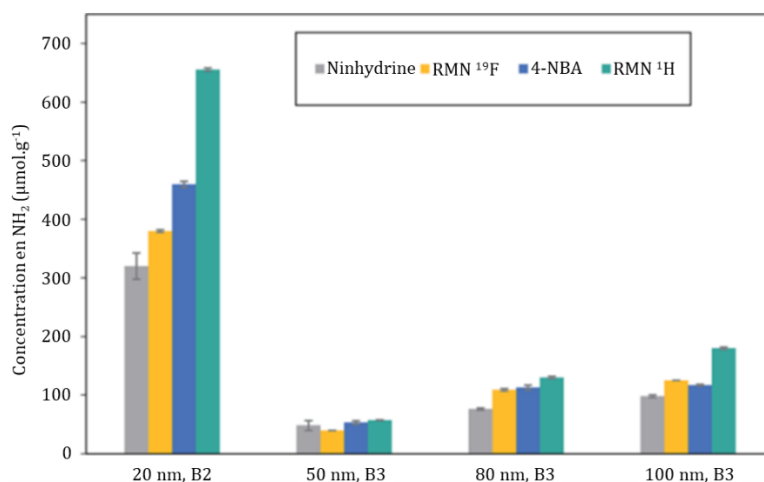


Figure I-14 : Tentative de dosage de fonctions amine en surface de différents lots de nanoparticules par des techniques de colorimétrie, et de spectroscopie de RMN ¹H et ¹⁹F [157].

Devant toutes les contraintes liées au dosage des fonctions décorant les nanoparticules, nous avons décidé dans les chapitres suivants de ne parler que de taux de fonctionnalisation nominaux. C'est-à-dire que lors des calculs il a été décidé de considérer les nanoparticules comme parfaitement sphériques, lisses et non poreuses. Les taux de fonctionnalisation présentés sont donc égaux à la quantité de molécules ajoutées lors de la fonctionnalisation divisée par la surface totale des nanoparticules en solution.

Les nanoparticules obtenues par voie sol-gel sont toujours en solution et nous allons maintenant présenter diverses voies permettant d'obtenir de ces dernières leur auto-assemblage dans l'optique d'obtenir un cristal colloïdal de silice, c'est-à-dire un assemblage compact tridimensionnel de sphères dures. De nombreux travaux de recherche ont été entrepris pour créer des structures 1D (en forme de chaînes de nanoparticules) [157] ou 2D [159], avec l'obtention de monocouches de nanoparticules arrangées périodiquement. Nous ne discuterons ici que d'arrangements 3D.

6.4. Obtention de cristaux colloïdaux

Une des solutions élaborées durant ces travaux de thèse pour stabiliser les résines silicones aux irradiations protons consiste en l'introduction d'un cristal colloïdal de silice

à leur surface. Nous présenterons dans ce chapitre les différentes voies d'obtention de tels cristaux à partir de solutions de nanoparticules de silice.

6.4.1. Cristal colloïdal par sédimentation

Lorsque des particules colloïdales sont en suspension dans un fluide, le poids des particules peut prendre le dessus sur les répulsions électrostatiques et/ou stériques ainsi que sur l'agitation thermique du milieu. On assiste alors à la sédimentation des particules dont on peut prédire la vitesse de chute lorsque le poids, la poussée d'Archimède et la force de frottement du fluide sur la sphère (donnée par la loi de Stokes) s'équilibrent (Équation 5) :

$$v = \frac{2r^2g(\rho_p - \rho_f)}{9\mu} \quad (5)$$

Avec :

- v la vitesse limite de chute (m.s^{-1})
- r le rayon des particules (m)
- g l'accélération de la pesanteur (m.s^{-2})
- ρ_p et ρ_f les masses volumiques des particules et du fluide (kg.m^{-3})
- μ la viscosité dynamique du fluide ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Lorsque les particules atteignent le fond du récipient dans lequel elles étaient en suspension, elles peuvent s'auto-assembler par épitaxie en un cristal, d'autant mieux qu'elles ont eu le temps et l'espace de s'arranger correctement [160–162]. Les cristaux obtenus sont généralement de qualité médiocre d'autant que la surface supérieure est difficilement contrôlable : on ne peut pas garantir l'obtention d'une surface plane de particules (Figure I-15).

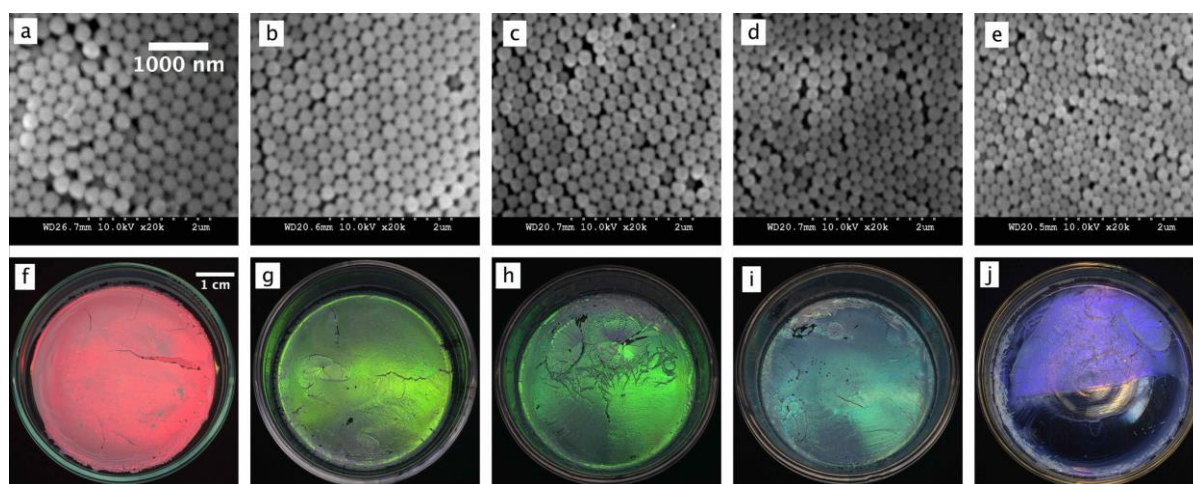


Figure I-15 : Cristaux colloïdaux obtenus par sédimentation avec des nanoparticules de silice de a,f) 350 nm, b,g) 282 nm, c,h) 270 nm, d,i) 249 nm, e,j) 207 nm [162].

On peut remarquer que cette méthode présente un défaut majeur : le temps de sédimentation. En effet, en reprenant la formule ci-dessus, et donc en ne prenant pas en compte les forces de répulsion électrostatique entre les différents constituants du sol, il faudrait un peu plus de 28 jours et 8 h pour que des nanoparticules de silice de 250 nm de diamètre en suspension dans de l'eau parcourent 10 centimètres... Ce processus peut être accéléré par électrophorèse car les nanoparticules de silice sont souvent chargées négativement en surface (leur point isoélectrique étant obtenu à $\text{pH} = 2,1$), la vitesse de sédimentation est alors calculée par la somme des contributions gravitationnelles et électriques [163–166].

6.4.2. Cristal colloïdal par évaporation du solvant

S'il faut être patient pour obtenir un cristal colloïdal par sédimentation [167], on peut bien sûr accélérer le processus en forçant les particules à s'assembler en laissant le solvant s'évaporer. La plupart des méthodes font intervenir un substrat plongé dans un sol de nanoparticules à divers angles ou des dispositifs plus complexes où l'évaporation du solvant est combinée à son écoulement [168]. Une combinaison des effets du mouvement Brownien, des forces capillaires, de l'instabilité du fluide à l'interface et des interactions interparticulaires entraînent la cristallisation [169]. Lors de l'évaporation du solvant, le ménisque formé à la surface de la solution se déforme entraînant une augmentation de sa

courbure ainsi que des forces capillaires (Figure I-16) [170]. Les particules présentes dans cette zone s'assemblent alors dans une configuration la plupart du temps cubique face centrée (CFC) puisque c'est cette dernière qui permet d'abaisser au minimum l'enthalpie libre du cristal [171].

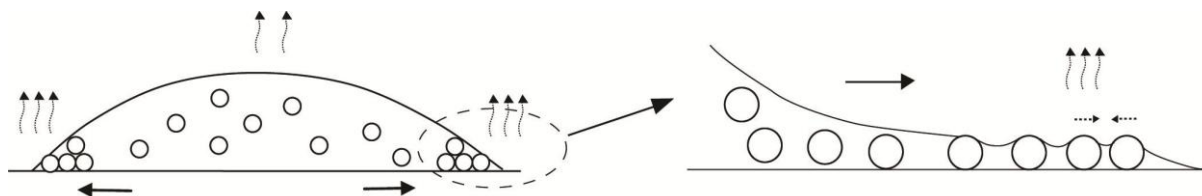


Figure I-16 : Gouttelette de suspension colloïdale en cours d'évaporation. L'évaporation est plus rapide aux bords, et les forces capillaires entraînent l'assemblage des nanoparticules.

Le contrôle de l'épaisseur du cristal peut se faire de différentes manières : par variation de l'angle entre l'interface air/fluide et le substrat, par contrôle de la vitesse de descente du fluide et/ou de remontée du substrat (Figure I-17) [168], [172], par variation de la concentration en nanoparticules [173] ou de la température de l'expérience (contrôlant en grande partie la vitesse d'évaporation du solvant).

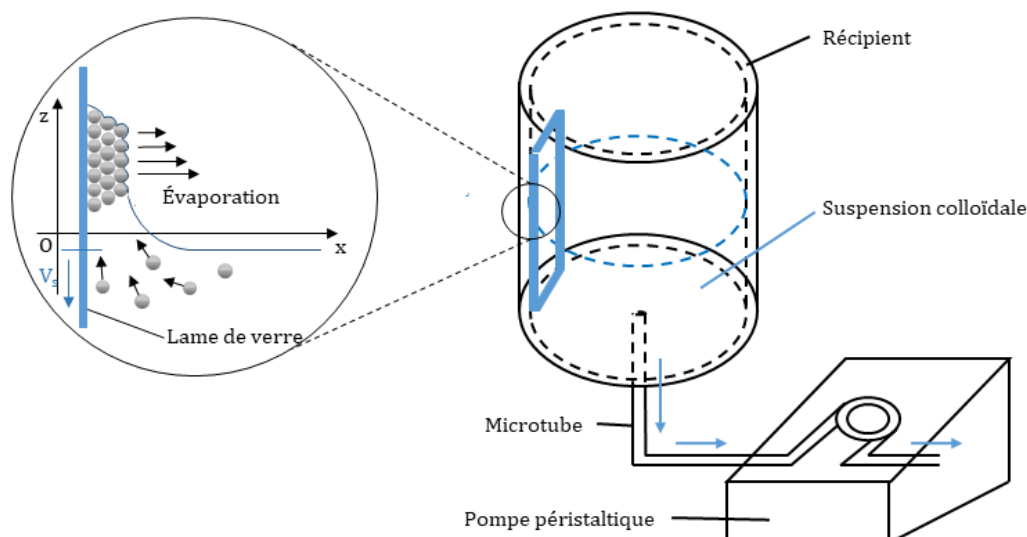


Figure I-17 : Montage expérimental pour la fabrication d'un cristal colloïdal par action combinée du contrôle de la vitesse de descente du solvant et de son évaporation [168].

Ces méthodes, bien qu'autorisant la fabrication de cristaux colloïdaux aux caractéristiques contrôlées, ont l'inconvénient de ne fonctionner que pour des nanoparticules suffisamment petites pour que leur vitesse de sédimentation soit inférieure à la vitesse d'évaporation du solvant. Si tel n'est pas le cas, les particules quittent le ménisque et se déposent sur le substrat avant d'être en contact avec leurs homologues : on n'obtient alors pas de cristal.

Les deux méthodes présentées plus haut sont bien suffisantes pour obtenir des empilements de sphères dures suffisamment compacts et d'épaisseurs à peu près contrôlées. Cependant pour les experts des cristaux photoniques, ces méthodes ne sont pas satisfaisantes : il y a dans ces cristaux de trop nombreux défauts, que ce soit une épaisseur non contrôlée ou des défauts d'empilements. C'est pourquoi d'autres techniques de fabrication ont vu le jour, avec l'emploi en particulier de la technique de Langmuir-Blodgett [159], [174–177], qui permet le dépôt couche par couche de nanoparticules sur un substrat (Figure I-18). Cette technique permet la formation de cristaux colloïdaux de qualité supérieure en ayant un excellent contrôle du nombre de couches déposées (Figure I-19). D'autres techniques permettent l'élaboration de cristaux colloïdaux, plus ou moins bien réalisés, par enduction centrifuge (spin-coating), par

enduction par trempage (dip-coating) ou encore en utilisant un gabarit pour diriger l'auto-assemblage [178].

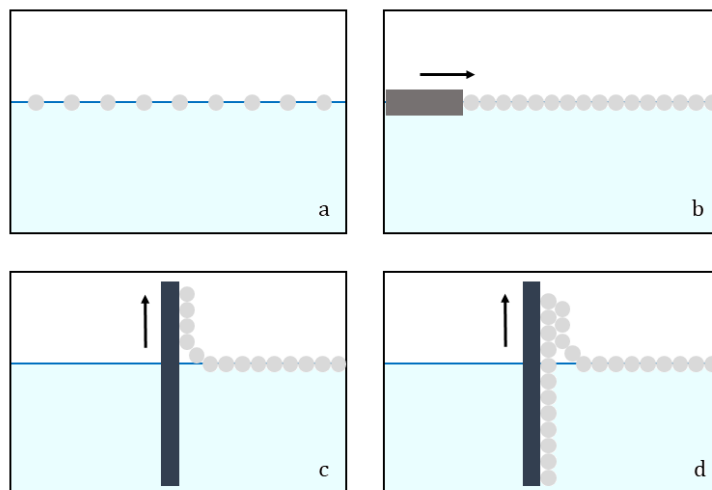


Figure I-18 : Technique de Langmuir-Blodgett pour l'obtention de cristaux colloïdaux : a) nanoparticules à l'interface solvant-air, b) compression de la couche de nanoparticules, c) formation d'un cristal bidimensionnel, d) formation d'un cristal tridimensionnel.

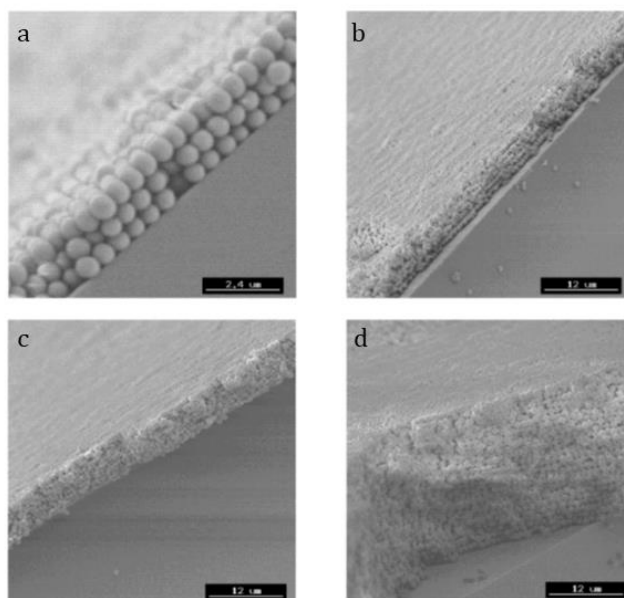


Figure I-19 : Cristaux colloïdaux obtenus par la technique de Langmuir-Blodgett avec des nanoparticules de silice de 680 nm. Le contrôle du nombre de couches de nanoparticules est optimal : a) 3 couches, b) 5 couches, c) 10 couches, d) 25 couches [177].

Des défauts d'empilement ou des domaines cristallins distincts tels qu'on peut les voir ci-dessous (Figure I-20) sont observés quelle que soit la méthode utilisée. Ceci n'est cependant pas toujours un problème, puisque les propriétés de beaucoup de cristaux résident dans leurs défauts [179].

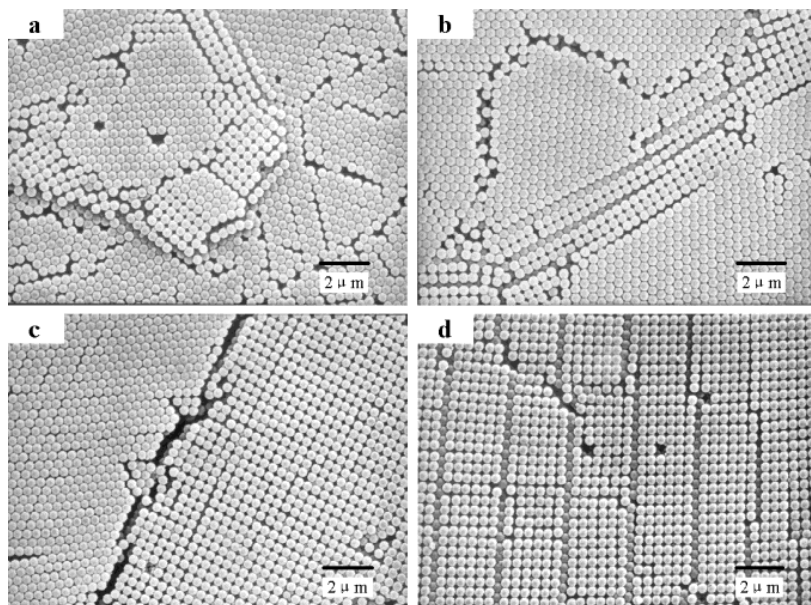


Figure I-20 : Défauts d'empilement rencontrés fréquemment lors de la fabrication de cristaux colloïdaux [180].

Ainsi on aura vu qu'il est possible, en utilisant des solutions de nanoparticules de morphologies et de tailles contrôlées, d'obtenir des cristaux colloïdaux, ou cristaux photoniques en référence à leurs propriétés optiques, de différentes façons et qui présentent chacune leurs avantages et leurs inconvénients.

Les cristaux colloïdaux présentent entre autres des propriétés optiques remarquables que nous allons brièvement introduire dans le prochain paragraphe.

6.4.3. Propriétés optiques des cristaux photoniques

Les couleurs magnifiques que l'on peut retrouver dans certaines opales ou sur les ailes de certains insectes ne sont pas dues à de quelconques pigments mais à la présence de nanostructures arrangées périodiquement [181], [182] (Figure I-21). De telles couleurs sont nommées couleurs structurales et sont le reflet des propriétés intrinsèques des cristaux photoniques. Ce sont les phénomènes de diffusion et de diffraction de la lumière qui sont responsables de l'apparence de ces objets.



Figure I-21 : Couleurs structurales retrouvées dans la nature : a) opale, b) plume de paon, c) papillon *Morpho Menelaus*.

Les cristaux colloïdaux à bande photonique interdite (photonic band-gap, PBG) sont des cristaux constitués d'un matériau diélectrique dont le paramètre de maille est comparable à la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique incidente avec lequel ils interagissent [179], [182]. Sous certaines conditions, à savoir un paramètre de maille adéquat et un contraste diélectrique suffisant entre les constituants (dans notre cas la silice et l'air), il existe une longueur d'onde qu'on appelle interdite, qui ne pourra pas se propager dans le matériau. Les spectres en transmittance du matériau présentent alors des bandes d'absorption dont on peut calculer les positions des maxima (pic de Bragg) en connaissant les paramètres de maille du cristal, et les indices de réfraction de ses constituants. Par exemple pour un cristal de sphères dures cubique face centrée (CFC) déposé sur un substrat sur sa face (111), la position du pic le plus intense peut se calculer avec la formule suivante [173]:

$$\lambda_{max} = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} D (n_{sphère}^2 V_{sphère} + n_{air}^2 V_{air} - \sin^2 \varphi)^{1/2}$$

Avec :

- λ_{max} la position du pic de Bragg
- D le diamètre des sphères
- $n_{sphère}$ et n_{air} les indices de réfraction de la sphère et de l'air
- $V_{sphère}$ et V_{air} les fractions volumiques occupées par les sphères et l'air (0,74 et 0,26 dans le cas d'un CFC)
- φ l'angle entre le rayon lumineux incident et la normale à la face (111)

Les cristaux colloïdaux possèdent de nombreuses autres propriétés physiques exceptionnelles qui font d'eux des sujets d'intenses recherches, tant sur les plans théorique que pratique mais qui dépassent largement le contexte de ces travaux de thèse dans lesquels, rappelons-le, on ne cherche qu'à obtenir un empilement suffisamment compact de sphères de silice pour obtenir un matériau composite.

L'obtention dudit matériau composite se fait alors par coulée de PDMS à l'état liquide, comme décrit par Sun *et al.* [183]. Une fois que le PDMS a pénétré les lacunes du cristal colloïdal, il convient de le réticuler puis de peler le matériau composite hors de son substrat. La transparence du composite est assurée par la proximité des indices de réfraction de la silice et du PDMS [184], [185]. Ainsi on peut obtenir des matériaux composites constitués de nanoparticules de silice, fonctionnalisées ou non, et assemblées de manière compacte à la surface d'une résine de PDMS.

Si les matériaux composites ont fait leurs preuves comme moyens efficaces de protéger des matériaux polymères en regard des irradiations, qu'elles soient particulières ou électromagnétiques, d'autres matériaux ont émergé des recherches de la communauté scientifique durant les deux dernières décennies : il s'agit de matériaux aux propriétés auto-cicatrisantes, auxquels nous allons consacrer les prochains paragraphes de ce chapitre bibliographique. En effet, un des axes de recherches développés durant ces travaux de thèse concerne l'élaboration de PDMS aux propriétés auto-cicatrisantes. Devant la –très– vaste littérature qui accompagne le développement de ce type de matériaux, nous ne considérerons que les exemples les plus pertinents dans le cadre de cette thèse.

7. Les polymères auto-cicatrisants

Depuis le début des années 2000, un nouveau genre de matériaux sont à l'étude pour leurs propriétés particulières : il s'agit des matériaux aux propriétés dites auto-cicatrisantes. Ces derniers ont amené à un changement de paradigme [186] : si la plupart des matériaux étaient et sont toujours pensés sur le concept de prévention des dégradations, l'avènement des matériaux auto-cicatrisants permet de les repenser en terme de gestion des dégradations (Figure I-22).

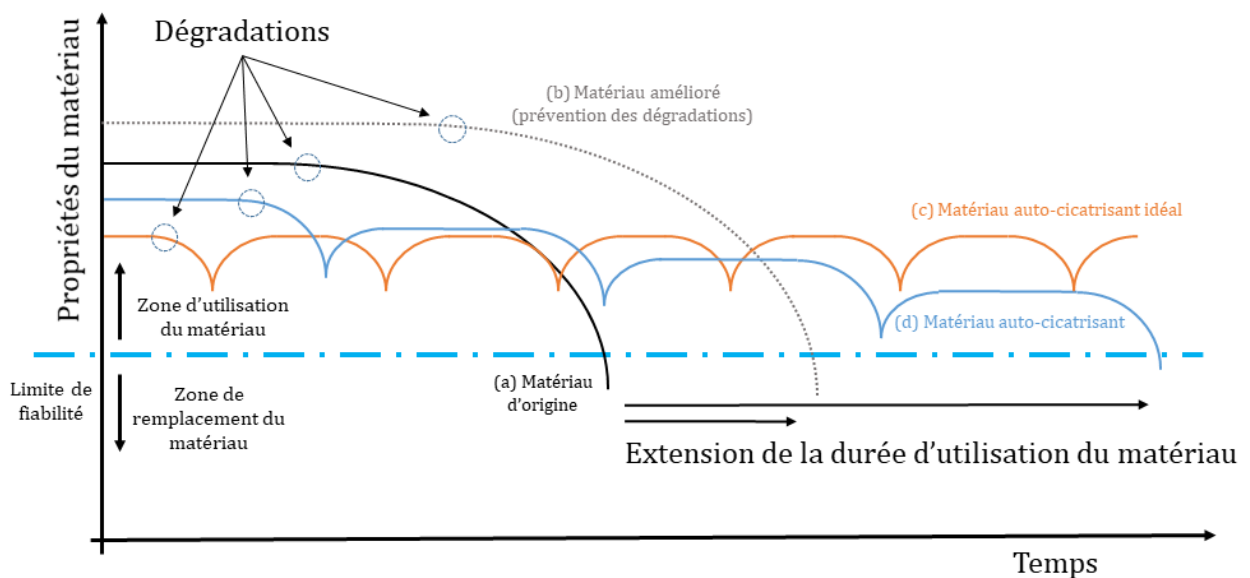


Figure I-22 : Extension de la durée d'utilisation d'un matériau : a) matériau d'origine, b) matériau amélioré sur le concept de prévention des dégradations, c) matériau auto-cicatrisant idéal, d) matériau auto-cicatrisant réel [187].

En effet, ces matériaux empruntent à la nature ce qu'elle a toujours été capable de faire depuis des millénaires : réparer les blessures des organismes vivants. Ce concept ne nous est pas tout à fait inconnu puisque personne ne s'étonne de voir se refermer une petite plaie sur son doigt après s'être éraflé ou coupé. Cette analogie ne s'arrête pas là puisqu'il semble aussi évident que pour qu'un tel événement se produise, il faut que la gravité de la blessure ne soit pas trop importante. L'objectif des matériaux auto-cicatrisants est de pouvoir prolonger leurs fonctions malgré l'apparition de dégradations, essentiellement

mécaniques. Nous allons ici nous limiter aux matériaux polymères, même si ces concepts s'étendent aussi à toutes les autres classes de matériaux.

Tout comme la cicatrisation nécessite la migration de cellules du sang vers les tissus endommagés, le principe commun à tous les matériaux auto-cicatrisants est la présence d'une phase suffisamment mobile pour pouvoir réparer ou en tout cas diminuer l'impact des dégradations. On peut alors classer les matériaux auto-cicatrisants de différentes façons [188] : soit on parle de matériaux auto-cicatrisants de façon autonome, c'est-à-dire que le stimulus menant à la réparation est la dégradation elle-même, soit de matériaux auto-cicatrisants non-autonome, dans ce cas il est nécessaire pour que le matériau se répare qu'un stimulus extérieur lui soit apporté (lumière, chaleur etc.). Il est aussi possible de classer ces matériaux d'une autre façon : on peut parler de matériaux auto-cicatrisant extrinsèques, dans lesquels coexistent avec le matériau une ou plusieurs secondes phases, qui seront la ou les phases mobiles permettant la cicatrisation du matériau, mais aussi de matériaux auto-cicatrisant intrinsèques, qui comme leur nom l'indique, ne nécessitent pas l'existence d'agents de réparation supplémentaires et se suffisent à eux-mêmes. C'est sur cette classification intrinsèque/extrinsèque que nous allons baser la suite de cette partie.

7.1. Les polymères auto-cicatrisants extrinsèques

Les polymères auto-cicatrisants extrinsèques basent leurs propriétés sur le fait qu'ils contiennent au sein de leur matrice une ou plusieurs autres phases leur permettant de rétablir une partie de leurs propriétés des suites d'une dégradation, la plupart du temps mécaniques. Le premier article mentionnant un polymère aux propriétés auto-cicatrisantes extrinsèques remonte à l'année 2001, lorsque White *et al.* ont rapporté la fabrication d'un composite constitué d'une matrice de résine époxy contenant un catalyseur au Ruthénium (catalyseur de Grubbs) et des microsphères en urée-formaldéhyde contenant du dicyclopentadiène (DCPD) [189]. Suite à la formation d'une fissure dans le matériau, cette dernière se propage jusqu'à rencontrer une capsule, rompant cette dernière. Le DCPD contenu dans la capsule se répand alors dans le plan de la fissure jusqu'à rencontrer le catalyseur de Grubbs qui initie une polymérisation du monomère par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (Figure I-23). Ainsi,

la fissure préalablement remplie de monomère est comblée de polymère et le matériau d'origine recouvre une partie de ses propriétés d'origine. En l'occurrence, les auteurs annoncent un recouvrement de près de 75 % de la ténacité initiale du matériau. De nombreux paramètres sont à prendre en compte pour que l'opération soit un succès : l'épaisseur des capsules doit être optimisée pour qu'elles ne se brisent que lors de la propagation d'une fissure et non pendant la fabrication du matériau, le monomère doit être suffisamment fluide, peu volatil, et doit pouvoir rester dans cet état suffisamment longtemps.

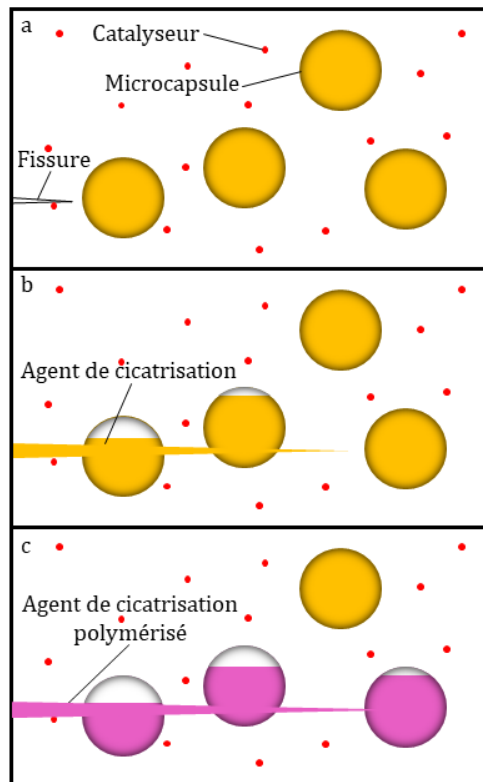


Figure I-23 : Principe d'auto-cicatrisation extrinsèque autonome basée sur la présence de microcapsule dans la matrice polymère : a) une fissure se forme lors de l'utilisation du matériau, b) la fissure se propage et rompt une microcapsule contenant un agent de cicatrisation (monomère) qui remplit l'espace créé par la fissure, c) le monomère polymérise en rencontrant le catalyseur [189].

Depuis ces travaux, de nombreux autres monomères ont été utilisés comme agents de cicatrisation dans de telles capsules, le principe de la guérison restant toujours le même. Le catalyseur et/ou l'amorceur doivent bien sûr être tenus physiquement à l'écart du

monomère pour éviter que les capsules ne polymérisent avant l'apparition de fissures et différentes techniques ont vu le jour, permettant la compartimentation des différents monomères, catalyseurs et/ou amorceurs [190], [191].

Suivant les travaux de White, Majchrzak *et al.* ont polymérisé des norbornènes dicarboximides par ROMP également, dans une matrice époxy [192]. Différents types de polymérisation ont été utilisés : polycondensation [193], ouverture de cycle anionique [194], cationique [195], [196] ou encore radicalaire [197]. Il est aussi possible de réticuler deux pré-polymères de faibles masse molaires [198].

Dans la même veine, d'autres études proposent d'utiliser des systèmes vasculaires bipartites où les agents de réparation sont contenus dans des réseaux capillaires [199–202]. Lors de la propagation de la fissure, le réseau vasculaire est rompu libérant les monomères et permettant la réparation du système (Figure I-24).

Bien que ces systèmes aient l'énorme avantage d'être autonomes, c'est-à-dire que l'apparition de la fissure provoque la réparation presque immédiate du système, ils présentent néanmoins le défaut majeur de n'être réparable qu'une seule fois, puisqu'une fois les monomères consommés, l'apparition d'une nouvelle fissure ne pourra plus déclencher sa guérison. De plus, une fois le matériau réparé, la présence de capillaires vidés de l'agent de guérison entraîne une modification des propriétés initiales des matériaux. Il faut noter que des réseaux vasculaires plus complexes, bi ou tridimensionnels [203] permettent de réparer une même zone plusieurs fois. En effet, l'interconnexion du réseau vasculaire assure un flux constant d'agent de réparation au niveau de la zone endommagée. Ces matériaux trouvent ainsi de nombreuses utilisations sur des systèmes dont on a besoin qu'ils conservent le maximum de leurs propriétés mécaniques mais dont les pièces peuvent être changées après inspection (aéronautique, automobile, etc.).

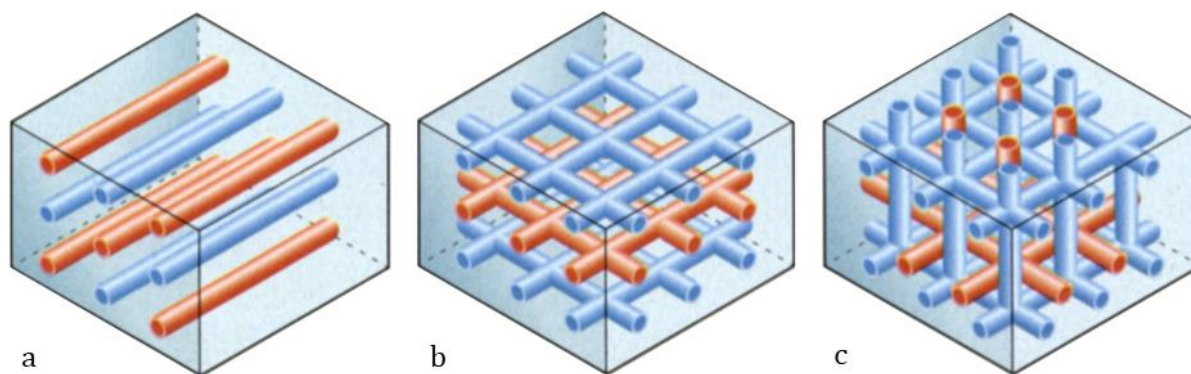


Figure I-24 : Polymères auto-cicatrisants basés sur des réseaux vasculaires : a) 1D, b) 2D, c) 3D) [204].

Les matériaux préparés pendant ces travaux de thèse ne pouvant pas être récupérés, une autre approche doit être examinée. Il s'agit de considérer d'autres types de polymères aux propriétés auto-cicatrisantes qui sont dites intrinsèques.

7.2. Les polymères auto-cicatrisants intrinsèques.

Les polymères auto-cicatrisants intrinsèques sont des matériaux capables de se réparer un grand nombre de fois car ils possèdent la capacité inhérente de reformer des liaisons chimiques après que celles-ci ont été rompues par la propagation d'une fissure (Figure I-25). Ainsi, il n'est plus nécessaire d'introduire à l'intérieur de la matrice des agents de guérison ou des catalyseurs.

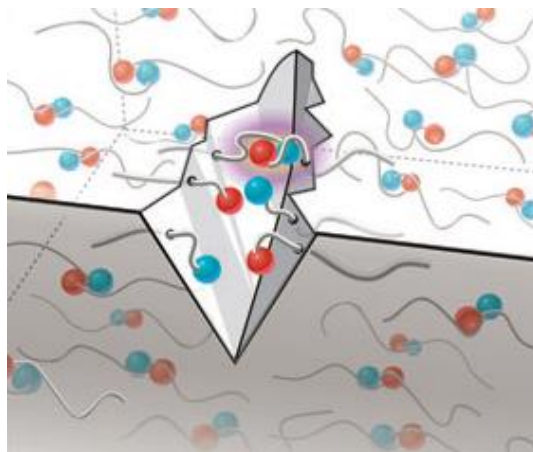


Figure I-25 : Fissure dans un polymère auto-cicatrisant. La guérison s'effectue lors qu'un lien physique ou chimique se rétablit entre les fonctions représentées par les sphères rouges et bleues [205].

Cependant, puisqu'aucun matériau n'a la prétention de remédier à tous les problèmes, ces matériaux auto-cicatrisants intrinsèques ne sont pas autonomes et nécessitent la plupart du temps l'application d'un stimulus externe, qu'il soit physique (température, lumière) ou chimique (présence d'eau ou d'autres molécules). De plus, pour que des liaisons chimiques puissent se reformer, il est important que les deux parties du matériau séparées par la fissure se retrouvent de nouveau en contact. Ceci nécessite le plus souvent l'application d'une force de pression ainsi qu'une certaine mobilité des chaînes polymères afin que les fonctions chimiques pouvant créer des liaisons se retrouvent face à face à l'échelle moléculaire.

7.2.1. Liaisons covalentes

La première mention d'un polymère auto-cicatrisant basé sur la reformation de liaisons chimiques provient d'un article de Chen *et al.* en 2002 [206]. Dans ce dernier, les auteurs ont démontré la capacité de guérison d'un matériau hautement réticulé via une réaction de Diels-Alder (DA). Ici, la densité de réticulation est si grande que la mobilité des chaînes devient moins importante. En effet, les fonctions chimiques menant à l'adduit de Diels-Alder sont si densément représentées qu'elles sont adjacentes. Un premier monomère présentant 4 fonctions furane (le diène) ainsi qu'un second présentant 3 fonctions

maléimide (le diénophile) sont mélangés en proportions stœchiométriques dans du dichlorométhane (Schéma I-29). Après évaporation du solvant, le mélange est porté à 75 °C pendant 3 heures permettant l'obtention d'un matériau réticulé. Les auteurs procèdent alors à la réalisation d'une fissure dans le matériau obtenu. D'après eux, puisque l'énergie de liaison de l'adduit formé par la réaction de DA est bien plus faible que les autres liaisons covalentes présentent dans le matériau, la réaction de rétro-DA devrait soutenir majoritairement la propagation de la fissure. Or, la réaction de Diels-Alder est réversible à plus haute température [207], c'est pourquoi les auteurs ont porté le matériau à plus de 120 °C, brisant encore davantage d'adduits de DA et apportant de la mobilité au polymère. Lorsque le matériau est trempé dans l'azote liquide après la chauffe, puis analysé par spectroscopie de RMN ¹³C, des fonctions furane et maléimide sous forme séparées sont observées, preuve que l'adduit de DA ne s'est pas reformé. En revanche, en laissant les matériaux « refroidir » à 70 °C, les signaux précédemment observés disparaissent : la réaction de DA a reformé les adduits. De cette manière, par des expériences de traction, Chen *et al.* ont montré que leur matériau est capable de recouvrer après guérison jusqu'à 57 % de la contrainte à la rupture du matériau d'origine, et que cette valeur est dépendante de la température appliquée : environ 50 % à 150 °C mais seulement 41 % à 120 °C. La répétabilité de l'opération est aussi prouvée puisqu'en reproduisant la fissure au même endroit et en recommençant le processus de guérison, le matériau recouvre 80 % de sa contrainte à la rupture après avoir déjà été guéri une première fois.

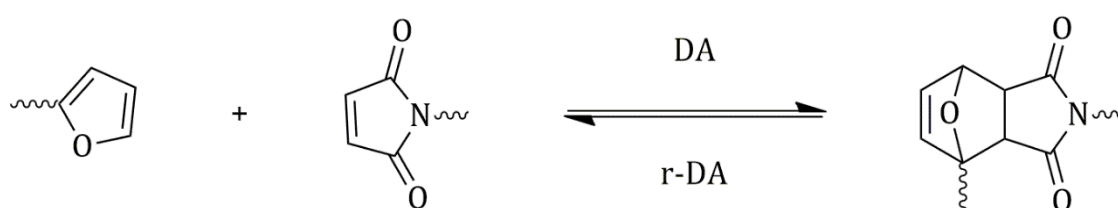


Schéma I-29 : Réactions de Diels-Alder et de rétro-Diels-Alder entre des fonctions furane et maléimide, très utilisées dans la synthèse de polymères auto-cicatrisants.

Cet article a posé les jalons de ce que devait être un matériau auto-cicatrisant intrinsèque et s'en sont suivies près de 20 ans d'expériences jusqu'à nos jours. La réaction de DA est manifestement un excellent candidat pour réaliser de tels matériaux, en témoignent la

quantité de travaux réalisés se basant dessus. Avec une stratégie très similaire à celle de l'équipe de Chen, Park *et al.* [208] ont aussi réalisé un polymère auto-cicatrisant très performant à base de d'un tétrafurane (4F) et d'un bis-maléimide (2MEP) (Schéma I-30), recouvrant jusqu'à 93 % des propriétés mécaniques lors d'essais de traction après une première guérison et 88 % après une seconde.

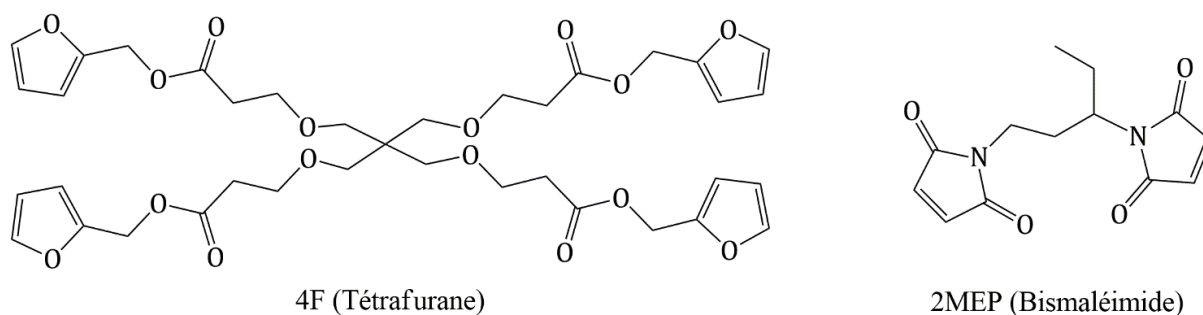


Schéma I-30 : Monomères utilisés par Park et al. Pour la synthèse d'un matériau auto-cicatrisant intrinsèque par réaction réversible de Diels-Alder.

D'autres auteurs ont réticulé un polyméthacrylate possédant des fonctions furane et maléimide pendantes [209], [210], pouvant cicatriser très rapidement en 2 minutes à 160 °C. En 2016, Zhao *et al.* ont quant à eux synthétisé un PDMS également réticulé par DA entre des fonctions furane et maléimide avec une restauration de la résistance à la traction des matériaux jusqu'à 89 % [211]. Les fonctions furane et maléimide sont introduites par réaction sur des amines primaires pendantes entre respectivement un chlorure de furoyle et un anhydride maléique. La réaction de DA ne se limitant pas aux furanes et maléimides, Kötteritzsch a synthétisé un poly(méthacrylate de lauryle), avec des fonctions anthracène pendantes, réticulé sur des fullerènes C60, possédant des propriétés auto-cicatrisantes à plus basse température (40 - 80 °C) que lors de l'utilisation de fonctions furane et maléimide [212]. Bien que les auteurs mentionnent la température inhabituellement basse d'auto-cicatrisation, les raisons de ce phénomène ne sont pas explicitées. Il est aussi possible de réaliser des matériaux composites suivant le même type de procédure : Zhang *et al.* ont synthétisé un composite constitué d'une matrice époxy contenant des fibres de carbone, le lien entre les deux phases étant assuré –encore– par des adduits de DA entre des fonctions furane et maléimide [213].

Similairement, c'est-à-dire par DA, des composites PDMS-POSS liés de façon covalente et réversible ont été proposés [214], mais aussi PDMS-silice [215].

Bien que très utilisée comme nous avons pu le montrer, la réaction de DA n'a pas le monopole de la réversibilité, et des polymères auto-cicatrisants intrinsèques ont été proposés basés sur des chimies différentes. Des polymères réticulés par des imines (bases de Schiff) [216], [217] (Schéma I-31), [189] ou des acylhydrazones [218] (Schéma I-32) ont vu le jour. Ces deux polymères nécessitent la présence de molécules d'eau pour que la guérison ait lieu, incompatible avec un usage spatial. Cependant, les polymères réticulés par des liaisons acylhydrazone se montrent très intéressants : d'une part ces liaisons peuvent se rompre pour former des fonctions hydrazide et aldéhyde lors de l'apparition d'une fissure, mais elles peuvent aussi s'interchanger, apportant la mobilité nécessaire au phénomène d'auto-guérison.

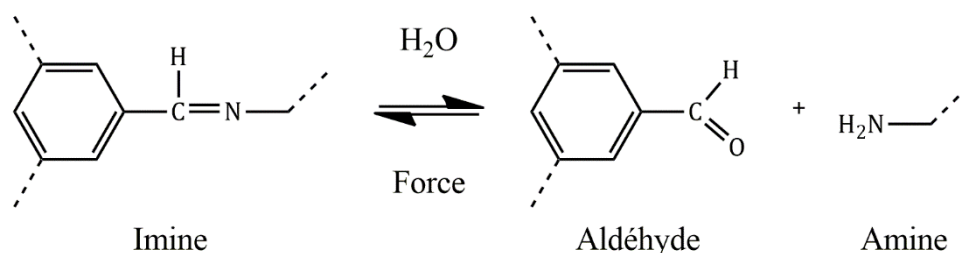


Schéma I-31 : Procédé d'auto-guérison utilisant la condensation de fonctions aldéhyde et amine et fonction imine, réversible sous l'action d'une contrainte mécanique en présence d'eau.

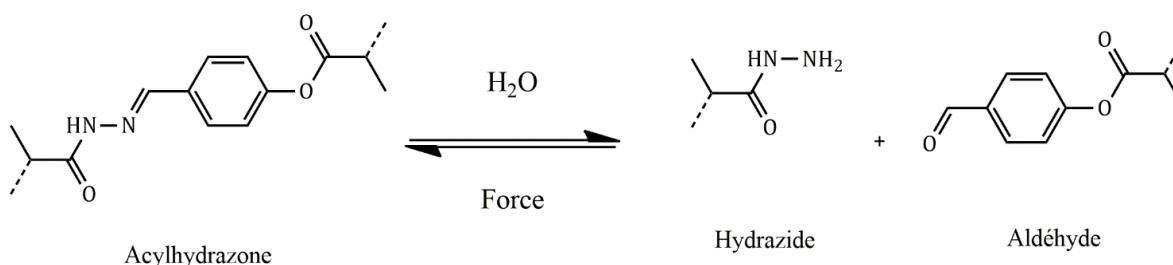


Schéma I-32 : Procédé d'auto-guérison basé sur la réversibilité de la fonction acylhydrazone sous l'action d'une contrainte mécanique en présence d'eau.

D'autres chercheurs ont employé la réversibilité thermique de l'addition de Michael [219–221], des liaisons urée [222] et uréthane [223]. L'addition de Michael présente l'intérêt de pouvoir s'effectuer à des températures assez faibles de l'ordre de 60 °C. En revanche, les systèmes utilisant cette réaction résistent mal aux hautes températures : des dégradations thermiques irréversibles peuvent apparaître avec la formation de H₂S gazeux. Les polymères réticulés *via* des fonctions urée et uréthane présentent quant à eux des capacités d'auto-guérison moyennes (respectivement jusqu'à 50 % et 85 % après une première guérison) à des températures inférieures à 100 °C. Il ne faut pas oublier le potentiel des ponts disulfures à s'inter-échanger, selon le Schéma I-33 par Canadell *et al.* en 2011. Des matériaux réticulés par des ponts disulfures ont été développés et ont montré leur capacité d'auto-guérison à faible température (1 h à 60 °C) [224].

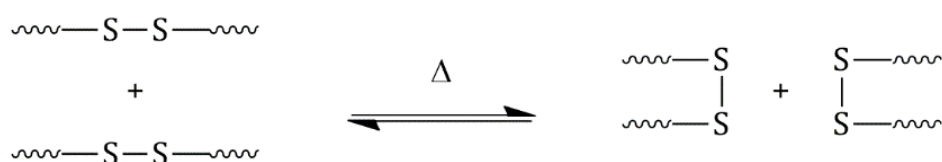


Schéma I-33 : Réaction d'échange entre ponts disulfures.

Si les travaux présentés jusqu'à présent utilisaient un stimulus thermique pour déclencher la guérison, il est possible d'en faire autant avec d'autres, comme la lumière par exemple.

On a vu précédemment que les additions 4+2 pouvaient être déclenchées thermiquement (DA, r-DA), mais il est aussi connu que des additions du type 2+2 ou 4+4 peuvent quant à elles l'être photochimiquement (Schéma I-36-1). En utilisant ce principe, Chung *et al.* ont été les premiers à proposer un polymère auto-cicatrisant par irradiation avec des UV [225]. Le monomère utilisé est le 1,1,1-tris-(cinnamoyloxyméthyl)éthane (TCE) (Schéma I-34) que les auteurs ont polymérisé par irradiation avec des UV de longueur d'onde $\lambda > 280$ nm pour former un film dur et transparent. Des suites du broyage du film dans un mortier, les auteurs ont observé par spectroscopie infrarouge la reformation des liaisons doubles du motif cinnamoyl, et en ont déduit que la destruction du film se fait par rupture des motifs cyclobutane précédemment formés lors de l'irradiation. A l'instar de Chen et

son équipe et leurs réactions de DA, r-DA, Chung *et al.* n'ont pas observé de rupture de liaison ailleurs dans les chaînes polymères, ceci étant dû à la plus faible énergie de liaison du cyclobutadiène (due à la tension de cycle) comparée à celles des autres liaisons existantes dans le polymère.

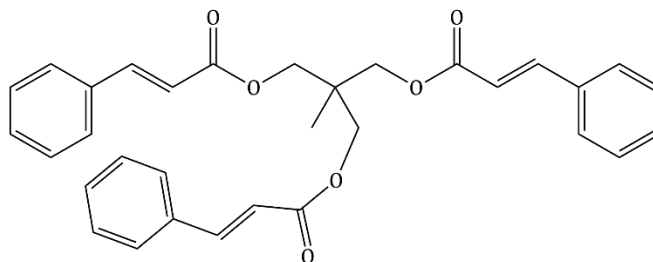


Schéma I-34 : 1,1,1-tris-(cinnamoyloxyméthyle)éthane (TCE) utilisé par l'équipe de Chung [225].

D'une manière similaire, d'autres équipes de recherche ont elles aussi cherché à obtenir de tels polymères. Froimowicz *et al.* ont synthétisé un polyglycérol hyperbranché contenant des fonctions anthracène pendantes [226] (Schéma I-35).

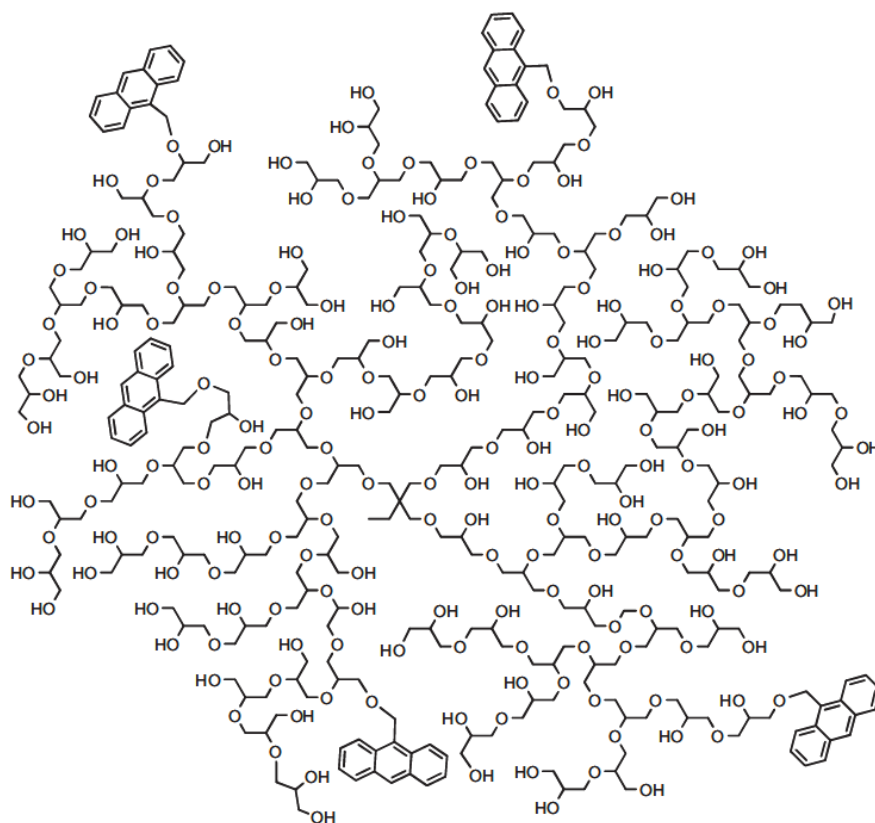


Schéma I-35 : Polyglycérol hyperbranché contenant des fonctions anthracène permettant sa réticulation réversible par addition 4+4 photo-induite [226].

Suivant un mode d'addition 4+4, les auteurs ont exposé leurs polymères à des UV de longueur d'onde $\lambda = 366$ nm permettant la réaction des motifs anthracène entre eux (Schéma I-36-2). Une irradiation à des longueurs d'onde plus courtes ($\lambda = 254$ nm) permet de dissocier les deux fonctions. La capacité d'auto-guérison du polymère est ainsi démontrée en réalisant une fissure dans le matériau et en l'exposant à des UV de 254 nm pour déréticuler le polymère et apporter de la mobilité à ses constituants, le tout facilité par la faible T_g du polyglycérol (-46 °C). Le matériau est conservé une nuit à TA dans l'obscurité avant d'être de nouveau irradié avec des UV de 366 nm pour permettre la reformation des nœuds de réticulation, autorisant le comblement de la fissure.

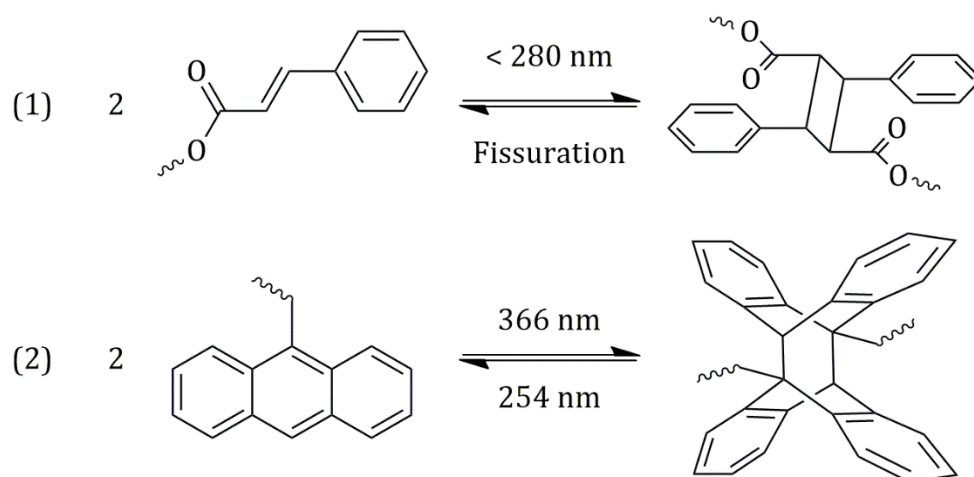


Schéma I-36 : Mécanismes de réticulations photo-induites. (1) Addition 2+2 [225]. (2) Addition 4+4 [226].

Ling *et al.* ont fabriqué un polyuréthane (Schéma I-37-2) réticulé par photoaddition de fonctions pendantes dérivées de la coumarine (7-(hydroxyéthoxy)-4-méthylcoumarine) [227], [228] (Schéma I-37-1). Les méthodes de caractérisation des propriétés auto-cicatrisantes du matériau sont similaires à celles de Froimowicz avec une double irradiation des polymères. Ils ont obtenu des taux de guérison satisfaisant avec une restauration de la contrainte à la rupture de 70 % après la première guérison puis de 62,9 et 56,6 % après respectivement une seconde puis une troisième guérison.

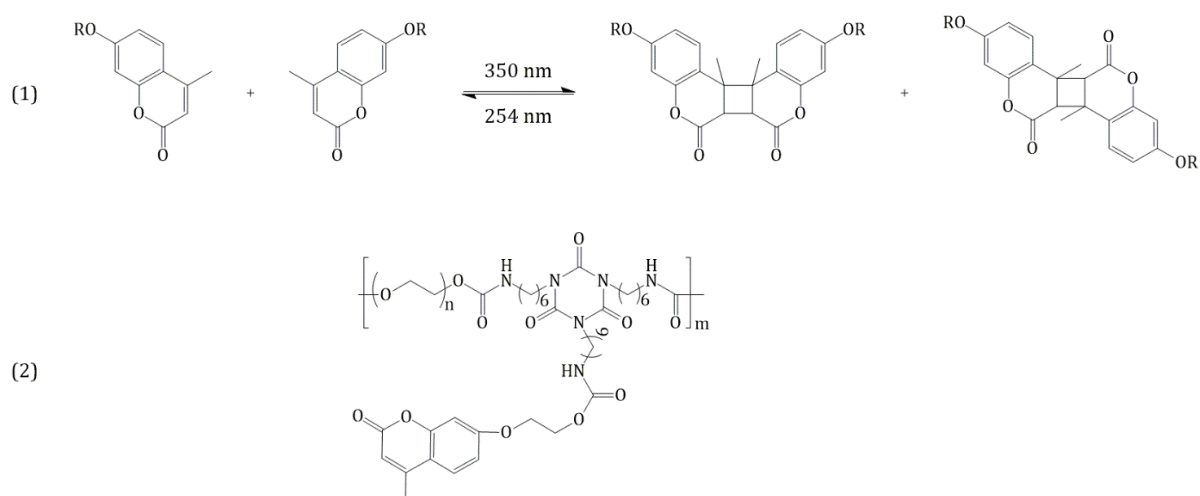


Schéma I-37 : 1) Photo-dimérisation réversible d'un dérivé de la coumarine. 2) Structure du polymère synthétisé par Ling *et al.* [227], [228].

La réversibilité de liaisons covalentes a un énorme potentiel pour permettre la réalisation de polymères auto-cicatrisants, mais bien qu'historiquement importante, ce n'est pas la seule façon de procéder qui a été étudiée. Si la chimie organique permet la formation de nœuds de réticulation par des réactions de cycloadditions 2+2 ou 4+4, la présence de complexes métalliques dans le polymère peut aussi avoir un effet similaire.

7.2.2. Complexes métalliques

L'utilisation de la réversibilité d'interactions métal-ligand permet aussi la fabrication de polymères auto-cicatrisants. En fonction de la force de la liaison métal-ligand, il est possible de jouer sur l'équilibre résistance mécanique/pouvoir auto-cicatrisant.

Bode *et al.* ont réalisé des polyméthacrylates comportant des fonctions terpyridine pendantes qu'ils ont réticulé en utilisant des ions Fe^{2+} apportés par du sulfate de fer(II) [229]. Les auteurs ont démontré la capacité d'auto-cicatrisation de leurs polymères à partir du moment où le lien entre la chaîne polyméthacrylate et les fonctions terpyridine est suffisamment flexible : un lien méthyle, donnant au polymère une T_g de 74 °C, n'autorise pas la cicatrisation du polymère après chauffage tandis que des liens butyle ($T_g = -2$ °C) et lauryle ($T_g = -65$ °C) permettent de réparer des coupures de plus en plus grandes en ne chauffant qu'à 100 °C pendant 40 minutes. Ceci démontre l'importance de la mobilité des chaînes pour obtenir un meilleur pouvoir auto-cicatrisant. Les mêmes auteurs ont réitéré leur expérience avec un polymère similaire mais en utilisant cette fois-ci un sel de cadmium pour la réticulation du matériau [230]. L'interaction entre le cadmium et les ligands terpyridine étant plus faible que dans le cas du fer(II), les auteurs ont montré la meilleure capacité d'auto-cicatrisation de leur nouveau polymère, avec une guérison apparaissant dès 70 °C. Des études approfondies, utilisant des modélisations mêlant mécanique quantique et mécanique moléculaire (QM/MM) ont montré que le mécanisme mis en jeu lors de la guérison était celui d'une décomplexation des complexes métal-ligands et non celui d'une dissociation d'agrégats ioniques, supposés présents dans le polymère Figure I-26 [231].

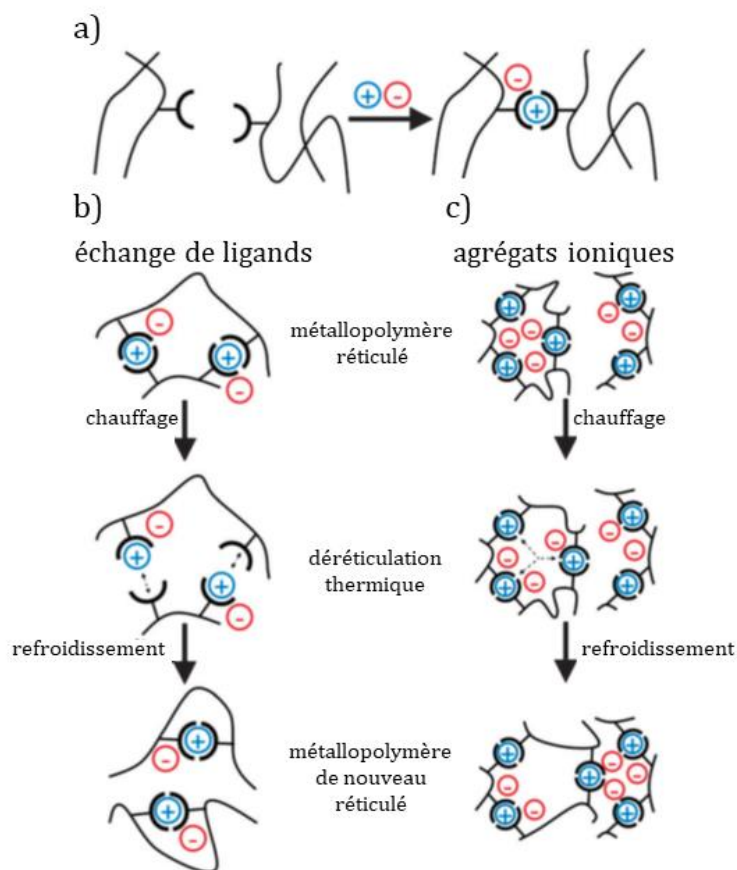


Figure I-26 : a) Réticulation d'un métalpolymère avec un sel métallique, b) et c) deux mécanismes a priori en compétition dans l'auto-guérison thermique d'un métalpolymère [231].

Bode *et al.* ont alors testé de nombreux métaux et contre-ions en utilisant le même polyméthacrylate [232]. On compte beaucoup d'autres exemples de ces complexes métalliques : des ligands triazole-pyridine liés à des ions Fe(II) ou Co(II) [233], de nouveaux des ligands terpyridine liés à des ions Mn(II) [234] ou picolinazide capable de chélater des ions Cu(I) [235]. On sait la nature capable de replier des protéines grâce à des interactions histidine-zinc, Enke *et al.* ont synthétisé des polyméthacrylates avec des histidines pendantes réticulés avec des sels de zinc $ZnCl_2$ ou $Zn(OAc)_2$ [236]. D'autres exemples plus récents ont fait l'état de polyméthacrylates possédant des complexes de palladium pincés entre deux atomes de soufre et un ligand acétonitrile qu'il est possible de réticuler réversiblement avec des agents de réticulation tétrafonctionnels à base de pyridine [237], de poly(benzimidazolyl pyridine) complexés par des ions Cu(II) [238] ou encore de polymères contenant des complexes de coordination Fe(III)-

2,6-pyridinedicarboxamide [239]. L'avantage de ces polymères réside dans le fait que la plupart du temps, de faibles températures permettent la guérison du matériau si les pièces sont mises en contact, certains pouvant même auto-cicatriser à température ambiante.

Burnworth *et al.* ont signé le premier article mentionnant un métalpolymère aux propriétés auto-cicatrisantes par application d'un stimulus lumineux [240]. Il s'agit alors d'un poly(éthylène-co-butylène) dont les bouts de chaînes sont fonctionnalisés par des ligands 2,6-bis(19-méthylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip) (Figure I-27). La différence de polarité entre le cœur hydrophobe et les ligands hydrophiles est telle qu'il doit y avoir séparation de phase entre les deux. Suite à l'introduction dans le polymère de $Zn(NTf_2)_2$ ou de $La(NTf_2)_3$, la complexation entre les cations métalliques et les bouts de chaîne des polymères s'opère, suivie par l'augmentation de la viscosité du mélange.

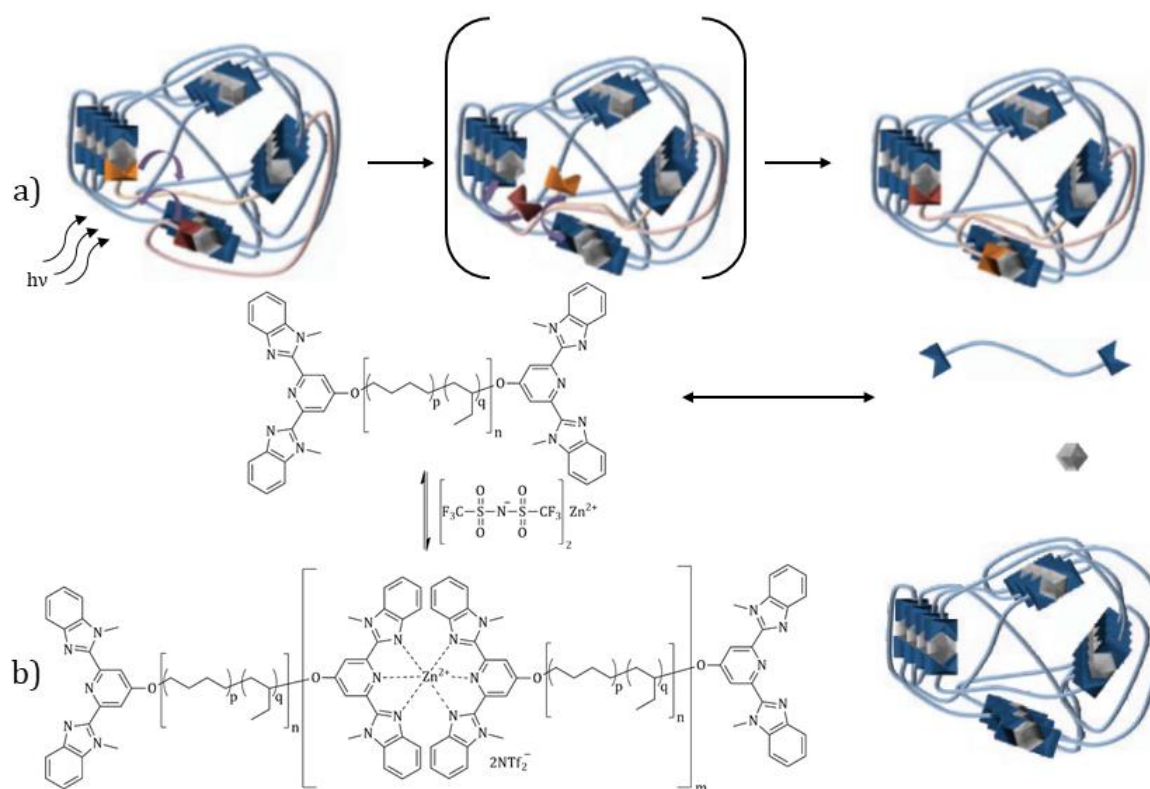


Figure I-27 : Décomplexation-recomplexation photothermique d'un polymère contenant des fonctions 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip) en bouts de chaîne avec un sel de Zn(II) [240].

Les auteurs forment des films avec leurs polymères qu'ils coupent en surface pour tester leurs propriétés auto-cicatrisantes. L'exposition du polymère à une lampe UV ($320 < \lambda < 390$ nm) pendant 30 s suffit à réparer complètement une coupure précédemment réalisée dans le matériau. La guérison provient de la dissociation des complexes sous l'effet d'une conversion photothermique ; l'irradiation du polymère entraînant une augmentation de la température de près de 170 K.

7.2.3. Liaisons ioniques

Les liaisons ioniques ont des énergies de dissociation très importantes et peuvent être utilisées pour la conception de matériaux auto-cicatrisants. Das *et al.* ont proposé des copolymères poly(isoprène-co-butylène) réticulés après l'incorporation de fonctions imidazole pendantes. La présence du contre-ion bromure assure la réticulation du matériau [241] (Figure I-28). Le caractère ionique du nœud de réticulation permet sa dissociation sous l'effet de la propagation de la fissure et sa reformation suite à la remise en contact des matériaux.

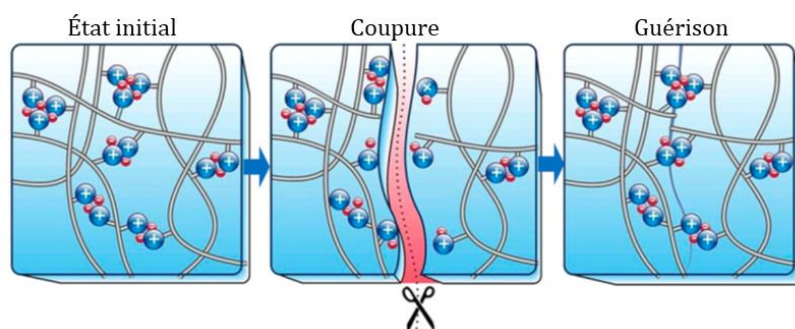


Figure I-28 : Mécanisme de cicatrisation d'un polymère présentant des nœuds de réticulation physiques ioniques [241].

Peng *et al.* ont synthétisé des polymères réticulés de deux façon : une première classe de monomères permet la réticulation par des adduits de DA et une seconde, constitués d'amines tertiaires et d'acides carboxyliques, permet une réticulation ionique du matériau [242]. Ces polymères présentent une assez grande résistance à la rupture (13

MPa), une très grande extensibilité (480 %) ainsi qu'un potentiel de guérison allant jusqu'à 86 %. La variation des unités chargées permet la création d'autres systèmes : Cuthbert *et al.* ont utilisé des paires phosphonium/acide carboxylique [243], Sun des paires imidazolium/sulfonate [244], ou en encore Tao Lin Sun [245] et Ihsan [246] des paires ammonium quaternaire aliphatique/sulfonate. Ces matériaux présentent tous de bons pouvoirs d'auto-guérison mais aussi une caractéristique qui, bien que très utile à beaucoup d'égards, est un désavantage majeur en ce qui concerne une potentielle application pour un usage spatial : leur caractère ionique. De fait ce sont des matériaux extrêmement hygroscopiques qui sont presque tous des hydrogels.

7.2.4. Liaisons faibles

Il est tout à fait envisageable de concevoir un matériau dont les nœuds de réticulation se basent sur des interactions faiblement énergétiques, telles que des liaisons hydrogène [247–249], de Van der Waals [250] ou des recouvrements π - π (π -stacking) [251] pour ne citer qu'eux. À titre d'exemple, Guadagno *et al.* ont par exemple synthétisé des résines époxy caoutchoutiques chargées de nanotubes de carbones eux-mêmes liés à des fonctions barbiturate à hauteur d'environ 0,5 % massique (Schéma I-38). Les fonctions barbiturate peuvent former des liaisons hydrogènes entre elles, conférant au polymère des propriétés auto-cicatrisantes [247]. Le fort taux de réticulation de la résine époxy ne permet cependant pas une grande mobilité moléculaire ce qui se traduit par un faible recouvrement des propriétés mécaniques lors d'essais de traction-allongement (environ 50 %) après guérison.

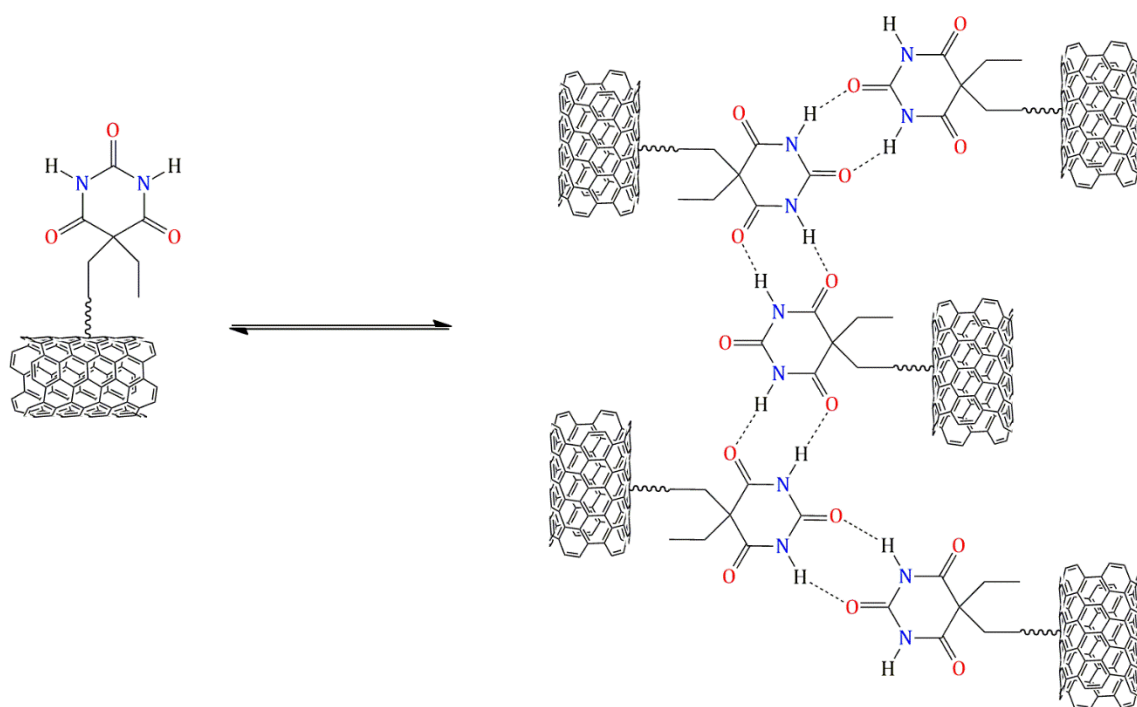


Schéma I-38 : Formation de liaisons hydrogènes entre des fonctions barbiturate liées de façon covalente à des nanotubes de carbone [247].

En utilisant des copolymères de commodité tels que des poly(méthacrylates de méthyle)-co-poly(butylacrylate), Urban *et al.* ont réalisé un polymère auto-cicatrisant se basant sur la réversibilité des liaisons de Van der Waals que peuvent former les deux co-monomères (Schéma I-39) [250]. En effet, en ajustant finement les fractions molaires des deux monomères, les auteurs ont démontré qu'il était possible de faire interagir les groupements latéraux de façon à obtenir une grande densité d'énergie de cohésion au sein du polymère, assurant des propriétés mécaniques suffisantes à leur polymère. Il est alors nécessaire que les copolymères soit alternés avec une faible composante statistique, ce que les auteurs nomment *alternating/random* (les rapports molaires des deux monomères se situant entre 45 et 50 %).

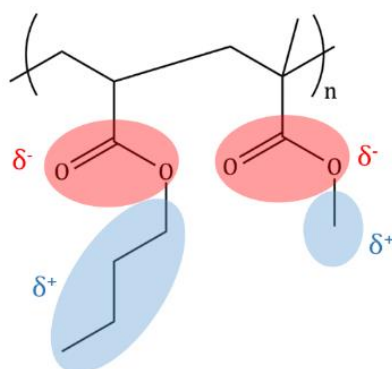


Schéma I-39 : Poly(butylacrylate/méthacrylate de méthyle) utilisé par Urban et al. pour la synthèse de matériau autocicatrisant basé sur des interactions faibles de type Van der Waals [250].

Il est aussi possible de réaliser des assemblages supramoléculaires de type recouvrement π - π : c'est ce qu'a fait l'équipe de Burattini en 2010 [251]. En synthétisant d'une part un polyéther contenant régulièrement des unités diimide aromatiques pauvres en électron et d'autre part un polyuréthane terminé par des fonctions pyrenyl riches en électrons (Schéma I-40), les auteurs ont développé un « interpolymère » élastomère présentant de bonnes propriétés d'auto-guérison. En effet, les unités citées précédemment peuvent se recouvrir formant un assemblage supramoléculaire dénommé π -stacking. Ce polymère peut recouvrir jusqu'à 91 % de son allongement à la rupture et 95 % de son module d'Young après avoir été fracturé et guéri une première fois. Attention toutefois, les propriétés mécaniques d'origine de ce polymère sont loin d'être exceptionnelles puisque par exemple son module d'Young n'atteint même pas le mégapascal.

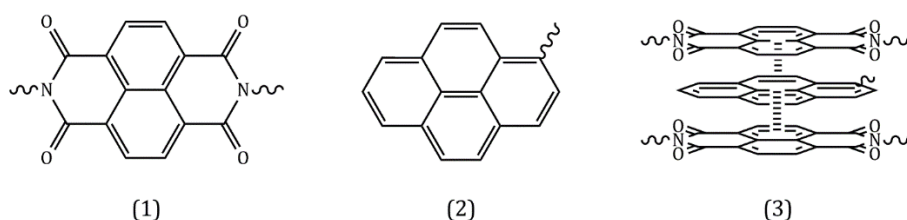


Schéma I-40 : 1) motif diimide 2) motif pyrenyl 3) recouvrement π entre les motif diimide et pyrenyl selon Burattini et al. [251].

Ainsi, bien que des matériaux basés sur des liaisons faibles aient été développés, leurs propriétés mécaniques sont souvent trop faibles devant les matériaux réticulés avec des liaisons plus fortes, et ne pourraient se substituer aux résines silicones que nous étudions dans ses travaux de thèse.

Les différents matériaux présentés dans ce chapitre ont comme point commun d'être basés sur la réversibilité des interactions entre leurs constituants. Quelles qu'elles soient (liaisons covalentes, ioniques, métalliques ou faibles), ces interactions sont les garantes de la réticulation des polymères et sont donc responsables de leurs propriétés mécaniques. Au cours du processus de guérison, puisque le nombre de ces interactions diminue fortement, on assiste à une perte de l'intégrité du réseau formé par les polymères se traduisant par une chute marquée de la viscosité des matériaux. Afin de parer ce phénomène, une nouvelle classe de matériaux à fait son apparition au début des années 2010 : les vitrimères.

7.2.5. Vitrimères

Les matériaux auto-cicatrisants présentés plus haut ont ouvert la voie vers la création de polymères réticulés et recyclables. En effet, lors de l'application du stimulus déclenchant la réversibilité des liens, le polymère se comporte rhéologiquement comme un thermoplastique et il est alors possible de le remouler ou de le solvater. Cependant, pour certaines applications, cette chute rapide des propriétés mécaniques est problématique. En 2005, Scott *et al.* ont réalisé un polymère réticulé qui, lorsqu'irradié dans le proche UV, peut subir une scission réversible de sa chaîne principale provoquant un réarrangement de cette dernière [252]. Ce polymère est alors capable de relaxer des contraintes mécaniques extérieures sans perte de ses propriétés mécaniques. La clé de ce mécanisme réside dans un transfert de chaîne par addition-fragmentation en présence d'un radical photo-induit (Schéma I-41). Même s'ils possèdent des propriétés nouvelles, ces polymères souffrent de l'aspect radicalaire de la réaction d'échange qui limite leur adaptabilité dans le temps du fait des réactions de recombinaisons apparaissant inévitablement.

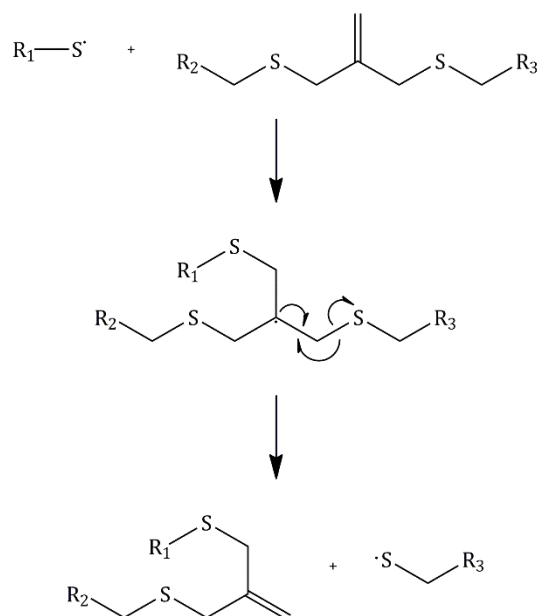


Schéma I-41 : Mécanisme de transfert de chaîne par addition fragmentation proposé par Scott et al.

C'est en 2011 que l'aire des vitrimères a vraiment commencé avec les travaux de Montarnal *et al.* Ces derniers ont synthétisé des résines époxy par la réaction de diglycidyl éther de Bisphénol A (DGEBA) et d'un mélange d'acides di- et tricarboxyliques [253]. Des suites de la polymérisation du système, des réactions de transestérification sont possibles en présence d'acétate de zinc ($Zn(ac)_2$). Or cette réaction de transestérification se produit de telle façon que la quantité de nœuds de réticulation dans le réseau reste constante (Schéma I-42). Les auteurs démontrent l'insolubilité de leur polymère ainsi que la baisse graduelle de la viscosité du polymère lors de sa chauffe, caractéristique de la silice vitreuse, et qui n'avait alors jamais été observée dans le cas de polymères organiques.

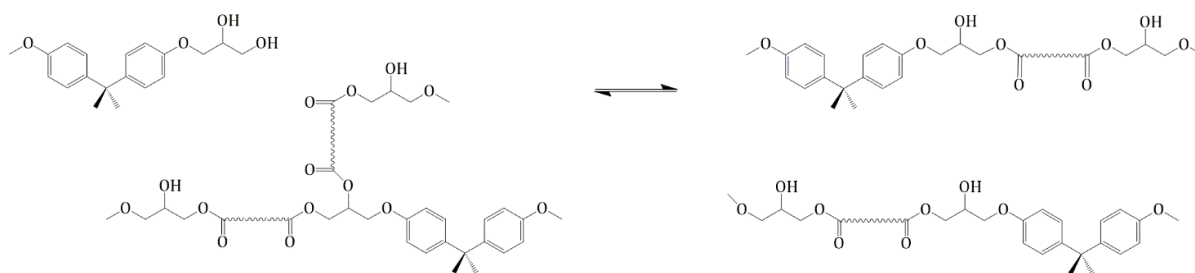


Schéma I-42 : Réaction d'échange par transestérification dans les résines époxy développées par Montarnal et al [253].

C'est cette similarité avec le verre qui a poussé les auteurs à dénommer cette nouvelle classe de matériaux vitrimères. Les auteurs ont rendu possible l'existence d'un polymère thermodurcissable remodelable à façon en appliquant un stimulus thermique, et ce, sans modifier grandement les propriétés mécaniques du polymère d'origine. Contrairement aux matériaux auto-cicatrisants classiques, que l'on pourrait aussi nommer réseaux covalents adaptatifs dissociatifs (*dissociative CANs*), puisqu'ils nécessitent la rupture d'un nœud de réticulation avant d'en reformer un, les vitrimères appartiennent à la classe des réseaux covalents adaptatifs associatifs (*associative CANs*). En effet, la rupture d'un nœud de réticulation n'a lieu qu'en concomitance avec la formation d'une nouvelle liaison chimique : la densité de réticulation du réseau reste ainsi constante (Figure I-29).

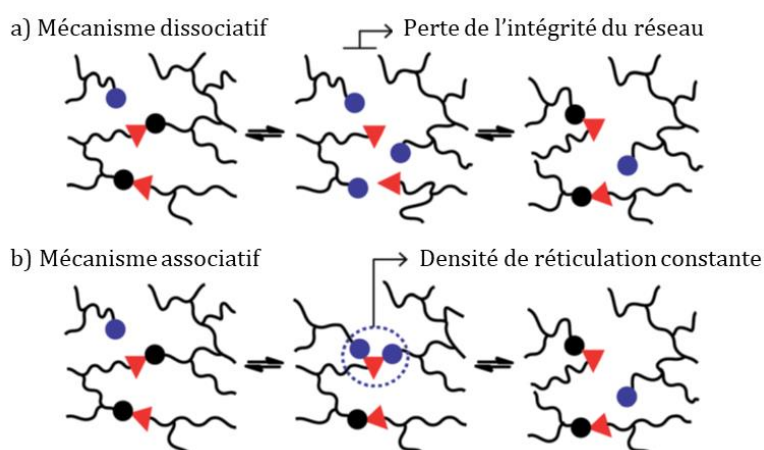


Figure I-29 : Réseaux covalents adaptatifs (CANs) : a) dissociatif, b) associatif [254].

Dès lors, de nouvelles chimies permettant la formation de tels réseaux associatifs ont été proposées. On peut citer parmi elle la transamination d'uréthanes vinylogues par Du Prez *et al.* telle que présentée Schéma I-43 [255].

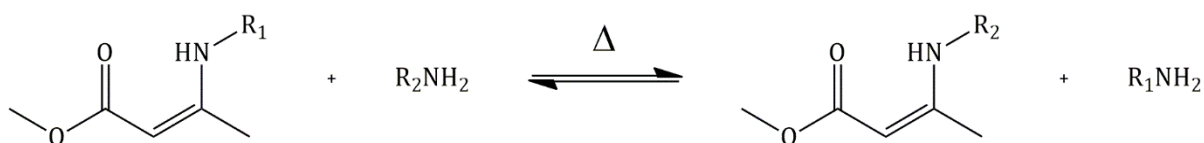


Schéma I-43 : Transamination réversible des uréthanes vinylogues.

Les matériaux formés ont des propriétés mécaniques similaires à ceux de Montarnal mais des temps de relaxation beaucoup plus courts d'environ 3 minutes à 150 °C. De plus, cette réaction d'échange peut avoir lieu sans catalyseur via une addition de Michael. Une résine PDMS basée sur cette chimie a été développée par Stukenbroeker et son équipe en 2017 [256]. Drockenmuller *et al.* ont réalisé des vitrimères sur la base d'une réaction de transalkylation de sels de triazolium (Schéma I-44) [257]. Les temps de relaxation de ces réseaux sont assez courts (de l'ordre de 30 minutes à 130 °C à quelques secondes à 200 °C) et les propriétés rhéologiques du réseau peuvent être ajustées par un choix judicieux de contre-anion.

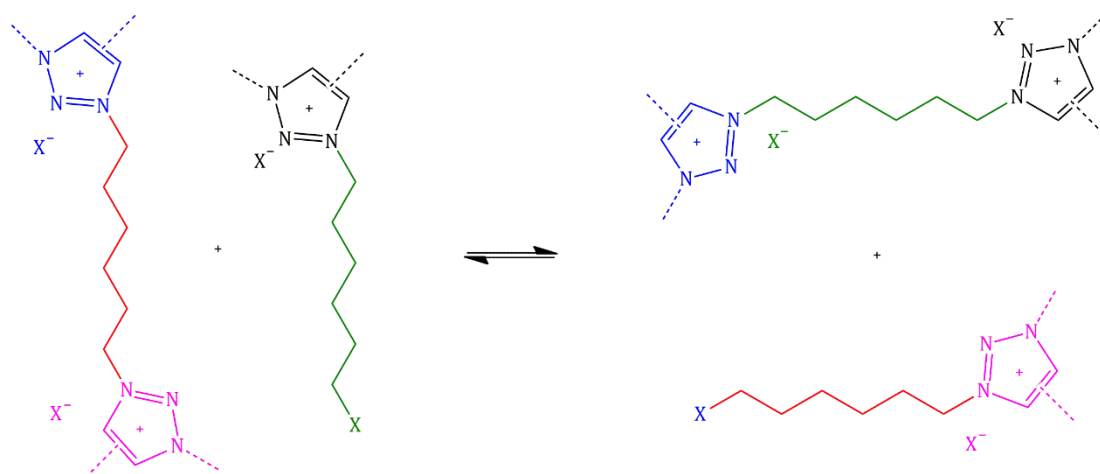


Schéma I-44 : Réaction de transalkylation de sels de triazolium telle que proposée par Drockenmuller *et al.*

De nombreuses chimies ont été élaborées et Denissen *et al.* ont rédigé à ce sujet un article de revue couvrant les premières années de recherches sur l'élaboration des vitrimères [254].

En 2019, Breuillac *et al.* ont réalisé un polybutadiène réticulé de manière à la fois statique et dynamique [258]. La partie dynamique des nœuds de réticulation se base sur la réaction d'échange rendue possible par la présence de fonctions dioxaborolane (Schéma I-45). Les auteurs montrent que tant que la densité de liens statiques entre les chaînes est suffisamment faible, le polymère obtenu peut être recyclé de façon satisfaisante.

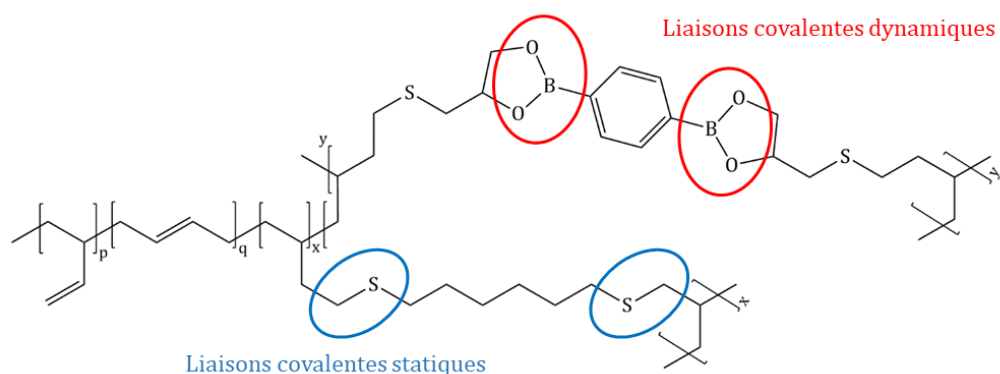


Schéma I-45 : Réseau de réticulation double dans un polybutadiène préparé par Breuillac et al. En bleu les liens covalents statiques, en rouge les dynamiques.

Le parti a été pris durant les travaux présentés ici de conserver le savoir-faire déjà acquis par MAP coatings concernant la réticulation des PDMS par réaction d'hydrosilylation, ainsi la possibilité de réaliser des matériaux vitrimères a d'emblée été écartée. C'est pourquoi le dernier chapitre de cette thèse concerne l'élaboration de matériau présentant un réseau double statique et dynamique. Le réseau statique est assuré par la réaction d'hydrosilylation tandis que le dynamique est basé sur les réactions thermo-induites de DA, r-DA.

8. Références

- [1] X. Li, X. Zhang, X. Ren, M. Fritsche, J. Wickert, et H. Schuh, « Precise positioning with current multi-constellation Global Navigation Satellite Systems: GPS, GLONASS, Galileo and BeiDou », *Sci. Rep.*, vol. 5, n° 1, p. 8328, juill. 2015, doi: 10.1038/srep08328.
- [2] P. Touboul¹, G. Métris, M. Rodrigues, Y. André, Q. Baghi, J. Bergé, D. Boulanger, S. Bremer, P. Carle, R. Chhun, B. Christophe, V. Cipolla, T. Damour, P. Danto, H. Dittus, P. Fayet, B. Foulon, C. Gageant, P.-Y. Guidotti, D. Hagedorn, E. Hardy, P.-A. Huynh, H. Inchauspe, P. Kayser, S. Lala, C. Lämmerzahl, V. Lebat, P. Leseur, F. Liorzou, M. List, F. Löffler, I. Panet, B. Pouilloux, P. Prieur, A. Rebray, S. Reynaud, B. Rievers, A. Robert, H. Selig, L. Serron, T. Sumner, N. Tanguy, et P. Visser « MICROSCOPE Mission: First Results of a Space Test of the Equivalence Principle », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, n° 23, p. 231101, déc. 2017, doi: 10.1103/PhysRevLett.119.231101.
- [3] F. Vatalaro, G. E. Corazza, C. Caini, et C. Ferrarelli, « Analysis of LEO, MEO, and GEO global mobile satellite systems in the presence of interference and fading », *IEEE J. Sel. Areas Commun.*, vol. 13, n° 2, p. 291-300, févr. 1995, doi: 10.1109/49.345873.
- [4] J. P. Loftus, « The management of the geostationary environment », *Acta Astronaut.*, vol. 44, n° 7-12, p. 645-648, avr. 1999, doi: 10.1016/S0094-5765(99)00097-1.

- [5] L. Perek, « The scientific and technical aspects of the geostationary orbit », *Acta Astronaut.*, vol. 17, n° 6, p. 589-598, 1988.
- [6] R. Jehn, V. Agapov, et C. Hernández, « The situation in the geostationary ring », *Adv. Space Res.*, vol. 35, n° 7, p. 1318-1327, janv. 2005, doi: 10.1016/j.asr.2005.03.022.
- [7] J. Dever, B. Banks, K. de Groh, et S. Miller, « Degradation of Spacecraft Materials », in *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier, 2012, p. 717-770.
- [8] A. K. Sharma et N. Sridhara, « Degradation of thermal control materials under a simulated radiative space environment », *Adv. Space Res.*, vol. 50, n° 10, p. 1411-1424, nov. 2012, doi: 10.1016/j.asr.2012.07.010.
- [9] V. I. Degtjarev, G. V. Popov, et A. D. Johnstone, « Solar wind control of spacecraft charging conditions in geostationary orbit during magnetic storms », *Adv. Space Res.*, vol. 26, n° 1, p. 37-40, janv. 2000, doi: 10.1016/S0273-1177(99)01024-8.
- [10] R. E. Erlandson, D. G. Sibeck, R. E. Lopez, L. J. Zanetti, et T. A. Potemra, « Observations of solar wind pressure initiated fast mode waves at geostationary orbit and in the polar cap », *J. Atmospheric Terr. Phys.*, vol. 53, n° 3-4, p. 231-239, mars 1991, doi: 10.1016/0021-9169(91)90107-I.
- [11] V. Pilipenko, N. Yagova, N. Romanova, et J. Allen, « Statistical relationships between satellite anomalies at geostationary orbit and high-energy particles », *Adv. Space Res.*, vol. 37, n° 6, p. 1192-1205, janv. 2006, doi: 10.1016/j.asr.2005.03.152.
- [12] J.-G. Wu, L. Eliasson, H. Lundstedt, A. Hilgers, L. Andersson, et O. Norberg, « Space environment effects on geostationary spacecraft analysis and prediction.pdf », *Adv. Space Res.*, vol. 26, n° 1, p. 31-36, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)01023-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)01023-6).
- [13] R. L. Crabb, « Solar Cell Radiation Damage », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 43, n° 1/2, p. 93-103, 1994.
- [14] H. Brooks, « Radiation Effects in Materials », *J. Appl. Phys.*, vol. 30, n° 8, p. 1128-1124, 1959.
- [15] S. B. Gabriel, D. A. Spilling, et J. C. Amieux, « Effects of the space environment on the calibration and performance of remote sensing instruments », *Adv. Space Res.*, vol. 19, n° 9, p. 1359-1365, janv. 1997, doi: 10.1016/S0273-1177(97)00244-5.
- [16] H. Zell, « Radiation Belts with Satellites », NASA, mars 23, 2015. http://www.nasa.gov/mission_pages/sunearth/news/gallery/20130228-radiationbelts.html (consulté le avr. 23, 2020).
- [17] H. Shimamura, E. Miyazaki, J. Ishizawa, R. Yamanaka, Y. Kimoto, S. Remaury et P. Nabarra, « Joint evaluation of space materials by CNES and JAXA », JAXA-CNES, France, Proceedings ISMSE-11, 2009.
- [18] P. A. Fernandes, B. A. Larsen, M. F. Thomsen, R. M. Skoug, G. D. Reeves, M. H. Denton, R. H. W. Friedel, H. O. Funsten, J. Goldstein, M. G. Henderson, J.-M. Jahn, E. A. MacDonald et D. K. Olson, « The plasma environment inside geostationary orbit: A Van Allen Probes HOPE survey: HOPE Magnetosphere Composition Survey », *J. Geophys. Res. Space Phys.*, vol. 122, n° 9, p. 9207-9227, sept. 2017, doi: 10.1002/2017JA024160.
- [19] A. Sicard, D. Boscher, S. Bourdarie, D. Lazaro, D. Standarovski, et R. Ecoffet, « GREEN: the new Global Radiation Earth ENvironment model (beta version) », *Ann. Geophys.*, vol. 36, n° 4, p. 953-967, juill. 2018, doi: 10.5194/angeo-36-953-2018.
- [20] ESA-ESTEC, « Measurements of thermo-optical properties of thermal control materials », European cooperation for space standardization, The Netherlands, ECSS-Q-ST-70-09C, 2008.
- [21] R. Dmowska et J. R. Holton, « The Global Energy Balance », in *Global Physical Climatology*, vol. 56, 1994, p. 18-39.

- [22] G. L. Stephens, D. O'Brien, P. J. Webster, P. Pilewski, S. Kato, et J. Li, « The albedo of Earth: The Albedo of Earth », *Rev. Geophys.*, vol. 53, n° 1, p. 141-163, mars 2015, doi: 10.1002/2014RG000449.
- [23] R. T. Pierrehumbert, « Infrared radiation and planetary temperature », *Phys. Today*, vol. 64, n° 1, p. 33, 2011, doi: 10.1063/1.3541943.
- [24] A. F. Barghouty et S. A. Thibeault, « The Exploration Atmospheres Working Group's Report on Space Radiation Shielding Materials », Langley Research Center, Hampton, Virginia, NASA/TM-2006-214604, 2006.
- [25] P. C. Wise, « Spacecraft thermal control technology: Design challenges into the 1990's », *Acta Astronaut.*, vol. 14, p. 489-502, janv. 1986, doi: 10.1016/0094-5765(86)90148-7.
- [26] D. Faye et J. Marco, « Effects of ultraviolet and protons radiations on thermal control coatings after contamination », in *Proceedings of the 9th symposium on materials in a space environment*, The Netherlands: ESA publication division, p. 527-533.
- [27] L. Kauder, « Spacecraft Thermal Control Coatings References », NASA, Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, NASA/TP-2005-212792, 2005.
- [28] H. Henninger, « Solar Absorptance and Thermal Emittance of Some Common Spacecraft Thermal-Control Coatings », NASA-BP-1121, 1984.
- [29] J. K. Fink, « Silicones », in *Reactive Polymers: Fundamentals and Applications*, 3rd edition., Leoben, Autriche: Elsevier, 2018, p. 303-325.
- [30] M. Andriot, J.V. DeGroot Jr., R. Meeks, E. Gerlach, M. Jungk, A.T. Wolf, S. Cray, T. Easton, A. Mountney, S. Leadley, S.H. Chao, A. Colas, F. de Buyl, A. Dupont, J.L. Garaud, F. Gubbels, J.P. Lecomte, B. Lenoble, S. Stassen, C. Stevens, X. Thomas et G. Shearer, « Silicones in Industrial Applications », in *Inorganic Polymers*, Nova Science., NY, 2007.
- [31] A. Colas, « Silicone Chemistry », in *Silicones in Pharmaceutical Applications*, Midland, MI: Dow Corning Healthcare Industries, 2001, p. 24.
- [32] A. Colas, « Silicones: Preparation, Properties and Performance », Dow Corning Corporation, USA, 01-3077-01, 2005.
- [33] P. Schwaderer, E. Funk, F. Achenbach, J. Weis, C. Bräuchle, et J. Michaelis, « Single-Molecule Measurement of the Strength of a Siloxane Bond [†] », *Langmuir*, vol. 24, n° 4, p. 1343-1349, févr. 2008, doi: 10.1021/la702352x.
- [34] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, 2007.
- [35] J. E. Mark, « Overview of Siloxane Polymers », in *Silicones and Silicone-Modified Materials*, vol. 729, S. J. Clarson, J. J. Fitzgerald, M. J. Owen, et S. D. Smith, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, 2000, p. 1-10.
- [36] D. Fragiadakis, P. Pissis, et L. Bokobza, « Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites », *Polymer*, vol. 46, n° 16, p. 6001-6008, juill. 2005, doi: 10.1016/j.polymer.2005.05.080.
- [37] D. Cai, A. Neyer, R. Kuckuk, et H. M. Heise, « Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials », *J. Mol. Struct.*, vol. 976, n° 1-3, p. 274-281, juill. 2010, doi: 10.1016/j.molstruc.2010.03.054.
- [38] C. Corden, D. Tyrer, H. Menadue, J. Calero, J. Dade, et R. Leferink, « Socio-economic evaluation of the global silicones industry », Global Silicones Council, London, UK, mars 2016.
- [39] D. H. Filsinger et D. B. Bourrie, « Silica to Silicon: Key Carbothermic Reactions and Kinetics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 73, n° 6, p. 1726-1732, juin 1990, doi: 10.1111/j.1151-2916.1990.tb09820.x.

- [40] E. G. Rochow, « The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 67, n° 6, p. 963-965, 1945, doi: 10.1021/ja01222a026.
- [41] F. de Buyl, « Silicone sealants and structural adhesives », *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 21, n° 5, p. 411-422, janv. 2001, doi: 10.1016/S0143-7496(01)00018-5.
- [42] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, et G. Hutchins, « Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry », p. 10, 1997.
- [43] M. Igarashi, T. Matsumoto, T. Kobayashi, K. Sato, W. Ando, S. Shimada, M. Hara et H. Uchida, « Ir-catalyzed hydrosilylation reaction of allyl acetate with octakis(dimethylsiloxy)octasilsesquioxane and related hydrosilanes », *J. Organomet. Chem.*, vol. 752, p. 141-146, févr. 2014, doi: 10.1016/j.jorganchem.2013.11.035.
- [44] M. Zhang et A. Zhang, « Iron-catalyzed hydrosilylation reactions », *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 24, n° 11, p. 751-757, nov. 2010, doi: 10.1002/aoc.1701.
- [45] K. Riener, M. P. Högerl, P. Gigler, et F. E. Kühn, « Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones: Catalyst Development and Mechanistic Insights », *ACS Catal.*, vol. 2, n° 4, p. 613-621, avr. 2012, doi: 10.1021/cs200571v.
- [46] G. K. Min et T. Skrydstrup, « Regioselective Rh(I)-Catalyzed Sequential Hydrosilylation toward the Assembly of Silicon-Based Peptidomimetic Analogues », *J. Org. Chem.*, vol. 77, n° 14, p. 5894-5906, juill. 2012, doi: 10.1021/jo300904z.
- [47] C. S. Marques et A. J. Burke, « Rh(I)-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation and Hydroboration/Oxidation Reactions Using Berens Ligand », *Synth. Commun.*, vol. 38, n° 23, p. 4207-4214, nov. 2008, doi: 10.1080/00397910802323106.
- [48] Y. Nakajima et S. Shimada, « Hydrosilylation reaction of olefins: recent advances and perspectives », *RSC Adv.*, vol. 5, n° 26, p. 20603-20616, 2015, doi: 10.1039/C4RA17281G.
- [49] B. D. Karstedt, « Platinum Complexes of Unsaturated Siloxanes and Platinum Containing Organopolysiloxanes », 3775452, nov. 27, 1973.
- [50] J. L. Speier, R. Zimmerman, et J. Webster, « The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part I. The Use of Phenylsilane, Diphenylsilane, Phenylmethylsilane, Amylsilane and Tribromosilane », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, n° 10, p. 2278-2281, mai 1956, doi: 10.1021/ja01591a068.
- [51] R. Hofmann, M. Vlatković, et F. Wiesbrock, « Fifty Years of Hydrosilylation in Polymer Science: A Review of Current Trends of Low-Cost Transition-Metal and Metal-Free Catalysts, Non-Thermally Triggered Hydrosilylation Reactions, and Industrial Applications », *Polymers*, vol. 9, n° 12, p. 534, oct. 2017, doi: 10.3390/polym9100534.
- [52] J. Chalk et J. F. Harrod, « Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, n° 1, p. 16-21, 1965, doi: 10.1021/ja01079a004.
- [53] L. N. Lewis, J. Stein, R. E. Colborn, Y. Gao, et J. Dong, « The chemistry of fumarate and maleate inhibitors with platinum hydrosilylation catalysts », *J. Organomet. Chem.*, vol. 521, p. 221-227, 1996.
- [54] F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, et D. Saunders, « Heterogeneous Inhibition of Homogeneous Reactions: Karstedt Catalyzed Hydrosilylation », *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, n° 7, p. 1714-1721, févr. 2002, doi: 10.1021/jp0128933.
- [55] M. N. Sathyanarayana et M. Yaseen, « Role of promoters in improving adhesion of organic coatings to a substrate », *Prog. Org. Coat.*, vol. 26, p. 275-313, 1995.
- [56] S. Siegel et T. Stewart, « Vacuum-ultraviolet photolysis of polydimethylsiloxane. Gas yields and energy transfer », *J. Phys. Chem.*, vol. 73, n° 4, p. 823-828, avr. 1969, doi: 10.1021/j100724a012.

- [57] S. Siegel et H. Judeikis, « EPR Study of the Biphotonic Nature of the Solute-Sensitized Photodecomposition of Polydimethylsiloxane », *J. Chem. Phys.*, vol. 43, n° 2, p. 343-351, juill. 1965, doi: 10.1063/1.1696750.
- [58] V. N. Vasilets, A. V. Kovalchuk, et A. N. Ponomarev, « Photooxidation of siloxane polymers under vacuum ultraviolet irradiation », *J. Photopolym. Sci. Technol.*, vol. 7, n° 1, p. 165-174, 1994.
- [59] A. D. Delman, M. Landy, et B. B. Simms, « Photodecomposition of polymethylsiloxane », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 7, n° 12, p. 3375-3386, déc. 1969, doi: 10.1002/pol.1969.150071210.
- [60] B. Schnyder, T. Lippert, R. Kötz, A. Wokaun, V.-M. Graubner, et O. Nuyken, « UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry », *Surf. Sci.*, vol. 532-535, p. 1067-1071, juin 2003, doi: 10.1016/S0039-6028(03)00148-1.
- [61] E. A. Waddell, S. Shreeves, H. Carrell, C. Perry, B. A. Reid, et J. McKee, « Surface modification of Sylgard 184 polydimethylsiloxane by 254nm excimer radiation and characterization by contact angle goniometry, infrared spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, n° 17, p. 5314-5318, juin 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.02.087.
- [62] F. Virlogeux, D. Bianchini, F. Delor-Jestin, M. Baba, et J. Lacoste, « Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber », *Polym. Int.*, vol. 53, n° 2, p. 163-168, févr. 2004, doi: 10.1002/pi.1329.
- [63] K. Stathi, P. A. Tarantili, et G. Polyzois, « The effect of accelerated ageing on performance properties of addition type silicone biomaterials », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 21, n° 5, p. 1403-1411, mai 2010, doi: 10.1007/s10856-010-3991-y.
- [64] Y. Israeli, J.-L. Philippart, J. Cavezzan, J. Lacoste, et J. Lemaire, « Photo-oxidation of polydimethylsiloxane oils Part I-effect of silicon hydride groups », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 36, p. 179-185, 1992.
- [65] Y. Israeli, J. Cavezzan, et J. Lacoste, « Photo-oxidation of polydimethylsiloxane oils Part II-effect of vinyl groups », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 37, p. 201-208, 1992.
- [66] Y. Israeli, J. Lacoste, J. Cavezzan, et J. Lemaire, « Photo-oxidation of polydimethylsiloxane oils Part III-effect of dimethylene groups », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 42, p. 267-279, 1993.
- [67] Y. Israeli, J. Lacoste, J. Cavezzan, et J. Lemaire, « Photooxidation of polydimethylsiloxane oils and resins. IV—effect of phenyl groups », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 47, n° 3, p. 357-362, janv. 1995, doi: 10.1016/0141-3910(94)00128-6.
- [68] H. Jochem, « Dégradations de résines silicones en environnement spatial géostationnaire », Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [69] A. A. Miller, « Radiation Chemistry of Polydimethylsiloxane. I. Crosslinking and Gas Yields », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, n° 14, p. 3519-3523, juill. 1960, doi: 10.1021/ja01499a011.
- [70] A. Charlesby, « Changes in silicone polymeric fluids due to high-energy radiation », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 230, n° 1180, p. 120-135, juin 1955, doi: 10.1098/rspa.1955.0116.
- [71] M. G. Ormerod et A. Charlesby, « The radiation chemistry of some polysiloxanes: An electron spin resonance study », *Polymer*, vol. 4, p. 459-470, janv. 1963, doi: 10.1016/0032-3861(63)90059-4.
- [72] A. Charlesby et P. G. Garratt, « Radiation protection in irradiated dimethylsiloxane polymers », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 273, n° 1352, p. 117-132, avr. 1963, doi: 10.1098/rspa.1963.0078.

- [73] H. A. Dewhurst et L. E. St Pierre, « Radiation Chemistry of Hexamethyldisiloxane, a Polydimethylsiloxane Model », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, n° 8, p. 1063-1065, 1960.
- [74] H. Menhofer et H. Heusinger, « Radical formation in polydimethylsiloxanes and polydimethyldiphenylsiloxanes studied by the ESR spintrap technique », *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.*, vol. 29, n° 4, p. 243-251, janv. 1987, doi: 10.1016/1359-0197(87)90029-4.
- [75] D. J. T. Hill, C. M. L. Preston, D. J. Salisbury, et A. K. Whittaker, « Molecular weight changes and scission and crosslinking in poly(dimethyl siloxane) on gamma radiolysis », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 62, n° 1, p. 11-17, juill. 2001, doi: 10.1016/S0969-806X(01)00416-9.
- [76] H. Jochem, V. Rejsek-Riba, E. Maerten, S. Remaury, S. Solé, G. Sierra, A. Baceiredo et O. Guillaumon, « Effects of 400 keV electrons flux on two space grade silicone rubbers », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 141, n° 1, p. 189-194, août 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.05.002.
- [77] A. Roggero, E. Dantras, T. Paulmier, C. Tonon, S. Dagrass, S. Lewandowski, D. Payand, « Inorganic fillers influence on the radiation-induced ageing of a space-used silicone elastomer », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, p. 126-133, juin 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.010.
- [78] N. Bezginov, T. Valdez, M. Horbatsch, A. Marsman, A. C. Vutha, et E. A. Hessels, « A measurement of the atomic hydrogen Lamb shift and the proton charge radius », *Science*, vol. 365, n° 6457, p. 1007-1012, sept. 2019, doi: 10.1126/science.aau7807.
- [79] L. X. Zhang, Sh. Y. He, Zh. Xu, et Q. Wei, « Damage effects and mechanisms of proton irradiation on methyl silicone rubber », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 83, n° 2-3, p. 255-259, févr. 2004, doi: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.043.
- [80] L. Zhang, C. Wang, et S. He, « Damage Effect of Space Proton Irradiation with the Low Energy of 50~200 keV on Methyl Silicone Rubber », *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 20, n° 6, p. 751-754, 2004.
- [81] L. Zhang, Z. Xu, Q. Wei, et S. He, « Effect of 200keV proton irradiation on the properties of methyl silicone rubber », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 75, n° 2, p. 350-355, févr. 2006, doi: 10.1016/j.radphyschem.2004.09.022.
- [82] M. G. Voronkov, « The third route to the formation of the Si-O-Si-group and siloxane structures. To siloxanes through silanones », *J. Organomet. Chem.*, vol. 557, n° 1, p. 143-155, avr. 1998, doi: 10.1016/S0022-328X(97)00742-0.
- [83] K. Kulyk, H. Zettergren, M. Gatchell, J. D. Alexander, M. Borysenko, B. Palianytsia, M. Larsson, T. Kulik, « Dimethylsilanone Generation from Pyrolysis of Polysiloxanes Filled with Nanosized Silica and Ceria/Silica », *ChemPlusChem*, vol. 81, n° 9, p. 1003-1013, sept. 2016, doi: 10.1002/cplu.201600229.
- [84] S. Z. Szilasi, J. Kokavec, R. Huszank, et I. Rajta, « Compaction of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) due to proton beam irradiation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 10, p. 4612-4615, mars 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.095.
- [85] R. Huszank, D. Szikra, A. Simon, S. Z. Szilasi, et I. P. Nagy, « ⁴He⁺ Ion Beam Irradiation Induced Modification of Poly(dimethylsiloxane). Characterization by Infrared Spectroscopy and Ion Beam Analytical Techniques », *Langmuir*, vol. 27, n° 7, p. 3842-3848, avr. 2011, doi: 10.1021/la200202u.
- [86] M. Di, S. He, R. Li, et D. Yang, « Resistance to proton radiation of nano-TiO₂ modified silicone rubber », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 252, n° 2, p. 212-218, nov. 2006, doi: 10.1016/j.nimb.2006.08.008.

- [87] R. Huszank, S. Z. Szilasi, et D. Szikra, « Ion-Energy Dependency in Proton Irradiation Induced Chemical Processes of Poly(dimethylsiloxane) », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 49, p. 25884-25889, déc. 2013, doi: 10.1021/jp406984d.
- [88] J. Feenstra, R. H. van Leest, N. J. Smeenk, G. Oomen, E. Bongers, P. Mulder, E. Vlieg et J. J. Schermer, « Flexible shielding layers for solar cells in space applications: ARTICLE », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 133, n° 28, juill. 2016, doi: 10.1002/app.43661.
- [89] N. J. Smeenk, C. Mooney, J. Feenstra, P. Mulder, T. Rohr, C. O. A. Semprimoschnig, E. Vlieg et J. J. Schermer, « Space environmental testing of flexible coverglass alternatives based on siloxanes », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, n° 12, p. 2503-2511, déc. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.008.
- [90] D. Wilt, N. Snyder, P. Jenkins, et A. Gray, « Novel flexible solar cell coverglass for space photovoltaic devices », in *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Tampa, FL, USA, juin 2013, p. 2835-2839, doi: 10.1109/PVSC.2013.6745062.
- [91] H. R. Fischer, K. Tempelaars, A. Kerpershoek, T. Dingemans, M. Iqbal, H. van Lonkhuyzen, B. Iwanowsky, et C. Semprimoschnig, « Development of Flexible LEO-Resistant PI Films for Space Applications Using a Self-Healing Mechanism by Surface-Directed Phase Separation of Block Copolymers », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, n° 8, p. 2218-2225, août 2010, doi: 10.1021/am100223v.
- [92] X.-F. Lei, M.-T. Qiao, L.-D. Tian, P. Yao, Y. Ma, H.-P. Zhang et Q.-Y. Zhang, « Improved space survivability of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polyimides fabricated via novel POSS-diamine », *Corros. Sci.*, vol. 90, p. 223-238, janv. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.013.
- [93] T. K. Minton, M. E. Wright, S. J. Tomczak, S. A. Marquez, L. Shen, A. L. Brunsvold, R. Cooper, J. Zhang, V. Vij, A. J. Guenther et B. J. Petteys, « Atomic Oxygen Effects on POSS Polyimides in Low Earth Orbit », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, n° 2, p. 492-502, févr. 2012, doi: 10.1021/am201509n.
- [94] W. Chunbo, J. Haifu, T. Dongbo, Q. Wei, C. Chunhai, Z. Xiaogang, Z. Hongwei et W. Daming, « Atomic oxygen effects on polymers containing silicon or phosphorus: Mass loss, erosion yield, and surface morphology », *High Perform. Polym.*, vol. 31, n° 8, p. 969-976, oct. 2019, doi: 10.1177/0954008318814150.
- [95] C. Satriano, G. Marletta, et B. Kasemo, « Oxygen plasma-induced conversion of polysiloxane into hydrophilic and smooth SiO_x surfaces », *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, n° 3-4, p. 649-656, mars 2008, doi: 10.1002/sia.2764.
- [96] L. J. Matienzo et F. D. Egitto, « Transformation of poly(dimethylsiloxane) into thin surface films of SiO_x by UV/ozone treatment. Part II: segregation and modification of doped polymer blends », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 19, p. 6374-6384, oct. 2006, doi: 10.1007/s10853-006-0713-4.
- [97] S. W. Duo, M. M. Song, T. Z. Li, Y. Luo, et M. S. Li, « Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/PDMS Hybrid Coating Protecting Polyimide from Atomic Oxygen Erosion », *Adv. Mater. Res.*, vol. 189-193, p. 336-339, févr. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.189-193.336.
- [98] S. Duo, Y. Chang, T. Liu, et H. Zhang, « Atomic Oxygen Erosion Resistance of Polysiloxane/POSS Hybrid Coatings on Kapton », *Phys. Procedia*, vol. 50, p. 337-342, 2013, doi: 10.1016/j.phpro.2013.11.053.
- [99] R. I. Gonzalez, S. H. Phillips, et G. B. Hoflund, « In Situ Oxygen-Atom Erosion Study of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Siloxane Copolymer », *J. Spacecr. Rockets*, vol. 37, n° 4, p. 463-467, juill. 2000, doi: 10.2514/2.3606.
- [100] J. W. Gilman, D. S. Schlitzer, et J. D. Lichtenhan, « Low earth orbit resistant siloxane copolymers », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 60, n° 4, p. 591-596, 1996.

- [101] D. Schwam et M. H. Litt, « Evaluation of atomic oxygen resistant coatings for space structures », *Adv. Perform. Mater.*, vol. 3, n° 2, p. 153-169, avr. 1996, doi: 10.1007/BF00136743.
- [102] S. Duo, M. Li, M. Zhu, et Y. Zhou, « Polydimethylsiloxane/silica hybrid coatings protecting Kapton from atomic oxygen attack », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, n° 3, p. 1093-1098, déc. 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.036.
- [103] M. Planes, C. Le Coz, A. Soum, S. Carlotti, V. Rejsek-Riba, S. Lewandowski, S. Remaury et S. Solé, « Polydimethylsiloxane/Additive Systems for Thermal and Ultraviolet Stability in Geostationary Environment », *J. Spacecr. Rockets*, vol. 53, n° 6, p. 1128-1133, nov. 2016, doi: 10.2514/1.A33484.
- [104] M. Planes, C. Le Coz, S. Lewandowski, S. Remaury, S. Solé, V. Rejsek-Riba, A. Soum, S. Carlotti, « Rhodium and platinum hydrosilylation catalysts for increasing UV stability of poly(dimethylsiloxane) in geostationary environment », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 142, p. 111-116, août 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.030.
- [105] M. Planes, J. Brand, S. Lewandowski, S. Remaury, S. Solé, C. Le Coz, S. Carlotti, G. Sèbe, « Improvement of the Thermal and Optical Performances of Protective Polydimethylsiloxane Space Coatings with Cellulose Nanocrystal Additives », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, n° 41, p. 28030-28039, oct. 2016, doi: 10.1021/acsami.6b09043.
- [106] J. F. de Lima, R. F. Martins, et O. A. Serra, « Transparent UV-absorbers thin films of zinc oxide: Ceria system synthesized via sol-gel process », *Opt. Mater.*, vol. 35, n° 1, p. 56-60, nov. 2012, doi: 10.1016/j.optmat.2012.06.016.
- [107] C. Kitchen, K. Mullaney, M. Price, A. Dollery, K. Kyles, H. Eaves, R. Crabb et P. Buia, « Solar cell coverglasses for satellites in the intermediate Earth orbit », in *Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 1997*, Anaheim, CA, USA, 1997, p. 1011-1014, doi: 10.1109/PVSC.1997.654260.
- [108] I. Stevenson, L. David, C. Gauthier, L. Arambourg, J. Davenas, et G. Vigier, « Influence of SiO₂ fillers on the irradiation ageing of silicone rubbers », *Polymer*, vol. 42, p. 9287-9292, 2001.
- [109] M. M. Mikhailov, V. V. Neshchimenko, A. V. Grigorevskiy, A. N. Sokolovskiy, A. S. Bakhtaulova, et I. S. Vaschenkov, « Radiation stability of silicon-organic varnish modified with nanoparticles », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 153, p. 185-191, juill. 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.04.031.
- [110] V. Borjanović, L. Bistričić, L. Mikac, G. E. McGuire, I. Zamboni, M. Jakšić et O. Shenderova, « Polymer nanocomposites with improved resistance to ionizing radiation », *J. Vac. Sci. Technol. B Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 30, n° 4, p. 041803, juill. 2012, doi: 10.1116/1.4724310.
- [111] L. Bistričić, V. Borjanović, I. Zamboni, M. Jakšić, et G. E. McGuire, « Spectroscopic Study of Poly(dimethylsiloxane) ZnO Nanocomposites Exposed to Proton Irradiation », *Macromol. Symp.*, vol. 339, n° 1, p. 91-99, mai 2014, doi: 10.1002/masy.201300142.
- [112] V. Borjanović, L. Bistričić, I. Vlasov, K. Furić, I. Zamboni, M. Jakšić et O. Shenderova, « Influence of proton irradiation on the structure and stability of poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethylsiloxane)-nanodiamond composite », *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 27, n° 6, p. 2396, 2009, doi: 10.1116/1.3258156.
- [113] Z. Li, S. Nambiar, W. Zheng, et J. T. W. Yeow, « PDMS/single-walled carbon nanotube composite for proton radiation shielding in space applications », *Mater. Lett.*, vol. 108, p. 79-83, oct. 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.06.030.
- [114] M. X. Pulikkathara, M. L. Shofner, R. T. Wilkins, J. G. Vera, E. V. Barrera, F. J. Rodríguez-Macías, R. K. Vaidyanathan, C. E. Green et C. G. Condon, « Fluorinated Single

Wall Nanotube/Polyethylene Composites for Multifunctional Radiation Protection », *MRS Proc.*, vol. 740, p. 111.6, 2002, doi: 10.1557/PROC-740-111.6.

[115] K. Shimazaki, M. Imaizumi, et K. Kibe, « SiO₂ and Al₂O₃/SiO₂ coatings for increasing emissivity of Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells for space applications », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 8, p. 2218-2224, févr. 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.07.159.

[116] « silica | Definition & Facts », *Encyclopedia Britannica*. <https://www.britannica.com/science/silica> (consulté le avr. 22, 2020).

[117] H. E. Bergna et W. O. Roberts, *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2006.

[118] E. D. E. R. Hyde, A. Seyfaee, F. Neville, et R. Moreno-Atanasio, « Colloidal Silica Particle Synthesis and Future Industrial Manufacturing Pathways: A Review », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, n° 33, p. 8891-8913, août 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b01839.

[119] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. New-York: Wiley-Interscience, 1979.

[120] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, et F. Babonneau, « Chemical modification of alkoxide precursors », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 100, n° 1-3, p. 65-76, mars 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90007-5.

[121] D. Levy, *The Sol-Gel Handbook*, vol. 1: Synthesis and Processing, 3 vol. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.

[122] D. V. Varaprasad et A. S. Abhiraman, « Sol-gel Silica Fiber Forming Investigations », PPG Industries Incorporated Fiberglass Research Center, Pittsburgh, PA, 1987.

[123] Y. Posada, L. F. Fonseca, P. Vallejo, L. San Miguel, O. Resto, et I. Balberg, « Enhancement of the photoluminescence properties of porous silicon by silica gel coating », *J. Appl. Phys.*, vol. 99, n° 11, p. 114313, juin 2006, doi: 10.1063/1.2202234.

[124] T. Monde, H. Fukube, F. Nemoto, T. Yoko, et T. Konakahara, « Preparation and surface properties of silica-gel coating films containing branched-polyfluoroalkylsilane », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 246, p. 56-64, 1999.

[125] K. Czarnobaj, « Preparation and Characterization of Silica Xerogels as Carriers for Drugs », *Drug Deliv.*, vol. 15, n° 8, p. 485-492, janv. 2008, doi: 10.1080/10717540802321495.

[126] W. Ding, X. Wang, D. Chen, T. Li, et J. Shen, « Cast-In-Situ, Large-Sized Monolithic Silica Xerogel Prepared in Aqueous System », *Molecules*, vol. 23, n° 5, p. 1178, mai 2018, doi: 10.3390/molecules23051178.

[127] H. Maleki, L. Durães, et A. Portugal, « An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 385, p. 55-74, févr. 2014, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.017.

[128] D. W. Schaefer et K. D. Keefer, « Structure of Random Porous Materials: Silica Aerogel », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, n° 20, p. 2199-2202, mai 1986, doi: 10.1103/PhysRevLett.56.2199.

[129] mars.nasa.gov, « Avionics », <https://mars.nasa.gov/mer/mission/technology/avionics/> (consulté le avr. 24, 2020).

[130] N. Raza, W. Raza, S. Madeddu, H. Agbe, R. V. Kumar, et K.-H. Kim, « Synthesis and characterization of amorphous precipitated silica from alkaline dissolution of olivine », *RSC Adv.*, vol. 8, n° 57, p. 32651-32658, 2018, doi: 10.1039/C8RA06257A.

[131] I. M. Joni, Rukiah, et C. Panatarani, « Synthesis of silica particles by precipitation method of sodium silicate: Effect of temperature, pH and mixing technique », Bikaner, India, 2020, p. 080018, doi: 10.1063/5.0003074.

- [132] M. A. Malik, M. Y. Wani, et M. A. Hashim, « Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials », *Arab. J. Chem.*, vol. 5, n° 4, p. 397-417, oct. 2012, doi: 10.1016/j.arabjc.2010.09.027.
- [133] V. Uskoković et M. Drofenik, « SYNTHESIS OF MATERIALS WITHIN REVERSE MICELLES », *Surf. Rev. Lett.*, vol. 12, n° 02, p. 239-277, avr. 2005, doi: 10.1142/S0218625X05007001.
- [134] C. Lechner et C. Becker, « Silaffins in Silica Biomineralization and Biomimetic Silica Precipitation », *Mar. Drugs*, vol. 13, n° 8, p. 5297-5333, août 2015, doi: 10.3390/md13085297.
- [135] S. V. Patwardhan, « Biomimetic and bioinspired silica: recent developments and applications », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 27, p. 7567, 2011, doi: 10.1039/c0cc05648k.
- [136] G. Kolbe, « Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure », Jena, 1956.
- [137] W. Stöber, A. Fink, et E. Bohn, « Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 26, n° 1, p. 62-69, janv. 1968, doi: 10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- [138] A. K. Van Helden, J. W. Jansen, et A. Vrij, « Preparation and characterization of spherical monodisperse silica dispersions in nonaqueous solvents », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 81, n° 2, p. 354-368, juin 1981, doi: 10.1016/0021-9797(81)90417-3.
- [139] G. H. Bogush, M. A. Tracy, et C. F. Zukoski, « Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 104, n° 1, p. 95-106, août 1988, doi: 10.1016/0022-3093(88)90187-1.
- [140] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, et A. Vrij, « Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 154, n° 2, p. 481-501, déc. 1992, doi: 10.1016/0021-9797(92)90163-G.
- [141] Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, J. Liang, Z. Guo, D. Wang, M.-Y. Han, et W. Yang†, « Unraveling the Growth Mechanism of Silica Particles in the Stöber Method: In Situ Seeded Growth Model », *Langmuir*, vol. 33, n° 23, p. 5879-5890, juin 2017, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b01140.
- [142] M. A. Bourebrab, D. T. Oben, G. G. Durand, P. G. Taylor, J. I. Bruce, A. R. Bassindale et A. Taylor, « Influence of the initial chemical conditions on the rational design of silica particles », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 88, n° 2, p. 430-441, nov. 2018, doi: 10.1007/s10971-018-4821-9.
- [143] S. Kang, S. I. Hong, C. R. Choe, M. Park, S. Rim, et J. Kim, « Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol-gel process », *Polymer*, vol. 42, p. 879-887, 2001.
- [144] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, et V. Kitaev, « Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays », *Langmuir*, vol. 24, n° 5, p. 1714-1720, mars 2008, doi: 10.1021/la7025285.
- [145] T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, et T. Tatsumi, « Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 42, p. 13664-13665, oct. 2006, doi: 10.1021/ja065071y.
- [146] A. Désert, « Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée », Université Bordeaux I, Bordeaux, 2011.
- [147] A. Désert, I. Chaduc, S. Fouilloux, J.-C. Taveau, O. Lambert, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, A. Thill, O. Spalla, S. Ravaine et E. Duguet, « High-yield preparation of polystyrene/silica clusters of controlled morphology », *Polym. Chem.*, vol. 3, n° 5, p. 1130, 2012, doi: 10.1039/c2py20058a.

- [148] A. Liberman, N. Mendez, W. C. Trogler, et A. C. Kummel, « Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine », *Surf. Sci. Rep.*, vol. 69, n° 2-3, p. 132-158, sept. 2014, doi: 10.1016/j.surfrep.2014.07.001.
- [149] L. Zhang, Z. X. Chang, et D. L. Li, « The Surface Modification of Silica with Vinyltriethoxysilane », *Adv. Mater. Res.*, vol. 399-401, p. 1123-1130, nov. 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.399-401.1123.
- [150] A. S. Morris, A. Adamcakova-Dodd, S. E. Lehman, A. Wongrakpanich, P. S. Thorne, S. C. Larsen et A. K. Salem, « Amine modification of nonporous silica nanoparticles reduces inflammatory response following intratracheal instillation in murine lungs », *Toxicol. Lett.*, vol. 241, p. 207-215, janv. 2016, doi: 10.1016/j.toxlet.2015.11.006.
- [151] D. Q. Tham, I. Chung, T. Kim, J. Kang, M. M. Tan, N. T. K. Dung, M. D. Huynh, T. D. Lam, N. T. Chinh, B. L. Giang et T. Hoang, « Preparation, stabilization and characterization of 3-(methacryloyloxy) propyl trimethoxy silane modified colloidal nanosilica particles », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 585, p. 124066, janv. 2020, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.124066.
- [152] E. Bourgeat-Lami, M. Insulaire, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, et E. Duguet, « Nucleation of Polystyrene Latex Particles in the Presence of gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilane: Functionalized Silica Particles », *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, n° 2, p. 432-444, févr. 2006, doi: 10.1166/jnn.2006.920.
- [153] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, et C. K. Chee, « Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles », *Mater. Chem. Phys.*, vol. 114, n° 1, p. 328-332, mars 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.068.
- [154] A. Perro, « Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées », Université Bordeaux I, Bordeaux, 2006.
- [155] Y.-K. Gong, K. Nakashima, et R. Xu, « Characterization of Polystyrene Latex Surfaces by Conductometric Titration, Rhodamine 6G Adsorption, and Electrophoresis Measurements », *Langmuir*, vol. 16, n° 22, p. 8546-8548, oct. 2000, doi: 10.1021/la000638o.
- [156] I. S. Protsak, Y. M. Morozov, W. Dong, Z. Le, D. Zhang, et I. M. Henderson, « A ²⁹Si, ¹H, and ¹³C Solid-State NMR Study on the Surface Species of Various Depolymerized Organosiloxanes at Silica Surface », *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, n° 1, p. 160, déc. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2982-2.
- [157] Y. Sun, F. Kunc, V. Balhara, B. Coleman, O. Kodra, M. Raza, M. Chen, A. Brinkmann, G. P. Lopinski et L. J. Johnston, « Quantification of amine functional groups on silica nanoparticles: a multi-method approach », *Nanoscale Adv.*, vol. 1, n° 4, p. 1598-1607, 2019, doi: 10.1039/C9NA00016J.
- [158] S.-Y. Zhang, M. D. Regulacio, et M.-Y. Han, « Self-assembly of colloidal one-dimensional nanocrystals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 7, p. 2301, 2014, doi: 10.1039/c3cs60397k.
- [159] M. Parchine, J. McGrath, M. Bardosova, et M. E. Pemble, « Large Area 2D and 3D Colloidal Photonic Crystals Fabricated by a Roll-to-Roll Langmuir-Blodgett Method », *Langmuir*, vol. 32, n° 23, p. 5862-5869, juin 2016, doi: 10.1021/acs.langmuir.6b01242.
- [160] L. Zhou, Y. Wu, G. Liu, Y. Li, Q. Fan, et J. Shao, « Fabrication of high-quality silica photonic crystals on polyester fabrics by gravitational sedimentation self-assembly », *Color. Technol.*, vol. 131, n° 6, p. 413-423, déc. 2015, doi: 10.1111/cote.12164.
- [161] J. P. Hoogenboom, D. Derks, P. Vergeer, et A. van Blaaderen, « Stacking faults in colloidal crystals grown by sedimentation », *J. Chem. Phys.*, vol. 117, n° 24, p. 11320-11328, déc. 2002, doi: 10.1063/1.1522397.

- [162] W. Gao, M. Rigout, et H. Owens, « Self-assembly of silica colloidal crystal thin films with tuneable structural colours over a wide visible spectrum », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 380, p. 12-15, sept. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.02.106.
- [163] R. C. Hayward, D. A. Saville, et I. A. Aksay, « Electrophoretic assembly of colloidal crystals with optically tunable micropatterns », *Nature*, vol. 404, n° 6773, p. 56-59, mars 2000, doi: 10.1038/35003530.
- [164] M. Holgado, F. García-Santamaría, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Míguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer, et C. López, « Electrophoretic Deposition To Control Artificial Opal Growth », *Langmuir*, vol. 15, n° 14, p. 4701-4704, juill. 1999, doi: 10.1021/la990161k.
- [165] P.-S. Hung, C.-H. Liao, Y.-S. Chou, G.-R. Wang, C.-J. Wang, W.-A. Chung et P.-W. Wu, « High throughput fabrication of large-area colloidal crystals via a two-stage electrophoretic deposition method », *Electrochimica Acta*, vol. 317, p. 52-60, sept. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.05.114.
- [166] M. Yoldi, W. González-Viñas, M. C. Arcos, et R. Sirera, « Electrophoretic deposition of colloidal crystals assisted by hydrodynamic flows », *J. Mater. Sci.*, vol. 41, n° 10, p. 2965-2969, mai 2006, doi: 10.1007/s10853-006-6717-2.
- [167] M. P. Howard, W. F. Reinhart, T. Sanyal, M. S. Shell, A. Nikoubashman, et A. Z. Panagiotopoulos, « Evaporation-induced assembly of colloidal crystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 149, n° 9, p. 094901, sept. 2018, doi: 10.1063/1.5043401.
- [168] Z. Zhou et X. S. Zhao, « Flow-Controlled Vertical Deposition Method for the Fabrication of Photonic Crystals », *Langmuir*, vol. 20, n° 4, p. 1524-1526, févr. 2004, doi: 10.1021/la035686y.
- [169] G. S. Lazarov, N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, et K. Nagayama, « Formation of two-dimensional structures from colloidal particles on fluorinated oil substrate », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, n° 14, p. 2077, 1994, doi: 10.1039/ft9949002077.
- [170] E. C. H. Ng, Y. K. Koh, et C. C. Wong, « Colloidal Crystals », in *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*, IntechOpen, 2012, p. 620.
- [171] S. K. Kwak et D. A. Kofke, « Effect of monovacancies on the relative stability of fcc and hcp hard-sphere crystals », *J. Chem. Phys.*, vol. 122, n° 17, p. 176101, mai 2005, doi: 10.1063/1.1888445.
- [172] A. S. Dimitrov et K. Nagayama, « Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces », *Langmuir*, vol. 12, n° 5, p. 1303-1311, janv. 1996, doi: 10.1021/la9502251.
- [173] Z.-Z. Gu, A. Fujishima, et O. Sato, « Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 2, p. 760-765, févr. 2002, doi: 10.1021/cm0108435.
- [174] M. Bardosova, M. E. Pemble, I. M. Povey, et R. H. Tredgold, « The Langmuir-Blodgett Approach to Making Colloidal Photonic Crystals from Silica Spheres », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 29, p. 3104-3124, août 2010, doi: 10.1002/adma.200903708.
- [175] M. Bardosova, F. C. Dillon, M. E. Pemble, I. M. Povey, et R. H. Tredgold, « Langmuir-Blodgett assembly of colloidal photonic crystals using silica particles prepared without the use of surfactant molecules », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 333, n° 2, p. 816-819, mai 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.02.006.
- [176] B. van Duffel, R. H. A. Ras, F. C. De Schryver, et R. A. Schoonheydt, « Langmuir-Blodgett deposition and optical diffraction of twodimensional opal », *J. Mater. Chem.*, vol. 11, n° 12, p. 3333-3336, nov. 2001, doi: 10.1039/b102162l.

- [177] S. Reculosa et S. Ravaine, « Synthesis of Colloidal Crystals of Controllable Thickness through the Langmuir–Blodgett Technique », *Chem. Mater.*, vol. 15, n° 2, p. 598-605, janv. 2003, doi: 10.1021/cm021242w.
- [178] R. van Dommelen, P. Fanzio, et L. Sasso, « Surface self-assembly of colloidal crystals for micro- and nano-patterning », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, p. 97-114, janv. 2018, doi: 10.1016/j.cis.2017.10.007.
- [179] G. von Freymann, V. Kitaev, B. V. Lotsch, et G. A. Ozin, « Bottom-up assembly of photonic crystals », *Chem Soc Rev*, vol. 42, n° 7, p. 2528-2554, 2013, doi: 10.1039/C2CS35309A.
- [180] H. Cong et W. Cao, « Colloidal Crystallization Induced by Capillary Force », *Langmuir*, vol. 19, n° 20, p. 8177-8181, sept. 2003, doi: 10.1021/la0344480.
- [181] H. Cong, B. Yu, J. Tang, Z. Li, et X. Liu, « Current status and future developments in preparation and application of colloidal crystals », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, n° 19, p. 7774, 2013, doi: 10.1039/c3cs60078e.
- [182] J. Sun, B. Bhushan, et J. Tong, « Structural coloration in nature », *RSC Adv.*, vol. 3, n° 35, p. 14862, 2013, doi: 10.1039/c3ra41096j.
- [183] S. Sun, Z. Pan, F. K. Yang, Y. Huang, et B. Zhao, « A transparent silica colloidal crystal/PDMS composite and its application for crack suppression of metallic coatings », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 461, p. 136-143, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.09.014.
- [184] B. N. Khlebtsov, V. A. Khanadeev, et N. G. Khlebtsov, « Determination of the Size, Concentration, and Refractive Index of Silica Nanoparticles from Turbidity Spectra », *Langmuir*, vol. 24, n° 16, p. 8964-8970, août 2008, doi: 10.1021/la8010053.
- [185] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, et U. Wallrabe, « Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 151, n° 2, p. 95-99, avr. 2009, doi: 10.1016/j.sna.2009.01.026.
- [186] S. van der Zwaag, *Self Healing Materials An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*. Dordrecht: Springer, 2007.
- [187] S. J. Garcia, « Effect of polymer architecture on the intrinsic self-healing character of polymers », *Eur. Polym. J.*, vol. 53, p. 118-125, avr. 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.01.026.
- [188] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, et U. S. Schubert, « Self-Healing Materials », *Adv. Mater.*, vol. 22, n° 47, p. 5424-5430, déc. 2010, doi: 10.1002/adma.201003036.
- [189] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown et S. Viswanathan, « Autonomic healing of polymer composites », *Nature*, vol. 409, n° 6822, p. 794-797, févr. 2001, doi: 10.1038/35057232.
- [190] D. Y. Zhu, M. Z. Rong, et M. Q. Zhang, « Microcapsule-based self-healing materials », in *Recent Advances in Smart Self-healing Polymers and Composites*, Elsevier, 2015, p. 101-127.
- [191] D. Y. Zhu, M. Z. Rong, et M. Q. Zhang, « Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation », *Prog. Polym. Sci.*, vol. 49-50, p. 175-220, oct. 2015, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002.
- [192] M. Majchrzak, P. J. Hine, et E. Khosravi, « An autonomous self-healing system based on ROMP of norbornene dicarboximide monomers », *Polymer*, vol. 53, n° 23, p. 5251-5257, oct. 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.09.033.
- [193] S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, et P. V. Braun, « Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials », *Adv. Mater.*, vol. 18, n° 8, p. 997-1000, avr. 2006, doi: 10.1002/adma.200501814.

- [194] R. Wang, H. Hu, W. Liu, et Q. Guo, « Preparation and Characterization of Self-healing Polymeric Materials with Microencapsulated Epoxy and Imidazoline Derivatives Curing Agent », *Polym. Polym. Compos.*, vol. 19, n° 4-5, p. 279-288, juin 2011, doi: 10.1177/0967391111019004-505.
- [195] D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, et M. Q. Zhang, « Self-healing epoxy based on cationic chain polymerization », *Polymer*, vol. 50, n° 13, p. 2967-2975, juin 2009, doi: 10.1016/j.polymer.2009.04.029.
- [196] D. S. Xiao, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, et M. Q. Zhang, « A Facile Strategy for Preparing Self-Healing Polymer Composites by Incorporation of Cationic Catalyst-Loaded Vegetable Fibers », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, n° 14, p. 2289-2296, juill. 2009, doi: 10.1002/adfm.200801827.
- [197] C. Y. Zhang, X. B. Jiang, M. Z. Rong, et M. Q. Zhang, « Free radical polymerization aided self-healing », *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 25, n° 1, p. 31-39, janv. 2014, doi: 10.1177/1045389X12453961.
- [198] M. W. Keller, S. R. White, et N. R. Sottos, « A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, n° 14, p. 2399-2404, sept. 2007, doi: 10.1002/adfm.200700086.
- [199] S. M. Bleay, C. B. Loader, V. J. Hawyres, L. Humberstone, et P. T. Curtis, « A smart repair system for polymer matrix composites », *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, n° 12, p. 1767-1776, déc. 2001, doi: 10.1016/S1359-835X(01)00020-3.
- [200] O. Yerro, V. Radojevic, I. Radovic, M. Petrovic, P. S. Uskokovi, D. B. Stojanovic et R. Aleksic, « Thermoplastic acrylic resin with self-healing properties », *Polym. Eng. Sci.*, vol. 56, n° 3, p. 251-257, mars 2016, doi: 10.1002/pen.24244.
- [201] R. S. Trask et I. P. Bond, « Biomimetic self-healing of advanced composite structures using hollow glass fibres », *Smart Mater. Struct.*, vol. 15, n° 3, p. 704-710, juin 2006, doi: 10.1088/0964-1726/15/3/005.
- [202] M. W. Lee, S. An, S. S. Yoon, et A. L. Yarin, « Advances in self-healing materials based on vascular networks with mechanical self-repair characteristics », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 252, p. 21-37, févr. 2018, doi: 10.1016/j.cis.2017.12.010.
- [203] I. L. Hia, V. Vahedi, et P. Pasbakhsh, « Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications », *Polym. Rev.*, vol. 56, n° 2, p. 225-261, avr. 2016, doi: 10.1080/15583724.2015.1106555.
- [204] S. R. White, B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, et N. R. Sottos, « Self-healing Polymers and Composites: Capsules, circulatory systems and chemistry allow materials to fix themselves », *Am. Sci.*, vol. 99, n° 5, p. 392-399, 2011.
- [205] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, et S. R. White, « Self-Healing Polymers and Composites », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 40, n° 1, p. 179-211, juin 2010, doi: 10.1146/annurev-matsci-070909-104532.
- [206] X. Chen, « A Thermally Re-mendable Cross-Linked Polymeric Material », *Science*, vol. 295, n° 5560, p. 1698-1702, mars 2002, doi: 10.1126/science.1065879.
- [207] O. Diels et K. Alder, « Synthesen in der hydro-aromatischen Reihe, II. Mitteilung: Über Cantharidin », *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.*, vol. 62, n° 3, p. 554-562, mars 1929, doi: 10.1002/cber.19290620318.
- [208] J. S. Park, T. Darlington, A. F. Starr, K. Takahashi, J. Riendeau, et H. Thomas Hahn, « Multiple healing effect of thermally activated self-healing composites based on Diels-Alder reaction », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, n° 15, p. 2154-2159, déc. 2010, doi: 10.1016/j.compscitech.2010.08.017.
- [209] J. Kötteritzsch, S. Stumpf, S. Hoepfener, J. Vitz, M. D. Hager, et U. S. Schubert, « One-Component Intrinsic Self-Healing Coatings Based on Reversible Crosslinking by Diels-

Alder Cycloadditions », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 214, n° 14, p. 1636-1649, juill. 2013, doi: 10.1002/macp.201200712.

[210] R. K. Bose, J. Kötteritzsch, S. J. Garcia, M. D. Hager, U. S. Schubert, et S. van der Zwaag, « A rheological and spectroscopic study on the kinetics of self-healing in a single-component diels-alder copolymer and its underlying chemical reaction », *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 52, n° 12, p. 1669-1675, juin 2014, doi: 10.1002/pola.27164.

[211] J. Zhao, R. Xu, G. Luo, J. Wu, et H. Xia, « A self-healing, re-moldable and biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer », *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, n° 5, p. 982-989, 2016, doi: 10.1039/C5TB02036K.

[212] J. Kötteritzsch, R. Geitner, J. Ahner, M. Abend, S. Zechel, J. Vitz, S. Hoepfener, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, U. S. Schubert, M. D. Hager, « Remendable polymers via reversible Diels-Alder cycloaddition of anthracene-containing copolymers with fullerenes », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 135, n° 10, p. 45916, mars 2018, doi: 10.1002/app.45916.

[213] W. Zhang, J. Duchet, et J. F. Gérard, « Self-healable interfaces based on thermo-reversible Diels-Alder reactions in carbon fiber reinforced composites », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 430, p. 61-68, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.05.007.

[214] T. Engel et G. Kickelbick, « Furan-Modified Spherosilicates as Building Blocks for Self-Healing Materials: Furan-Modified Spherosilicates for Self-Healing Materials », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2015, n° 7, p. 1226-1232, mars 2015, doi: 10.1002/ejic.201402551.

[215] S. Schäfer et G. Kickelbick, « Self-healing polymer nanocomposites based on Diels-Alder-reactions with silica nanoparticles: The role of the polymer matrix », *Polymer*, vol. 69, p. 357-368, juill. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.03.017.

[216] J. Sun, X. Pu, M. Liu, A. Yu, C. Du, J. Zhai, W. Hu, et Z. L. Wang, « Self-Healable, Stretchable, Transparent Triboelectric Nanogenerators as Soft Power Sources », *ACS Nano*, vol. 12, n° 6, p. 6147-6155, juin 2018, doi: 10.1021/acsnano.8b02479.

[217] B. Zhang, P. Zhang, H. Zhang, C. Yan, Z. Zheng, B. Wu et Y. Yu, « A Transparent, Highly Stretchable, Autonomous Self-Healing Poly(dimethyl siloxane) Elastomer », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 38, n° 15, p. 1700110, août 2017, doi: 10.1002/marc.201700110.

[218] N. Kuhl, S. Bode, R. K. Bose, J. Vitz, A. Seifert, S. Hoepfener, S. J. Garcia, S. Spange, S. van der Zwaag, M. D. Hager et U. S. Schubert, « Acylhydrazones as Reversible Covalent Crosslinkers for Self-Healing Polymers », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n° 22, p. 3295-3301, juin 2015, doi: 10.1002/adfm.201501117.

[219] B. Zhang, Z. A. Digby, J. A. Flum, P. Chakma, J. M. Saul, J. L. Sparks, et D. Konkolewicz, « Dynamic Thiol-Michael Chemistry for Thermoresponsive Rehealable and Malleable Networks », *Macromolecules*, vol. 49, p. 6871-6878, 2016.

[220] N. Kuhl, R. Geitner, J. Vitz, S. Bode, M. Schmitt, J. Popp, U. S. Schubert, M. D. Hager, « Increased stability in self-healing polymer networks based on reversible Michael addition reactions », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, n° 19, mai 2017, doi: 10.1002/app.44805.

[221] N. Kuhl, R. Geitner, R. K. Bose, S. Bode, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, S. J. Garcia, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, M. D. Hager, « Self-Healing Polymer Networks Based on Reversible Michael Addition Reactions », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 217, n° 22, p. 2541-2550, nov. 2016, doi: 10.1002/macp.201600353.

[222] S. Zechel, R. Geitner, M. Abend, M. Siegmann, M. Enke, N. Kuhl, M. Klein, J. Vitz, S. Gräfe, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, U. S. Schubert et M. D. Hager, « Intrinsic self-healing polymers with a high E-modulus based on dynamic reversible urea bonds », *NPG Asia Mater.*, vol. 9, n° 8, p. e420-e420, août 2017, doi: 10.1038/am.2017.125.

- [223] N. Kuhl, M. Abend, R. Geitner, J. Vitz, S. Zechel, M. Schmitt, J. Popp, U. S. Schubert et M.D.Hager, « Urethanes as reversible covalent moieties in self-healing polymers », *Eur. Polym. J.*, vol. 104, p. 45-50, juill. 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.04.027.
- [224] J. Canadell, H. Goossens, et B. Klumperman, « Self-Healing Materials Based on Disulfide Links », *Macromolecules*, vol. 44, n° 8, p. 2536-2541, avr. 2011, doi: 10.1021/ma2001492.
- [225] C.-M. Chung, Y.-S. Roh, S.-Y. Cho, et J.-G. Kim, « Crack Healing in Polymeric Materials via Photochemical [2+2] Cycloaddition », p. 3.
- [226] P. Froimowicz, H. Frey, et K. Landfester, « Towards the Generation of Self-Healing Materials by Means of a Reversible Photo-induced Approach », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 32, n° 5, p. 468-473, mars 2011, doi: 10.1002/marc.201000643.
- [227] J. Ling, M. Z. Rong, et M. Q. Zhang, « Coumarin imparts repeated photochemical remendability to polyurethane », *J. Mater. Chem.*, vol. 21, n° 45, p. 18373, 2011, doi: 10.1039/c1jm13467a.
- [228] J. Ling, M. Z. Rong, et M. Q. Zhang, « Photo-stimulated self-healing polyurethane containing dihydroxyl coumarin derivatives », *Polymer*, vol. 53, n° 13, p. 2691-2698, juin 2012, doi: 10.1016/j.polymer.2012.04.016.
- [229] S. Bode, L. Zedler, F. H. Schacher, B. Dietzek, M. Schmitt, J. Popp, M. D. Hager et U. S. Schubert, « Self-Healing Polymer Coatings Based on Crosslinked Metallosupramolecular Copolymers », *Adv. Mater.*, vol. 25, n° 11, p. 1634-1638, mars 2013, doi: 10.1002/adma.201203865.
- [230] S. Bode, R. K. Bose, S. Matthes, M. Ehrhardt, A. Seifert, F. Schacher, R. M. Paulus, S. Stumpf, B. Sandmann, J. Vitz, A. Winter, S. Hoepfener, S. García, S. Spange, S. Zwaag, M. Hager, U. S. Schubert, « Self-healing metallopolymers based on cadmium bis(terpyridine) complex containing polymer networks », *Polym. Chem.*, vol. 4, n° 18, p. 4966, 2013, doi: 10.1039/c3py00288h.
- [231] S. Kupfer, L. Zedler, J. Guthmuller, S. Bode, M. D Hager, U. S. Schubert, J. Popp, S. Gräfe, B. Dietzek, « Self-healing mechanism of metallopolymers investigated by QM/MM simulations and Raman spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 24, p. 12422, 2014, doi: 10.1039/c4cp00562g.
- [232] S. Bode, M. Enke, R. K. Bose, F. H. Schacher, S. J. Garcia, S. van der Zwaag, M. D. Hager, U. S. Schubert, « Correlation between scratch healing and rheological behavior for terpyridine complex based metallopolymers », *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, n° 44, p. 22145-22153, 2015, doi: 10.1039/C5TA05545H.
- [233] B. Sandmann, B. Happ, S. Kupfer, F. H. Schacher, M. D. Hager, et U. S. Schubert, « The Self-Healing Potential of Triazole-Pyridine-Based Metallopolymers », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 36, n° 7, p. 604-609, avr. 2015, doi: 10.1002/marc.201400468.
- [234] M. Enke, R. K. Bose, S. Bode, J. Vitz, F. H. Schacher, S. J. Garcia, S. van der Zwaag, M. D. Hager et U. S. Schubert, « A Metal Salt Dependent Self-Healing Response in Supramolecular Block Copolymers », *Macromolecules*, vol. 49, n° 22, p. 8418-8429, nov. 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.6b02108.
- [235] S. Neumann, D. Döhler, D. Ströhl, et W. H. Binder, « Chelation-assisted CuAAC in star-shaped polymers enables fast self-healing at low temperatures », *Polym. Chem.*, vol. 7, n° 13, p. 2342-2351, 2016, doi: 10.1039/C5PY01818H.
- [236] M. Enke, F. Jehle, S. Bode, J. Vitz, M. J. Harrington, M. D. Hager et U. S. Schubert, « Histidine-Zinc Interactions Investigated by Isothermal Titration Calorimetry (ITC) and their Application in Self-Healing Polymers », *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 218, n° 5, p. 1600458, mars 2017, doi: 10.1002/macp.201600458.

- [237] S. Götz, R. Geitner, M. Abend, M. Siegmann, S. Zechel, J. Vitz, S. Gräfe, M. Schmitt, J. Popp, M. D. Hager et U. S. Schubert, « Palladium-SCS Pincer Complexes as Cross-Linking Moieties in Self-Healing Metallopolymers », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 39, n° 22, p. 1800495, nov. 2018, doi: 10.1002/marc.201800495.
- [238] C. Wang, L. Yang, et G. Chang, « Recyclable Cu(II)-Coordination Crosslinked Poly(benzimidazolyl pyridine)s as High-Performance Polymers », *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 39, n° 6, p. 1700573, mars 2018, doi: 10.1002/marc.201700573.
- [239] S.-R. Mo, J.-C. Lai, K.-Y. Zeng, D.-P. Wang, C.-H. Li, et J.-L. Zuo, « New insights into the mechanical and self-healing properties of polymers cross-linked by Fe(III)-2,6-pyridinedicarboxamide coordination complexes », *Polym. Chem.*, vol. 10, n° 3, p. 362-371, 2019, doi: 10.1039/C8PY01233D.
- [240] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan et C. Weder, « Optically healable supramolecular polymers », *Nature*, vol. 472, n° 7343, p. 334-337, avr. 2011, doi: 10.1038/nature09963.
- [241] A. Das, A. Sallat, F. Böhme, M. Suckow, D. Basu, S. Wießner, K. W. Stöckelhuber, B. Voit, et G. Heinrich, « Ionic Modification Turns Commercial Rubber into a Self-Healing Material », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, n° 37, p. 20623-20630, sept. 2015, doi: 10.1021/acsami.5b05041.
- [242] Y. Peng, Y. Yang, Q. Wu, S. Wang, G. Huang, et J. Wu, « Strong and tough self-healing elastomers enabled by dual reversible networks formed by ionic interactions and dynamic covalent bonds », *Polymer*, vol. 157, p. 172-179, nov. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.09.038.
- [243] T. J. Cuthbert, J. J. Jadischke, J. R. de Bruyn, P. J. Ragogna, et E. R. Gillies, « Self-Healing Polyphosphonium Ionic Networks », *Macromolecules*, vol. 50, n° 14, p. 5253-5260, juill. 2017, doi: 10.1021/acs.macromol.7b00955.
- [244] Y. Sun, Y.-Y. Ren, Q. Li, R.-W. Shi, Y. Hu, J.-N. Guo, Z. Sun et F. Yan, « Conductive, Stretchable, and Self-healing Ionic Gel Based on Dynamic Covalent Bonds and Electrostatic Interaction », *Chin. J. Polym. Sci.*, vol. 37, n° 11, p. 1053-1059, nov. 2019, doi: 10.1007/s10118-019-2325-x.
- [245] T. L. Sun, T. Kurokawa, S. Kuroda, A. B. Ihsan, T. Akasaki, K. Sato, M. A. Haque, T. Nakajima et J. P. Gong, « Physical hydrogels composed of polyampholytes demonstrate high toughness and viscoelasticity », *Nat. Mater.*, vol. 12, n° 10, p. 932-937, oct. 2013, doi: 10.1038/nmat3713.
- [246] A. B. Ihsan, T. L. Sun, T. Kurokawa, S. N. Karobi, T. Nakajima, T. Nonoyama, C. K. Roy, F. Luo, et J. P. Gong, « Self-Healing Behaviors of Tough Polyampholyte Hydrogels », *Macromolecules*, vol. 49, n° 11, p. 4245-4252, juin 2016, doi: 10.1021/acs.macromol.6b00437.
- [247] L. Guadagno, L. Vertuccio, C. Naddeo, E. Calabrese, G. Barra, M. Raimondo, A. Sorrentino, W. H. Binder, P. Michael et S. Rana, « Self-healing epoxy nanocomposites via reversible hydrogen bonding », *Compos. Part B Eng.*, vol. 157, p. 1-13, janv. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.08.082.
- [248] Y. Wang, D. Jiang, L. Zhang, B. Li, C. Sun, H. Yan, Z. Wu, H. Liu, J. Zhang, J. Fan, H. Hou, T. Ding et Z. Guo, « Hydrogen bonding derived self-healing polymer composites reinforced with amidation carbon fibers », *Nanotechnology*, vol. 31, n° 2, p. 025704, janv. 2020, doi: 10.1088/1361-6528/ab4743.
- [249] J. Chen, F. Li, Y. Luo, Y. Shi, X. Ma, M. Zhang, D. W. Boukhvalova et Z. Luo, « A self-healing elastomer based on an intrinsic non-covalent cross-linking mechanism », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, n° 25, p. 15207-15214, 2019, doi: 10.1039/C9TA03775F.

- [250] M. W. Urban, D. Davydovich, Y. Yang, T. Demir, Y. Zhang, et L. Casabianca, « Key-and-lock commodity self-healing copolymers », *Science*, vol. 362, n° 6411, p. 220-225, oct. 2018, doi: 10.1126/science.aat2975.
- [251] S. Burattini, B. W. Greenland, D. Hermida Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, W. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, et S. J. Rowan, « A Healable Supramolecular Polymer Blend Based on Aromatic π - π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, p. 12051-12058, 2010.
- [252] T. F. Scott, « Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers », *Science*, vol. 308, n° 5728, p. 1615-1617, juin 2005, doi: 10.1126/science.1110505.
- [253] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, et L. Leibler, « Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks », *Science*, vol. 334, n° 6058, p. 965-968, nov. 2011, doi: 10.1126/science.1212648.
- [254] W. Denissen, J. M. Winne, et F. E. Du Prez, « Vitrimers: permanent organic networks with glass-like fluidity », *Chem. Sci.*, vol. 7, n° 1, p. 30-38, 2016, doi: 10.1039/C5SC02223A.
- [255] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne, et F. E. Du Prez, « Vinylogous Urethane Vitrimers », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 25, n° 16, p. 2451-2457, avr. 2015, doi: 10.1002/adfm.201404553.
- [256] T. Stukenbroeker, W. Wang, J. M. Winne, F. E. Du Prez, R. Nicolaÿ, et L. Leibler, « Polydimethylsiloxane quenchable vitrimers », *Polym. Chem.*, vol. 8, n° 43, p. 6590-6593, 2017, doi: 10.1039/C7PY01488K.
- [257] M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, D. Montarnal, et E. Drockenmuller, « Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C-N Bonds.pdf », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, p. 6078-6083, avr. 2015.
- [258] A. Breuillac, A. Kassalias, et R. Nicolaÿ, « Polybutadiene Vitrimers Based on Dioxaborolane Chemistry and Dual Networks with Static and Dynamic Cross-links », *Macromolecules*, vol. 52, n° 18, p. 7102-7113, sept. 2019, doi: 10.1021/acs.macromol.9b01288.

Chapitre II - Stabilisation de résines PDMS soumises à des irradiations proton

1. Introduction

La majorité des dégradations de surface des matériaux soumis à l'environnement géostationnaire sont apportées par les protons [1]. Comme on l'a vu dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit, les protons sont massiques, volumineux et chargés : la probabilité qu'ils interagissent avec la matière et perdent de l'énergie rapidement est accrue comparés aux électrons plus petits ou aux photons neutres et de masse nulle. L'objectif de ces travaux de thèse étant d'une part la réduction du taux de fissuration, attribué essentiellement aux protons, et d'autre part la réduction du jaunissement des matériaux, attribué à la formation de colloïdes [2] et d'espèces absorbantes [3], nous nous sommes d'abord intéressés à réduire l'impact que pouvaient avoir les protons sur les résines PDMS.

On rappelle également que le mécanisme d'apparition des fissures en surface du matériau est dû à la formation d'une couche d'oxyde de silicium SiO_x [4] assez proche de la silice SiO_2 , qui ne semble pas être dégradée davantage par les protons après avoir été formée.

L'idée générale considérée dans ce chapitre est d'intégrer à la surface des résines PDMS des nanoparticules de silice, arrangées de manière compacte, de façon à former un matériau composite, tout en préservant les qualités thermo-optiques et mécaniques du PDMS d'origine. De ce fait, les protons incidents pourront déposer leur énergie cinétique essentiellement dans la silice résistante à de telles irradiations, et non dans du PDMS, réduisant ainsi les dégradations observées habituellement.

La stratégie développée consiste alors en la synthèse de nanoparticules de silice, dont le diamètre optimal doit être évalué, leur éventuelle fonctionnalisation pour permettre de les lier de façon covalente à la matrice de PDMS (là aussi le taux de fonctionnalisation idéal doit être évalué), ainsi que leur auto-assemblage en une couche compacte d'épaisseur

contrôlée suivi de leur incorporation en surface des résines silicones. Les matériaux obtenus seront alors caractérisés par des moyens de spectroscopie UV-Vis-PIR dans le but de vérifier leurs propriétés thermo-optiques. La bonne incorporation des nanoparticules dans la matrice sera quant à elle vérifiée par des analyses de microscopie électronique à balayage. Une fois certains que les matériaux répondent bien au cahier des charges qui leur est imposé, ils seront vieillis de façon accélérée sous irradiation proton. Après vieillissement, les matériaux seront de nouveau caractérisés afin de rendre compte de leur stabilisation. La qualification de l'amélioration des propriétés optiques se fait là encore par des analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR alors que la réduction du taux de fissuration est observée à l'œil nu puis par microscopies optique et électronique.

Deux types de matériaux seront présentés dans ce chapitre : d'une part des résines contenant des nanoparticules non-fonctionnalisées, dans lesquels les liens entre les phases inorganique et polymère se font exclusivement par des liens non-covalents ; d'autre part des résines contenant des nanoparticules fonctionnalisées en surface, permettant leur attachement par des liens covalents avec la phase polymère. De par la taille de la phase inorganique introduite –dans ces travaux de l'ordre de la centaine de nanomètre–, il est difficile de donner un nom générique aux matériaux synthétisés. En effet, il existe classiquement une nomenclature permettant de parler de matériaux hybrides lorsque les matériaux présentent des phases organiques et inorganiques mélangées à l'échelle du nanomètre voire de la dizaine de nanomètres. On parle alors de matériaux hybrides de Classe-I lorsque les liens entre les différentes phases ne sont assurés que par des liaisons faibles, et de matériaux hybrides de Classe-II lorsqu'existent des liens forts de type covalents/ioniques/métalliques entre ces phases. De l'autre côté de l'échelle, lorsque les phases organique et inorganique ont des tailles caractéristiques de l'ordre du micromètre et plus, on parle de matériaux composites. Les matériaux présentés ici ne répondant en toute rigueur à aucune de ces deux appellations, puisque les particules synthétisées ici sont dites sub-micrométriques, le parti a été pris de les qualifier indifféremment d'hybrides de Classe-I & II ou de composites et de nommer les particules nanoparticules.

Les matériaux synthétisés par une méthode inspirée des travaux de Sun *et al.* [5] peuvent tous être représentés avec le même schéma (Figure II-1). Il s'agit donc d'une résine PDMS, élaborée par MAP coatings et répondant au cahier des charges de l'industrie spatiale,

contenant en surface une couche de nanoparticules de silice assemblées de manière compacte.

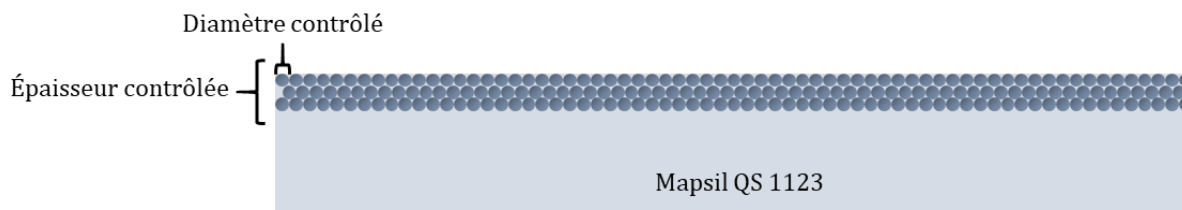


Figure II-1 : Coupe longitudinale d'un matériau hybride PDMS-nanoparticules de silice.

Afin d'obtenir un tel matériau il est nécessaire de commencer par synthétiser les nanoparticules constitutives de la couche supérieure.

2.Nanoparticules de silice

2.1.1. Synthèse des nanoparticules

La recherche bibliographique réalisée en amont de ces travaux a permis de sélectionner une stratégie de synthèse de nanoparticules. Puisque ces dernières doivent être les plus sphériques et monodisperses possibles pour pouvoir réaliser un assemblage des plus compacts, il a été choisi de faire appel à la technique développée par Hartlen *et al.* [6] et améliorée par Désert [7] lors de ses travaux de thèse.

Il s'agit donc de préparer de petites nanoparticules moyennement sphériques par voie sol-gel que l'on fait grossir dans un second temps jusqu'à l'obtention du diamètre désiré. À la manière de Hartlen *et al.* les petites particules sont nommées germes puis les particules de diamètre final sont nommées nanoparticules.

2.1.2. Synthèse de germes de silice

Les germes de silice sont synthétisés selon le Protocole 1 (Chap. V, § 5.1.) en consommant un volume de V_{TEOS} d'orthosilicate de tétraéthyle (Schéma II-1).

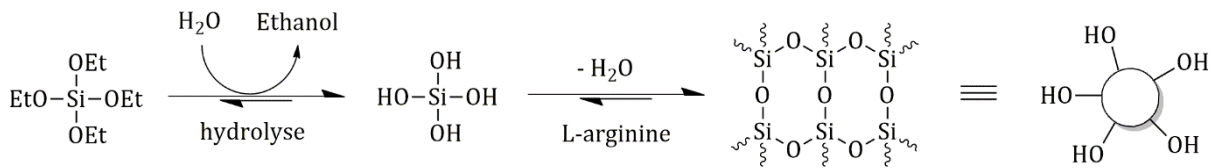


Schéma II-1 : Synthèse de germes de silice selon Désert et al. [7]

Lorsque la synthèse est terminée (à la disparition complète de la phase organique surnageante), on récupère une solution transparente légèrement basique de nanoparticules de silice. Pour déterminer la concentration en nanoparticules de la solution, un extrait sec est réalisé sur 2 mL, les concentrations massiques de germes se situant typiquement aux alentours de 20 g.L⁻¹. La détermination de la taille des nanoparticules se fait en dialysant un petit volume de nanoparticules contre de l'eau ultrapure et en l'analysant par diffusion dynamique de la lumière à 90 ° (DLS-90). Ceci nous renseigne sur le diamètre hydrodynamique des particules ainsi que sur leur dispersité (Figure II-2).

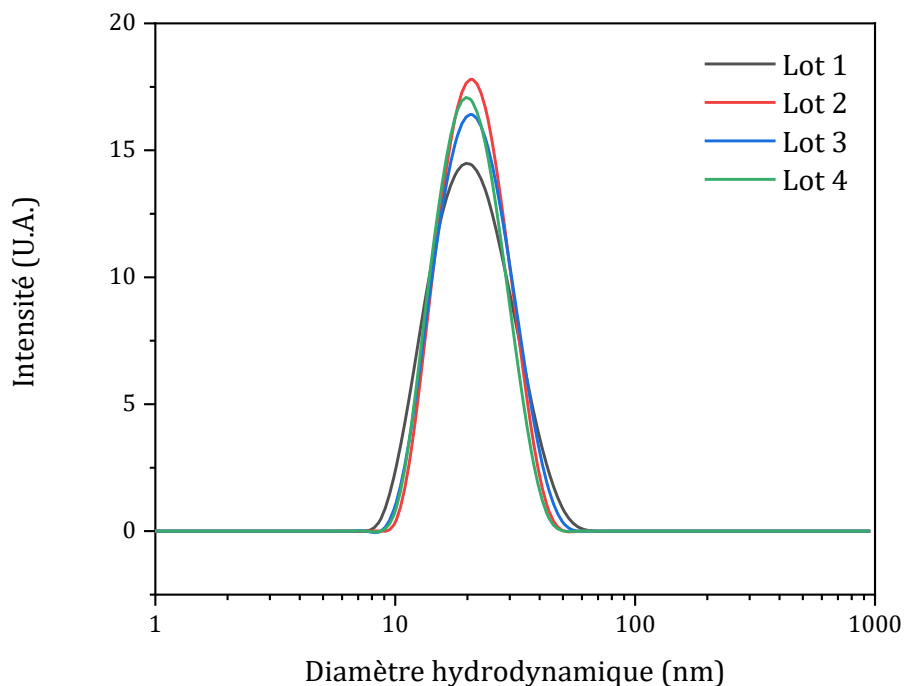


Figure II-2 : Diamètre hydrodynamique des germes synthétisés obtenus par DLS-90.

On observe que les quatre lots présentés ont des tailles et des distributions tout à fait similaires, démontrant la répétabilité et la robustesse de la méthode de synthèse. Une fois la solution caractérisée, elle est conservée dans un flacon en polyéthylène avant utilisation.

2.1.3. Croissance des germes et obtention des nanoparticules de taille finale

Pour obtenir des nanoparticules de diamètre et de morphologie contrôlés, la technique proposée par Désert est de faire croître les germes de silice précédemment obtenus dans un milieu Stöber. Un volume de solution de germes de silice V_{germes} est ajouté à un milieu hydroalcoolique basique préparé selon le Protocole 2 (Chapitre V, § 5.2.) (Schéma II-2).

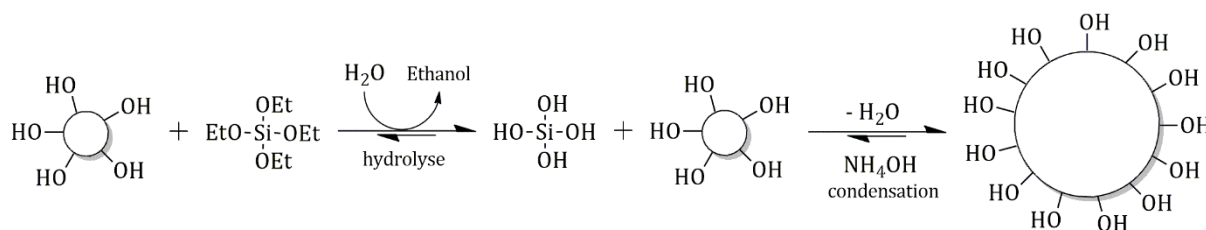


Schéma II-2 : Croissance des germes de silice jusqu'à obtention du diamètre désiré.

Puisque la taille des germes D_{germes} et leur concentration massique C_{germes} sont connues, il est facile de calculer le nombre de germes présents dans le volume de solution N_{germes} . Le calcul du volume de TEOS V_{TEOS} à ajouter pour assurer la croissance des germes jusqu'à obtenir des nanoparticules de diamètre $D_{\text{SiO}_2 \text{ NPs}}$ en considérant la condensation totale du TEOS en silice se fait à l'aide de l'Équation 6 suivante :

$$V_{\text{TEOS}} = \frac{M_{\text{TEOS}} \times \rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} \times \rho_{\text{TEOS}}} \times N_{\text{germes}} \times \frac{\pi}{6} \times (D_{\text{SiO}_2}^3 - D_{\text{germes}}^3) \quad (6)$$

Avec:

- V_{TEOS} le volume de TEOS à ajouter
- M_{TEOS} la masse molaire du TEOS
- M_{SiO_2} la masse molaire de la silice
- ρ_{TEOS} la masse volumique du TEOS
- ρ_{SiO_2} la masse volumique de la silice
- N_{germes} le nombre de germes présent dans le volume V_{germes} de solution de germes que l'on fait croître
- D_{SiO_2} le diamètre réel final des nanoparticules que l'on cherche à obtenir
- D_{germes} le diamètre réel des germes que l'on fait croître

Cette équation n'a de sens que si le nombre d'objets en solution lors de la croissance n'est pas modifié et est égal à N_{germes} : c'est-à-dire que l'on doit éviter à tout prix la formation de nouveaux germes lors du rajout de TEOS que l'on nomme nucléation secondaire. Pour ce faire, le TEOS ajouté doit être entièrement consommé par la croissance des particules déjà présentes en solution. La méthode retenue s'appuie sur les travaux antérieurs réalisés dans les équipes des Professeurs Duguet et Ravaine à Bordeaux : il s'agit de rajouter le TEOS de façon lente et continue en utilisant un pousse-seringue, cette méthode ayant déjà fait ses preuves depuis de nombreuses années. Lors de la croissance des nanoparticules, la solution initialement transparente devient laiteuse au fur et à mesure que les nanoparticules deviennent suffisamment grosses pour diffuser la lumière.

Sur la Figure II-3 sont représentés les diamètres hydrodynamiques de différents lots de nanoparticules obtenus par recroissance de germes de silice jusqu'à obtention du diamètre désiré. On observe une distribution fine et unimodale de la taille des nanoparticules, synonyme d'un bon contrôle de la croissance.

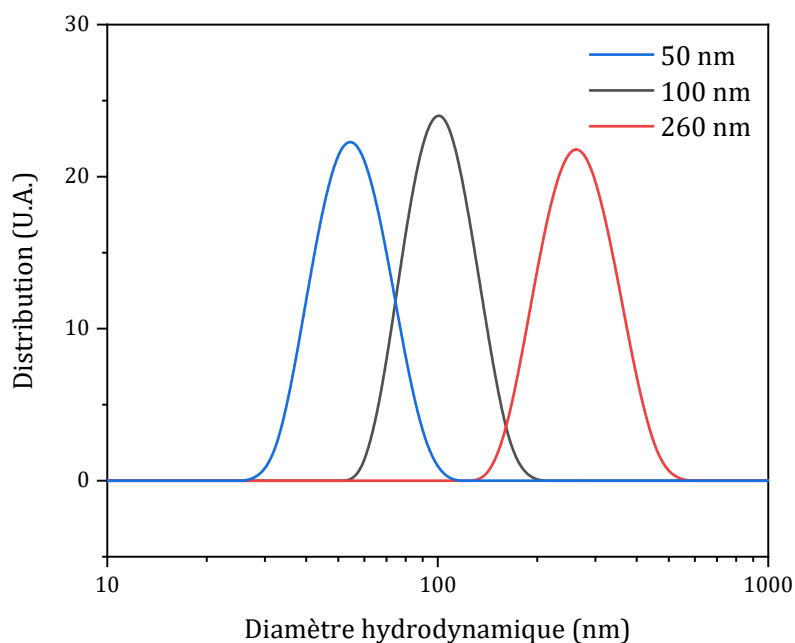


Figure II-3 : Diamètre hydrodynamique de nanoparticules obtenues par recroissance de germes en milieu Stöber.

Il est alors possible de stopper la croissance des nanoparticules lorsque celle-ci font la taille désirée ou au contraire de la poursuivre lorsque le diamètre voulu n'est pas atteint.

On récupère généralement à la fin de la croissance un sol de nanoparticules de silice de couleur blanche dès que la taille des nanoparticules excède la centaine de nanomètres. Ce dernier est stocké dans une bouteille en verre borosilicate avant d'être utilisé pour la fabrication des cristaux colloïdaux.

2.2. Fonctionnalisation des nanoparticules

Les nanoparticules de silice obtenues par voie sol-gel présentent des fonctions silanol tout autour de leur surface. Il est alors possible comme on l'a vu dans la partie bibliographique de fonctionnaliser ces nanoparticules afin de les décorer avec de nouvelles fonctions chimiques. Dans ces travaux, certains lots de nanoparticules ont été fonctionnalisés avec des fonctions vinyle par le biais d'un agent de fonctionnalisation nommé triéthoxyvinylsilane selon le Protocole 3 (Chapitre V, § 5.3.) (Schéma II-3). Cette fonctionnalisation permet de créer des liens covalents entre la matrice PDMS et les

nanoparticules. En effet, il existe dans le PDMS utilisé des fonctions hydrogénosilane Si-H qui, *via* le catalyseur de Karstedt déjà présent dans la pré-résine, peuvent se prêter à une réaction d'hydrosilylation permettant la création de ponts éthylène entre la surface des nanoparticules et la résine [8]. Il s'agit de la même réaction qui permet la réticulation de la matrice.

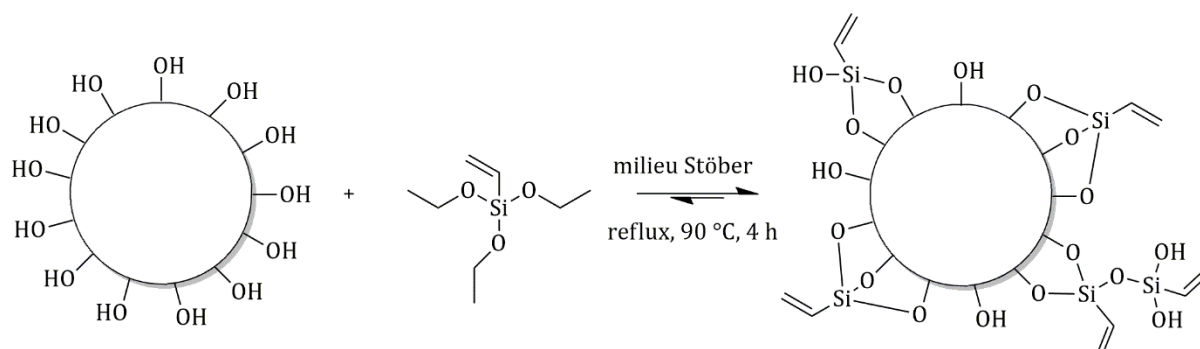


Schéma II-3 : Fonctionnalisation de nanoparticules de silice avec du triéthoxyvinylsilane.

Devant les difficultés qui existent pour caractériser le taux de fonctionnalisation des nanoparticules telles que l'accessibilité des fonctions à doser ou l'obtention de valeurs similaires en changeant de type d'analyse [9], [10], il a été décidé de ne considérer que le taux nominal de fonctionnalisation, c'est-à-dire la quantité moléculaire d'agent de fonctionnalisation ajouté par unité de surface de nanoparticules calculé en termes d'unités vinyle par nanomètre carré de nanoparticules.

2.3. Fabrication des cristaux colloïdaux

Après avoir étudié les différentes méthodes classiquement utilisées pour obtenir des assemblages compacts de nanoparticules présentées dans le chapitre bibliographique, et en tenant compte du matériel disponible au laboratoire, il a été décidé de réaliser des cristaux colloïdaux de nanoparticules par évaporation du solvant. Cette technique permet en effet d'obtenir des assemblages relativement denses de nanoparticules tout en permettant d'utiliser très peu de matériel spécifique. Le principe est le suivant : en considérant l'assemblage des nanoparticules compact –au sens d'assemblage compact de

sphères dures-, il est facile de calculer un volume de solution V_{SiO_2} de sol de nanoparticules de concentration C_{SiO_2} à déposer dans un récipient cylindrique de rayon r de telle manière qu'après évaporation du solvant il reste au fond du récipient une couche de silice d'épaisseur h . Ce calcul se réalise avec l'Équation 7 suivante :

$$V_{SiO_2} = \frac{\rho_{SiO_2} \times 0,74 \times \pi r^2 h}{C_{SiO_2}} \quad (7)$$

La pertinence de l'utilisation du facteur 0,74 qui est la valeur maximale de la compacité d'un empilement de sphères dures identiques ne sera vérifiée qu'*a posteriori*.

Typiquement, le transfert de V_{SiO_2} s'effectue dans une boîte de Pétri préalablement rincée à l'acide chlorhydrique fumant puis séchée pour enlever d'éventuelles impuretés. La boîte et son contenu sont alors placés dans une étuve sous vide à 70 °C, soit quelques degrés en dessous du point d'ébullition de l'éthanol, constituant majoritaire du milieu Stöber. La mise en place du vide dynamique avec présence d'un piège de condensation plongé dans l'azote liquide permet l'évaporation accélérée du solvant. Au bout de quelques minutes, l'intégralité du solvant s'est évaporée et il ne reste dans la boîte de Pétri que la couche de silice que l'on cherche à obtenir (Figure II-4).

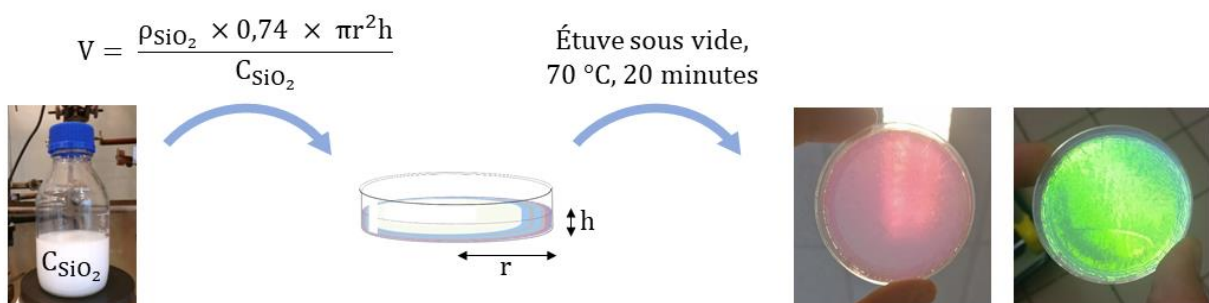


Figure II-4 : Formation d'un cristal colloïdal avec des nanoparticules de 260 nm dans une boîte de Pétri par évaporation du solvant.

Les cristaux obtenus sont colorés car, comme on a pu le voir dans le chapitre bibliographique, de par leur taille de l'ordre de la centaine de nanomètres et de leur

assemblage en structures régulières, les nanoparticules formant des cristaux colloïdaux possèdent une couleur structurale intense. Du fait des nombreuses irrégularités dans les cristaux, inhérentes à leur procédé de synthèse (essentiellement de la polycristallinité), ces derniers ne sont pas iridescents mais présentent une couleur intense lorsqu'on les observe à la lumière. Lorsque les nanoparticules ont des diamètres déterminés par DLS-90 d'environ 260 nm, le cristal apparaît vert en réflexion et rose-rouge en transmission (Figure II-4) [11].

3. Formation des matériaux

Selon les données fournies par MAP coatings, l'obtention d'un PDMS réticulé se fait en mélangeant la base et le durcisseur selon un rapport 10:1 massique à l'aide d'une pale mécanique et en plaçant le mélange obtenu à l'étuve à 70 °C pendant 15 h. L'inhibiteur du catalyseur de Karstedt permet d'empêcher la réticulation du mélange à température ambiante, permettant la manipulation de la pré-résine (dégazage, moulage, enduction, etc.). L'introduction d'air dans la pré-résine étant inévitable lors du mélange, il est nécessaire de dégazer cette dernière pour ôter les bulles qui s'y sont formées. Ceci est effectué en plaçant le récipient utilisé pour le mélange dans un dessiccateur relié à une pompe à palettes rotatives jusqu'à l'obtention d'un fluide visqueux transparent dénué de bulles d'air.

Tous les matériaux ont été élaborés suivant la même méthode (Protocoles 4 à 6, Chapitre V, § 6 à 7.2.). Après formation du cristal colloïdal dans une boîte de Pétri et de la pré-résine dégazée dans un récipient à part, une masse m_{PDMS} de cette dernière est prélevée dans une seringue puis déposée par-dessus le cristal. Cette masse reste constante de sorte que tous les échantillons fassent peu ou prou la même épaisseur finale. Lorsque le PDMS est entièrement déposé sur le cristal, il commence à pénétrer les espaces interstitiels entre les nanoparticules de silice. Ce phénomène s'accompagne d'un changement d'apparence du contenu de la boîte de Pétri. En effet, si le cristal est coloré au début, les indices de réfraction entre le PDMS [12] et la silice [13] étant très proches, le contenu de la boîte de Pétri devient progressivement transparent à mesure que le PDMS pénètre le cristal jusqu'à atteindre le fond de la boîte (Figure II-5). Cette dernière est manipulée de façon à aider le PDMS, assez visqueux, à bien remplir l'intégralité de la boîte jusqu'aux bords. La

boîte est alors laissée à l'horizontal quelques dizaines de minutes pour permettre l'homogénéisation de l'épaisseur de PDMS sur toute la surface.

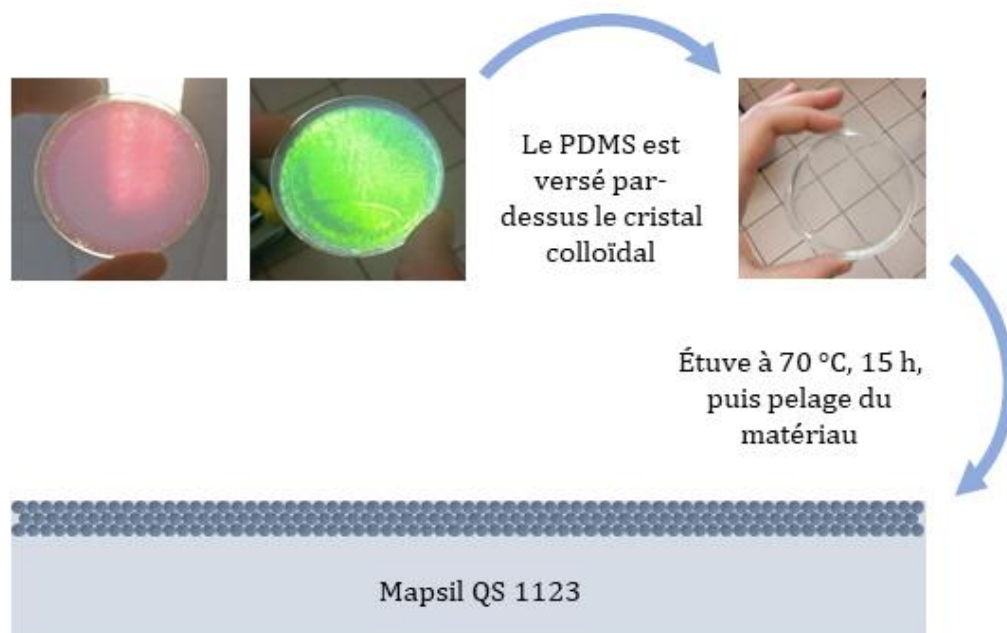


Figure II-5 : Formation du matériau final par recouvrement du cristal colloïdal de silice avec du PDMS, réticulation et pelage.

Une fois cette étape réalisée, les boîtes de Pétri sont placées dans une étuve à 70 °C pendant 15 h pour permettre la réticulation du PDMS. Cette étape terminée, il s'agit de découper un carré de (20 x 20) mm² dans la boîte de Pétri à l'aide d'un scalpel au niveau d'une zone préalablement déterminée où le cristal est homogène et semble présenter le moins de défauts possible. Il est alors facile de peler le matériau à l'aide d'une pince pour obtenir un parallépipède d'environ 700-800 µm d'épaisseur dont une des faces contient des nanoparticules.

4. Etude préliminaire de la taille des nanoparticules

La première interrogation à laquelle cette étude a tenté de répondre était de savoir quelle est la taille de particules idéale pour réaliser la couche de silice de surface. Pour y répondre, différents matériaux ont été synthétisés, contenant des particules dont les

diamètres étaient de 50, 100 et 230 nm (mesuré par DLS-90) et de 1000 et 2000 nm mesuré au MEB *a posteriori* car trop grandes pour les analyses de diffusion de la lumière (Figure II-6).

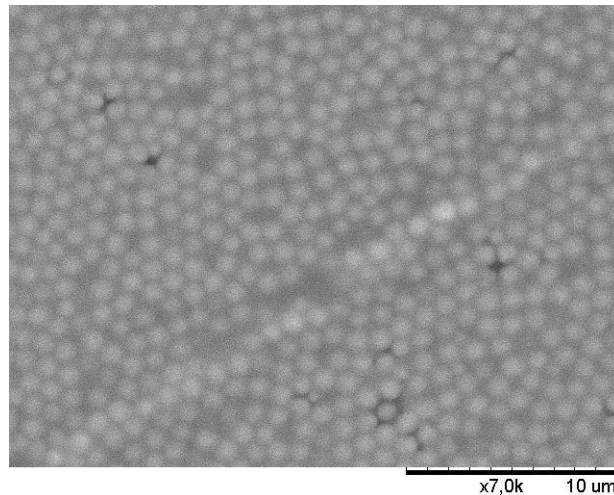


Figure II-6 : Cliché MEB de la surface d'une résine silicone contenant des particules d'un micromètre de diamètre.

Les nanoparticules ont été assemblés au fond de la boîte de Pétri en tentant d'obtenir des épaisseurs de 3 µm. Cette valeur provient d'une simulation réalisée avec les tables PSTAR (Proton STopping power And Range) du NIST (National Institute of Standards and Technology) [14]. D'après les résultats de cette simulation, une couche d'environ 2,5 µm de silice doit être suffisamment épaisse pour que les protons de 240 keV utilisés dans ces travaux ne déposent pas leur énergie au-delà de cette épaisseur.

Une fois synthétisés, la transparence des matériaux a été vérifiée par des analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR (Chapitre V, § 2.1.). Les résultats de ces analyses sont visibles Figures II-7 et II-8. La nomenclature des matériaux, conservée tout au long de ce chapitre est la suivante :

TailleDesParticules_TauxDeFonctionnalisation_ÉpaisseurCristal_NuméroÉchantillon.

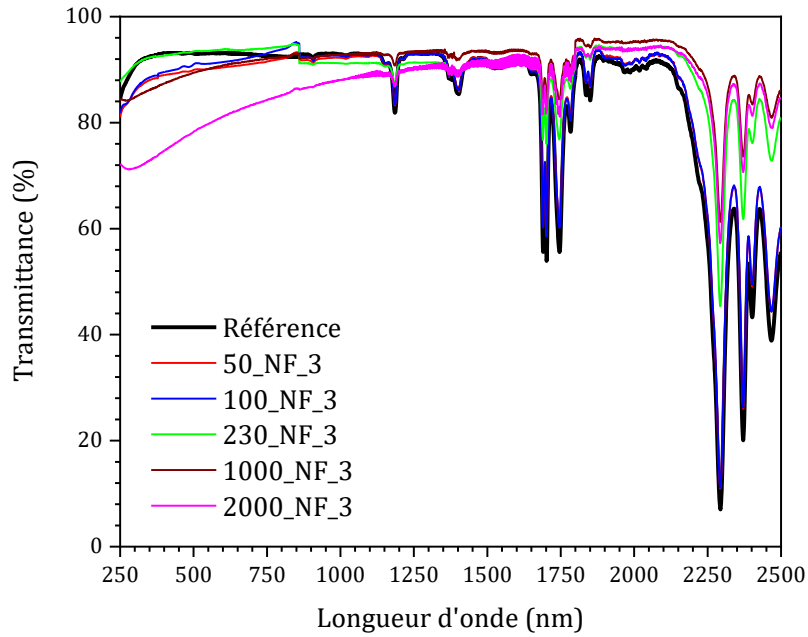


Figure II-7 : Spectres UV-Vis-PIR d'échantillons contenant des couches de 3 µm d'épaisseur visée et dont la taille des particules de silice varie de 50 à 2000 nm.

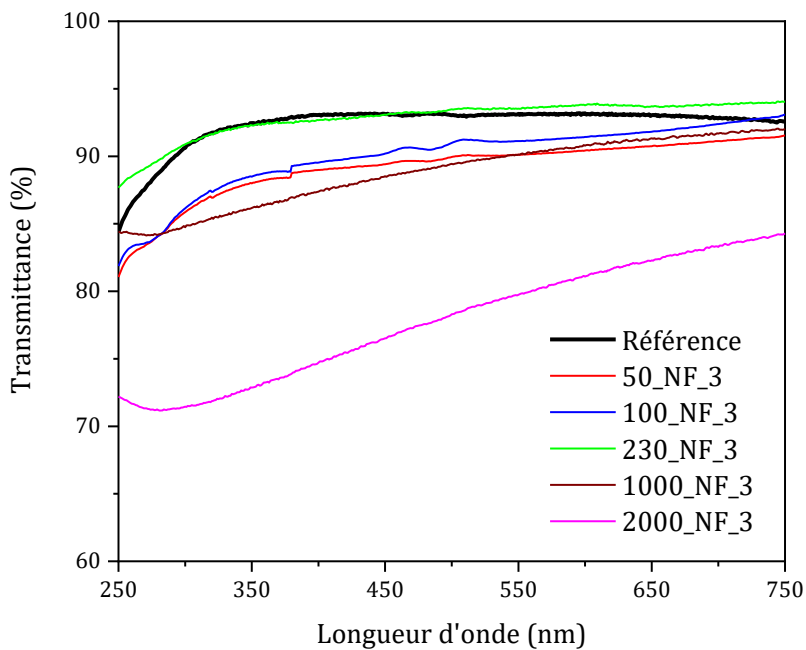


Figure II-8 : Spectres UV-Vis d'échantillons contenant des couches de 3 µm d'épaisseur visée et dont la taille des particules de silice varie de 50 à 2000 nm. Zoom dans l'intervalle 250-750 nm.

On peut voir que les matériaux contenant de grosses particules présentent une chute importante de leur transmittance dans l'intervalle [250-leur diamètre] nm car elles sont si grosses que les défauts de fabrication (principalement de l'air piégé entre les

nanoparticules et la matrice) diffusent la lumière incidente. Ces matériaux ne répondent donc pas au cahier des charges qui leur impose une transmittance dans l'UV-Vis-PIR similaire à celle d'une résine PDMS vierge. De la même manière, les échantillons contenant les plus petites nanoparticules (50 et 100 nm de diamètre) présentent des transmittances trop faibles. Ceci est dû à la trop grande quantité d'interfaces que la lumière incidente doit traverser avant de rejoindre le détecteur du spectromètre, lieux privilégiés des phénomènes de diffusion de la lumière. En revanche, les matériaux contenant des nanoparticules dont le diamètre est évalué à 230 nm par DLS-90 ont une transmittance à peu près équivalente à celle des résines vierges et pourraient donc convenir pour cette utilisation. En effet, on ne voit pas apparaître de nouvelle bande d'absorption qui ferait davantage chuter la transmittance des matériaux, ceci étant dû au fait que la silice absorbe principalement dans l'infrarouge plus lointain.

Ainsi cette première partie de l'étude a montré que ni des particules micrométriques ni de trop petites nanoparticules (ici 50 et 100 nm de diamètre) ne permettent la formation d'un matériau composite possédant les propriétés thermo-optiques nécessaire à la réalisation de sa fonction. C'est pourquoi le reste de cette étude se poursuit avec des particules sub-microniques, que nous nommerons par la suite par soucis de simplicité nanoparticules, et dont le diamètre estimé par DLS-90 aura un maximum aux alentours de 250 nm.

5. Étude des différents paramètres influant sur le vieillissement des matériaux

5.1. Étude de l'impact de l'épaisseur de la couche de silice pour des nanoparticules non-fonctionnalisées

5.1.1. Notions d'interactions proton-matière

Le proton, dont on rappelle qu'il est une particule massique chargée positivement, interagit avec la matière qu'il traverse. En effet, la matière est constituée d'atomes dont l'essentiel de la masse provient des noyaux, chargés positivement puisque contenant eux-

aussi des protons. Ainsi lorsqu'un proton incident traverse de la matière, il interagit principalement avec elle par interactions coulombiennes, que ce soit avec les noyaux positifs ou les électrons chargés négativement. Des interactions dues à des chocs directs entre protons et noyaux existent mais sont beaucoup moins fréquentes, l'essentiel de la matière étant constituée de vide.

À cause de la densité importante de la matière solide, les interactions sont fréquentes et le proton incident perd de l'énergie de façon quasiment continue, jusqu'à ce que son énergie soit de l'ordre de $k_B T$. On peut ainsi définir un parcours du proton qui est fonction d'une part de son énergie cinétique avant de pénétrer dans le matériau, et d'autre part de la densité du matériau traversé. À mesure que le proton incident est ralenti, le nombre d'interactions avec la matière augmente et la quantité d'énergie qu'il perd par unité de distance peut se représenter sous la forme d'une courbe de Bragg (Figure II-9).

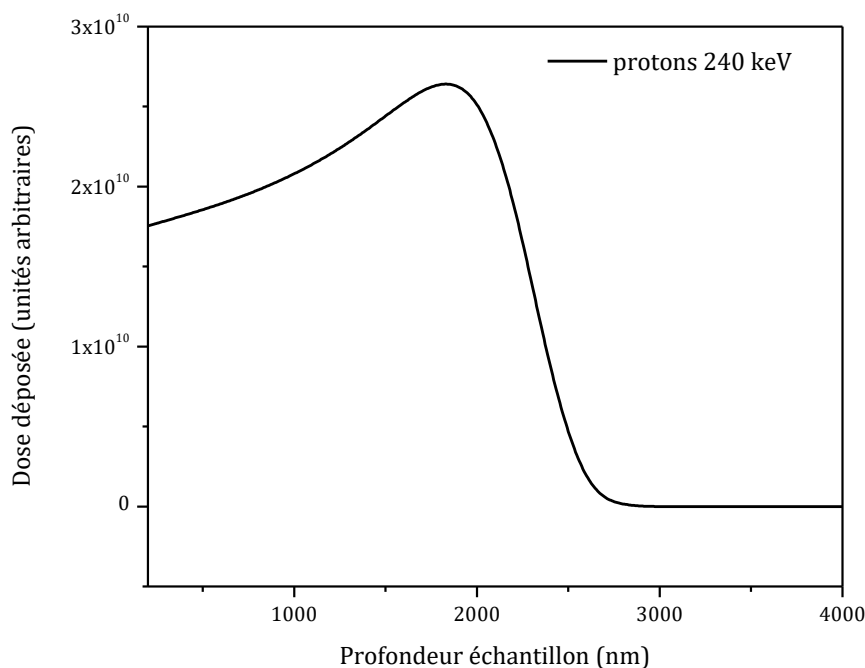


Figure II-9 : Simulation de la dose déposée par des protons de 240 keV dans du PDMS en fonction de la profondeur de pénétration (Simulation Pablo Caron, ONERA Toulouse).

Ici est représentée une simulation du pouvoir d'arrêt d'un PDMS traversé par des protons possédant une énergie cinétique de 240 keV. On observe l'augmentation de l'énergie déposée par les protons en fonction de la distance puis la présence caractéristique d'un

pic de Bragg correspondant au maximum d'énergie déposée par les protons en fin de parcours. Un fois le pic de Bragg atteint, les protons sont tellement ralentis qu'ils ne déposent plus d'énergie dans la matière : ils sont alors arrêtés par cette dernière. On observe sur cette courbe que le pic de Bragg se situe à une distance d'environ 2 μm pour du PDMS, ce qui est corroboré par des analyses de microscopie électronique à balayage réalisées par Hélène Jochem lors de ses travaux de thèse tel que l'on peut le voir Figure II-10 : on observe que la zone dégradée par les protons a une épaisseur de l'ordre de 3 μm .

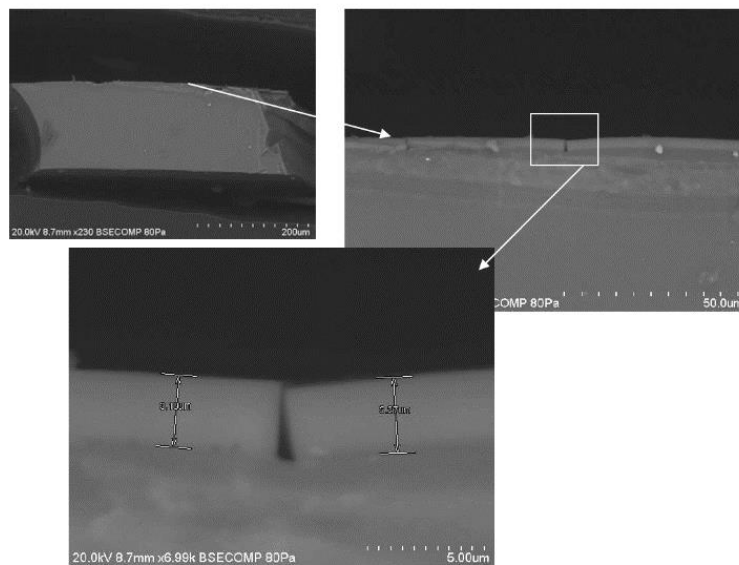


Figure II-10 : Observation en tranche d'une résine silicone dégradée par un flux de protons de 240 keV [1].

5.1.2. Étude de l'effet de l'épaisseur de la couche de silice sur les propriétés thermo-optiques avant irradiation

L'épaisseur idéale de la couche de nanoparticules a été étudiée en utilisant des nanoparticules dont le diamètre estimé en DLS-90 était de 260 nm. Si l'épaisseur minimale de silice nécessaire pour stopper des protons de 240 keV déterminée avec les tables PSTAR est annoncée à 2,5 μm , il a été décidé d'étudier l'impact que pouvaient avoir des couches d'épaisseurs micrométriques. En effet, cette valeur de 2,5 μm serait *a priori* valable pour une couche uniforme de silice, assez similaire à un verre. Or, de par leur

conception, les matériaux présentés ici ne présentent pas une couche uniforme de silice à leur surface mais un assemblage assez compact de nanoparticules, laissant tout de même au minimum plus de 26 % d'espace rempli par du PDMS (le volume des nanoparticules ne représentant au maximum que 74 % de l'espace). Différents matériaux ont ainsi été préparés en utilisant les nanoparticules mentionnées plus haut et en faisant varier l'épaisseur de la couche de silice. Des matériaux contenant des couches de 1, 3, 7, 14 et 28 μm ont été fabriqués.

Bien que tous les matériaux synthétisés apparaissent plutôt transparents à l'œil nu, leurs caractéristiques thermo-optiques ont été mesurées par spectroscopie UV-Vis-PIR. Les spectres obtenus sont les suivants (Figure II-11) et un zoom dans la gamme 250-750 nm est proposé pour plus de clarté, cette gamme de longueurs d'ondes étant représentatives de ce qui se passe dans le reste du matériau (Figure II-12).

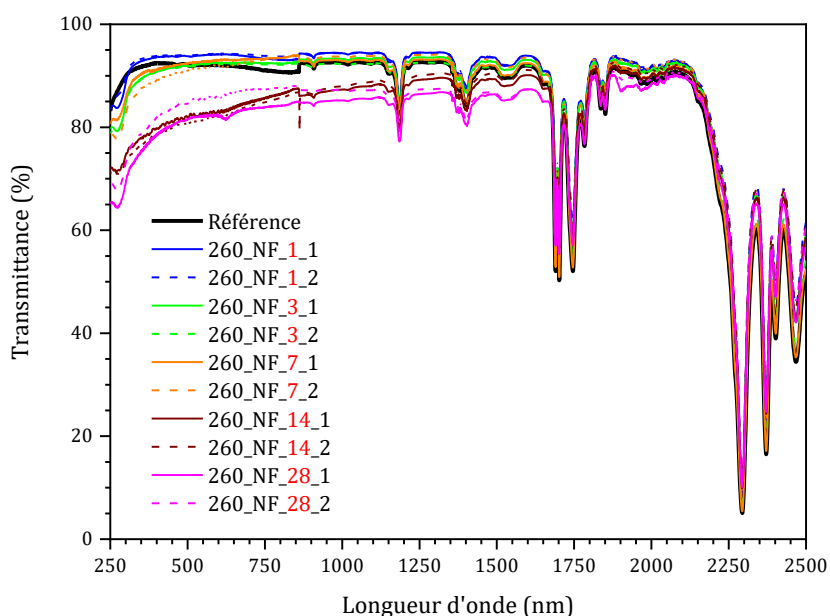


Figure II-11 : Spectres UV-Vis-PIR avant irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice non fonctionnalisées de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice.

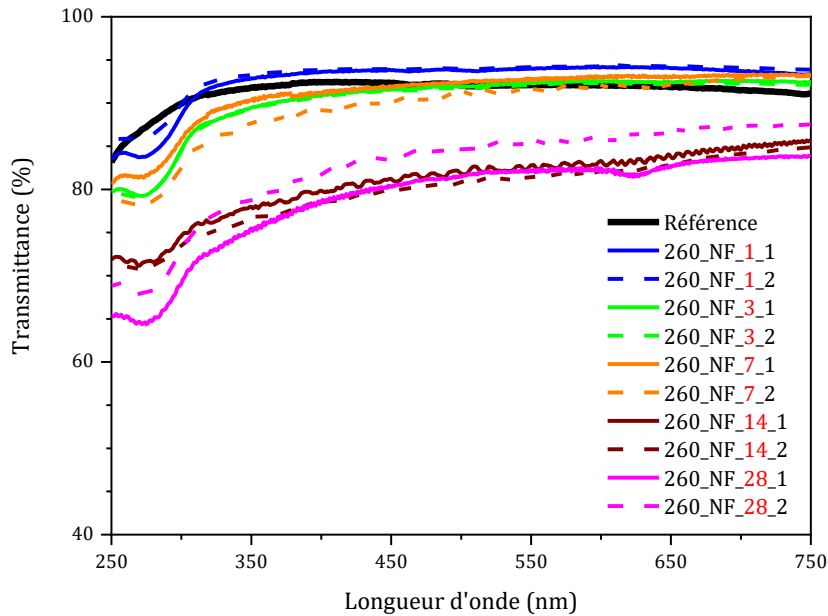


Figure II-12 : Spectres UV-Vis-PIR avant irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice non fonctionnalisées de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice, zoom dans l'intervalle 250-750 nm.

Lorsque la couche de nanoparticules présente à la surface des matériaux n'excède pas 7 μm , ces derniers conservent une transparence similaire à celle de la résine vierge ne contenant pas de nanoparticules. On suppose que ceci est dû à la relativement faible quantité d'interfaces que les photons doivent traverser avant de rejoindre le détecteur du spectromètre, interfaces au niveau desquelles se produisent les phénomènes de diffusion de la lumière. En revanche, lorsque l'épaisseur de la couche de nanoparticules dépasse 7 μm , une forte chute de la transmittance est observée, puisque la quantité d'interfaces traversées devient trop importante pour négliger les effets de diffusion de la lumière.

On peut aussi noter une faible chute de la transmittance des matériaux dans l'intervalle 250-300 nm que l'on n'observe pas sur d'autres matériaux contenant des nanoparticules plus petites (*e.g.* 230 nm). On peut penser que ce phénomène est dû à la taille des nanoparticules dont le diamètre est égal à celui de longueur d'onde du rayonnement incident et permettant son interaction avec celui-ci. Mais cette chute est suffisamment peu importante pour ne pas être problématique.

Ainsi, une épaisseur de silice de 7 μm maximum réalisée avec des nanoparticules de 260 nm permet de réaliser un matériau s'inscrivant dans le cahier des charges défini précédemment en termes de propriétés thermo-optiques.

5.1.3. Vieillessement accéléré sous flux de protons

Les matériaux synthétisés ont été irradiés à l'ONERA dans le dispositif SEMIRAMIS [15] présenté dans le chapitre Matériels et Méthodes. On rappelle ici les conditions d'irradiation dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Conditions d'irradiation dans l'enceinte SEMIRAMIS.

Température du porte-échantillon	40 °C
Pression	$< 1,6 \cdot 10^{-6}$ mbar
Énergie des protons incidents	240 keV
Fluence totale	$3 \cdot 10^{15}$ p ⁺ .cm ⁻²
Courant du faisceau	13,3 nA
Flux moyen	$8,3 \cdot 10^{10}$ p ⁺ .cm ⁻² .s ⁻¹
Durée de l'irradiation	Environ 10 h

Une photographie des matériaux avant irradiation tels qu'ils sont placés sur porte-échantillon est montrée à titre indicatif Figure II-13.

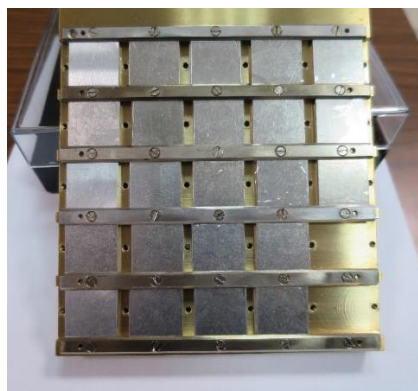


Figure II-13 : Matériaux placés sur le porte-échantillon avant irradiation dans l'enceinte SEMIRAMIS.

5.1.4. Observation des matériaux après irradiation

5.1.4.1. Observation à l'œil nu

Des clichés des matériaux à leur sortie du porte échantillon après irradiation ont été pris. On peut en voir quelques-uns sur la Figure II-14. La piètre qualité des images ne permet pas une bonne caractérisation des matériaux bien que certains semblent avoir moins fissuré que d'autres. C'est pourquoi l'ensemble des échantillons ont été observés au microscope optique.



Figure II-14 : Clichés après irradiation d'échantillons contenant des nanoparticules non fonctionnalisées : a) référence, b) 1 μm , c) 3 μm , d) 7 μm , e) 14 μm , f) 28 μm .

5.1.4.2. Observation au microscope optique (MO)

Il est assez difficile d'observer correctement les échantillons à l'œil nu à la fin de l'irradiation et ces derniers l'ont donc été par MO (Figure II-15). Ces images permettent une comparaison entre les matériaux et n'ont pas pour objectif une quelconque quantification du taux de fissuration. Toutes les images présentées ont été obtenues au même grossissement (x 50) et la couleur jaune des images est due à la lampe utilisée pour le rétroéclairage des échantillons.

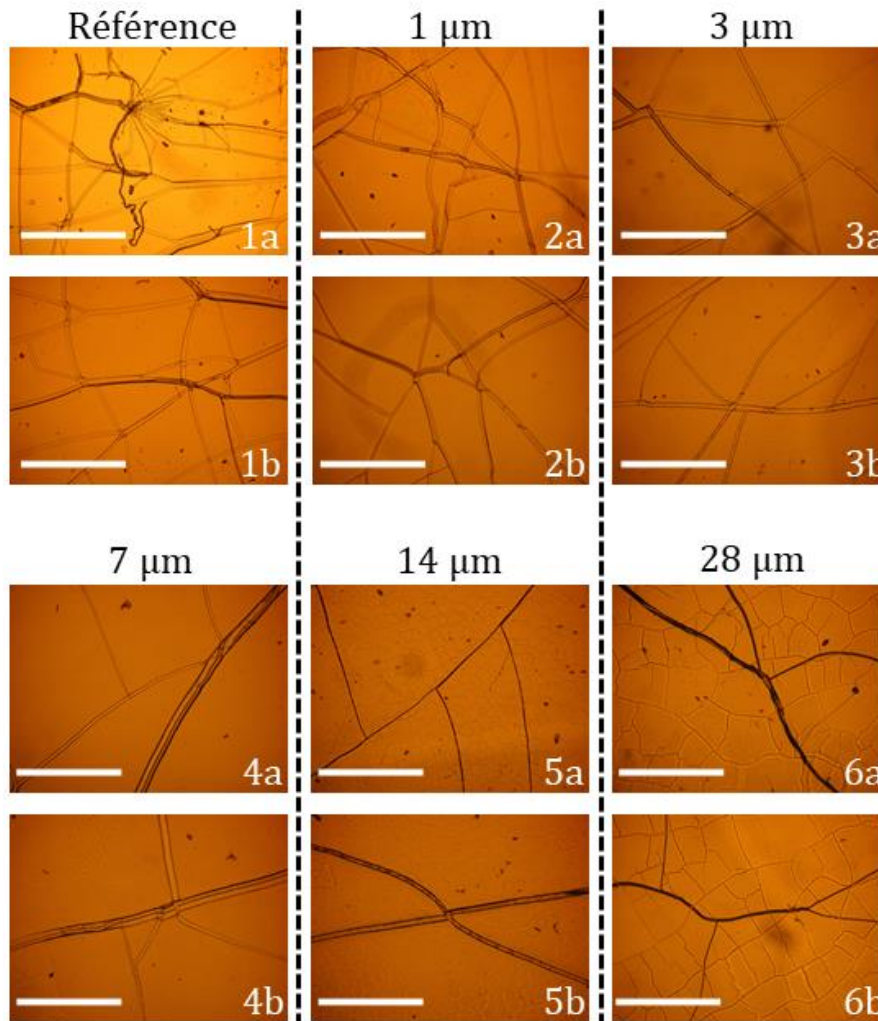


Figure II-15 : Clichés de microscopie optique d'échantillons contenant une couche de nanoparticules non fonctionnalisées d'épaisseur variable : 1a-b) référence, 2a-b) 1 μm , 3a-b) 3 μm , 4a-b) 7 μm , 5a-b) 14 μm , 6a-b) 28 μm . Zoom x50, la barre d'échelle mesure 500 μm .

Les échantillons correspondant à des résines vierges ne contenant pas de nanoparticules ont beaucoup fissuré (Figures 1a et 1b). Il y a un premier réseau de fissures très marquées complété par un second réseau de fissures plus fines, le taux global de fissuration est très élevé bien que difficilement quantifiable. Lorsque l'on rajoute des nanoparticules, on observe une réduction apparente du taux de fissuration.

Les échantillons contenant des couches de silice d'épaisseur inférieure ou égale à 3 μm ne présentent pas de réduction très marquée du taux de fissuration, dû au fait que cette couche est trop fine pour absorber l'énergie des protons incidents. Ces derniers ont donc

pu traverser la couche pour se déposer dans le PDMS situé juste en-dessous et le modifier entraînant sa fissuration (Figures 2a, 2b, 3a et 3b).

En revanche, lorsque la couche de nanoparticules est supérieure ou égale à 7 μm , on observe une nette réduction du nombre de fissures présentes à la surface du matériau (Figures 4a, 4b, 5a, 5b, 6a et 6c). Cette fois-ci la couche de silice est d'épaisseur suffisante pour empêcher les protons de déposer leur énergie dans la résine sous-jacente et les dégradations subies par le matériau sont moindres. Ces résultats sont cohérents avec les simulations réalisées en amont concernant l'épaisseur minimale de la couche de silice nécessaire pour absorber l'énergie des protons. Puisqu'une couche inférieure ou égale à 3 μm ne permet pas de réduire les dégradations en termes de fissuration et qu'une couche supérieure ou égale à 14 μm ne permet pas d'obtenir un matériau dont les propriétés thermo-optiques sont en accord avec le cahier des charges imposé dans cette étude, la conclusion de ces premiers travaux est qu'une couche de silice d'environ 7 μm semble être le compromis idéal pour la réalisation d'une couche protectrice particulière de silice.

5.1.4.3. Observation au microscope électronique à balayage (MEB)

Certains matériaux ont été observés après irradiation au MEB, permettant de vérifier *a posteriori* plusieurs suppositions faites lors de la synthèse des matériaux (Figure II-16).

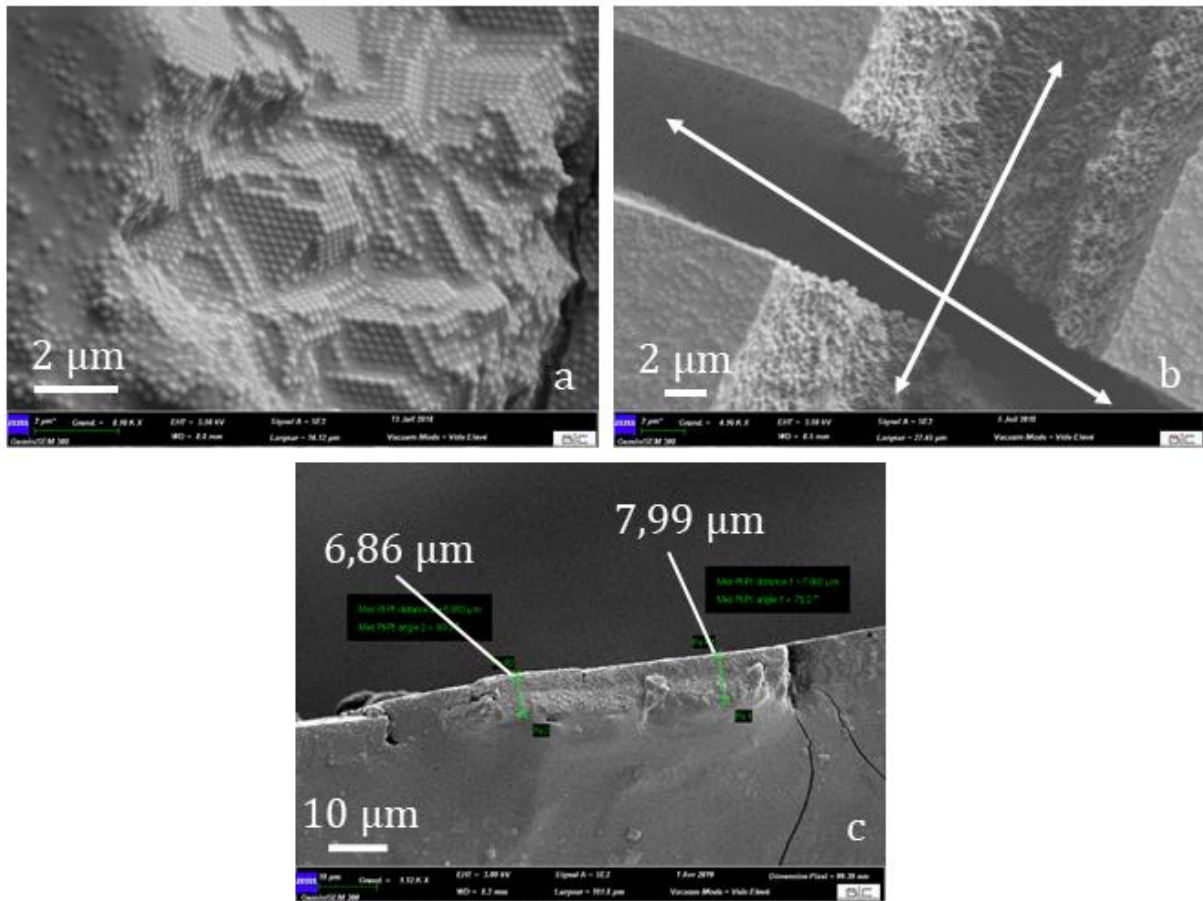


Figure II-16 : Clichés MEB : a) vue latérale de l'échantillon 260_NF_7_2 déchiré, b) intersection de deux fissures à la surface de 260_NF_28_2 après irradiation, c) vue en coupe de l'échantillon 260_NF_7_2.

La Figure II-16a montre un cliché réalisé sur l'échantillon 260_NF_7_2. On observe que les nanoparticules constituant sa couche de silice sont assemblées de manière compacte, justifiant de fait l'utilisation du facteur 0,74 dans l'Équation 7 permettant le calcul du volume de solution de nanoparticules à déposer dans la boîte de Pétri pour obtenir une couche d'une certaine épaisseur. Ceci explique aussi les propriétés optiques de la couche de silice avant inclusion dans la matrice PDMS, cette dernière formant un cristal

photonique de par la régularité des nanoparticules de silice et leur assemblage compact. La Figure II-16b montre l'intersection de deux fissures (marquées par les flèches blanches) sur l'échantillon 260_NF_28_2. On observe que les nanoparticules de silice sont bien enrobées par le PDMS ce qui suggère un bon mouillage de ces dernières. Ce paramètre est important pour la réalisation du matériau car si on souhaite que la pré-résine pénètre correctement les interstices que l'on trouve entre les nanoparticules de silice il est nécessaire que les interactions entre les deux constituants du matériau soient favorables à un tel processus. Enfin la Figure II-16c montre une coupe longitudinale réalisée dans l'échantillon 260_NF_7_2. Les mesures de l'épaisseur réelle de la couche réalisées sur ce matériau montrent qu'elle est en accord avec la valeur théorique, traduisant la robustesse de la méthode choisie pour son élaboration.

Ainsi les observations réalisées au MO et au MEB ont permis une première caractérisation post-irradiation des matériaux, montrant d'une part que les méthodes choisies pour la fabrication des matériaux sont pertinentes et d'autre part qu'il existe un compromis dans l'épaisseur de la couche de silice à intégrer à la surface des résines entre une bonne résistance à la fissuration et des propriétés thermo-optiques initiales satisfaisantes. Ces dernières doivent aussi être vérifiées après irradiation et seront présentées dans la prochaine partie.

5.1.5. Caractérisation spectroscopique des échantillons après irradiation

Sur la Figure II-17 sont présentées les courbes de transmissions obtenues après analyse par spectroscopie UV-Vis-PIR des matériaux après irradiation. La figure II-18 présente un zoom de ces mêmes spectres dans la gamme 250-500 nm. On observe premièrement une nette coupure UV pour tous les matériaux irradiés, conséquence de la formation d'espèces absorbantes durant l'irradiation. Cette coupure se manifeste par une chute abrupte de la transmittance des matériaux dans un intervalle compris entre 250 et 450 nm. Le jaunissement des matériaux mentionné dans la partie bibliographique est une illustration de ce phénomène.

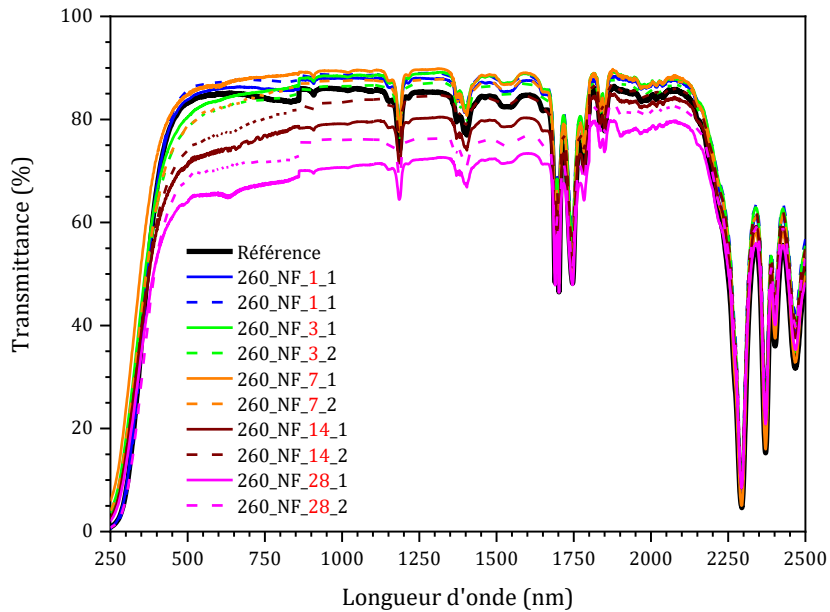


Figure II-17 : Spectres UV-Vis-PIR après irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice.

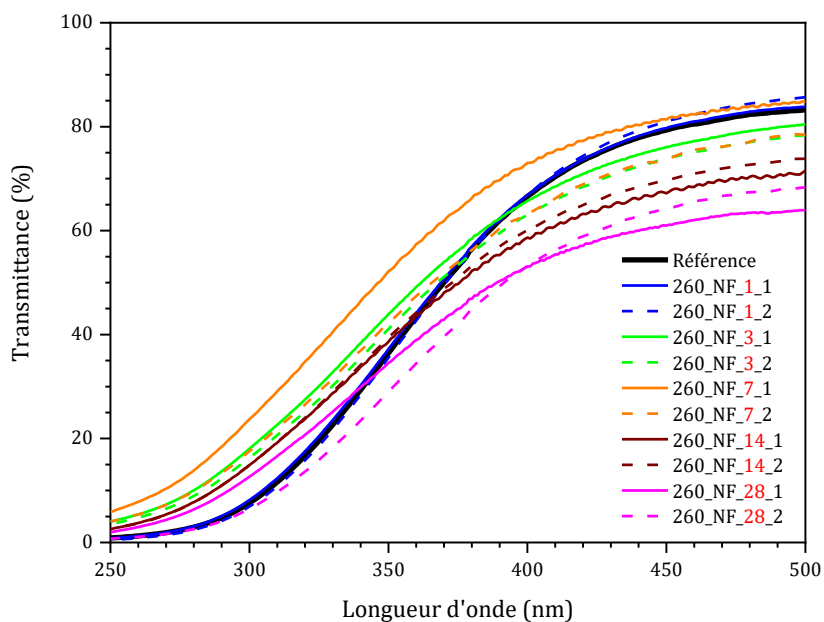


Figure II-18 : Spectres UV-Vis après irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice, zoom dans l'intervalle 250-500 nm.

Ce qui est observé avant irradiation l'est aussi après : les matériaux contenant des couches de nanoparticules d'épaisseur supérieure ou égale à 14 μm ont dans tous les cas des

transmittances largement inférieures à celle des matériaux présentant des couches plus fines, sauf dans l'intervalle 250-350 nm où elles semblent stabiliser quelque peu les matériaux. En effet, bien qu'ayant des couches de silice trop épaisses pour autoriser une transparence dans le visible, ils permettent de limiter la quantité de PDMS susceptible d'être dégradé par les irradiations protons menant à la formation des espèces absorbantes. Des couches trop fines en revanche ne permettent pas d'empêcher la formation de ces espèces, on peut le voir sur les courbes correspondant aux matériaux contenant des couches de 1 μm d'épaisseur : leur transmittance suit de très près celle des résines vierges, ils se comportent comme s'ils n'étaient pas protégés.

Enfin, les matériaux contenant des couches de silice de 7 μm sont ceux qui présentent les meilleurs courbes de transmission, d'une part elles sont suffisamment fines pour avoir des transmittances équivalentes à celles des résines vierges avant irradiation et d'autre part elles sont suffisamment épaisses pour pouvoir limiter la formation d'espèces absorbantes dans l'UV. Bien que l'observation des spectres UV-Vis-PIR donne une première impression qualitative de la stabilisation des matériaux, une approche quantitative de ces effets est souhaitable.

5.1.6. Quantification de la stabilisation optique

Afin de quantifier la stabilisation optique des matériaux, leurs absorptivités solaires (α_s) ont été calculées grâce à l'Équation 8.

$$\alpha_s = \frac{\int_{250}^{2500} A(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (8)$$

On rappelle que l'absorptivité solaire d'un matériau traduit son aptitude à absorber l'énergie lumineuse rayonnée par le Soleil. Dans le cas présent, α_s devrait être aussi petite que possible, ceci étant interprété comme une preuve de transparence dans l'intervalle de longueurs d'onde d'intérêt. Les matériaux synthétisés dans ces travaux doivent être le plus transparent possible dans la région du spectre où le Soleil délivre le maximum de

puissance, là où un manque de transparence dans d'autres intervalles de longueur d'onde ne serait pas tant problématique. En effet, ce sont des résines PDMS transparentes qui servent à coller les protections en verre sur les panneaux solaires des satellites. Si l'on se réfère au spectre solaire AM0 présenté dans le chapitre bibliographique, on voit que le soleil délivre la plus grande partie de son énergie dans l'UV, le visible, et dans le tout début de l'infrarouge. Ainsi les larges bandes d'absorption du PDMS toutes situées au-delà de 1500 nm ne représentent pas un inconvénient majeur pour leur utilisation. Toujours est-il qu'il est judicieux de pondérer la transparence du matériau par la puissance émise par le Soleil dans les mêmes longueurs d'ondes, ce que rend possible le calcul de l'absorptivité solaire.

Dans le calcul de l'absorptivité solaire intervient donc l'irradiance solaire I_s qui correspond à l'énergie transportée par les photons issus du Soleil par unité de temps par unité de surface à une longueur d'onde donnée. Sa valeur est classiquement donnée en $\text{mW.cm}^{-2}.\text{nm}^{-1}$. Le calcul de l'absorbance du matériau à une longueur d'onde donnée $A(\lambda)$ est donnée par la relation suivante (Équation 9) [16]:

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda) \quad (9)$$

Avec $R(\lambda)$ la réflectance du matériau à la longueur d'onde λ et $T(\lambda)$ sa transmittance à la même longueur d'onde. Afin de pouvoir obtenir un tel paramètre en utilisant uniquement les données d'acquisition du spectre de transmission UV-Vis-PIR, les absorptivités solaires des matériaux ont été calculées en considérant $R(\lambda) = 0$ comme une approximation acceptable. En toute rigueur, il faudrait réaliser des spectres en transmission avec un module de sphère intégrante permettant de recueillir les rayonnements réfléchis et ceux transmis de façon diffuse. Toutefois, l'objectif de ces travaux n'est pas de calculer les valeurs vraies d'absorptivités solaires mais de permettre une comparaison entre les différents matériaux synthétisés. De plus, l'inclusion de nanoparticules de silice en surface de polymères est un moyen assez classique d'obtenir des revêtements anti-réfléchissant [17]. Ainsi le Tableau II-2 recense les caractéristiques thermo-optiques des matériaux préparés.

Tableau II-2 : Propriétés thermo-optiques de matériaux contenant des couches d'épaisseurs variables de nanoparticules de silice non fonctionnalisées.

Échantillon	α_s avant irradiation	α_s après irradiation	$\Delta(\alpha_s)$	Taux de variation (%)	Taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence
Référence	$9,51.10^{-2}$	$2,13.10^{-1}$	0,118	124	N/A
260_NF_1_1	$7,50.10^{-2}$	$1,96.10^{-1}$	0,121	162	2,90
260_NF_1_2	$7,21.10^{-2}$	$1,86.10^{-1}$	0,113	157	-3,71
260_NF_3_1	$8,93.10^{-2}$	$1,99.10^{-1}$	0,110	123	-6,58
260_NF_3_2	$9,59.10^{-2}$	$2,20.10^{-1}$	0,124	130	5,30
260_NF_7_1	$8,92.10^{-2}$	$1,73.10^{-1}$	0,084	94,3	-28,6
260_NF_7_2	$9,16.10^{-2}$	$2,12.10^{-1}$	0,121	132	2,30
260_NF_14_1	$1,62.10^{-1}$	$2,84.10^{-1}$	0,121	74,7	2,85
260_NF_14_2	$1,65.10^{-1}$	$2,52.10^{-1}$	0,087	52,4	-26,5
260_NF_28_1	$1,79.10^{-1}$	$3,58.10^{-1}$	0,179	100	52,0
260_NF_28_2	$1,52.10^{-1}$	$3,22.10^{-1}$	0,171	113	44,8

Les différentes entrées du tableau sont les suivantes :

- α_s avant irradiation l'absorptivité solaire du matériau à l'état initial
- α_s après irradiation l'absorptivité solaire du matériau après vieillissement accéléré
- Différentiel d'absorptivité solaire $\Delta(\alpha_s) = \alpha_{s\text{après}} - \alpha_{s\text{avant}}$
- Taux de variation = $\Delta(\alpha_s) / \alpha_{s\text{avant}} \times 100$
- Taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence =

$$\frac{\Delta(\alpha_s)_{\text{échantillon}} - \Delta(\alpha_s)_{\text{référence}}}{\Delta(\alpha_s)_{\text{référence}}} \times 100$$

Ce qui se présentait en observant les courbes de transmittance des matériaux se lit plus directement : leur transparence à l'état initial est préservée chez ceux dont l'épaisseur de la couche de silice est maintenue inférieure ou égale à $7 \mu\text{m}$ (avec des $\alpha_s \leq 1.10^{-1}$) tandis qu'elle est beaucoup plus importante (de l'ordre de 50 %, avec $1,5.10^{-1} \leq \alpha_s \leq 1,8.10^{-1}$) chez ceux présentant des couches plus épaisses.

Après irradiation, c'est l'échantillon 260_NF_7_1 qui présente l'absorptivité solaire la plus faible ($1,73 \cdot 10^{-1}$). Cependant, l'étude des valeurs brutes d'absorptivité solaire n'est pas suffisante pour se faire une idée de l'amélioration du vieillissement des matériaux. En effet, il semblerait en premier lieu qu'un matériau serait « meilleur » qu'un autre si son différentiel d'absorptivité solaire $\Delta(\alpha_s)$ est plus faible que celui auquel on le compare. Or si ce matériau commence avec un α_s très important (par exemple l'échantillon 260_NF_14_2, avec $\alpha_{s,init} = 1,65 \cdot 10^{-1}$) la valeur de $\Delta(\alpha_s)$ perd de son sens puisque, même si elle est faible, les propriétés initiales du matériau sont si insuffisantes qu'il ne saurait répondre correctement au cahier des charges. Ainsi, pour se faire une idée du potentiel d'un matériau il faut regarder d'une part son absorptivité solaire à l'état initial ainsi que son différentiel d'absorptivité solaire.

On remarque une colonne supplémentaire dans le tableau : le taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence. Ce paramètre a été calculé pour pouvoir comparer des échantillons qui n'ont pas été irradiés dans le même lot. En effet, dû d'une part à la taille du porte-échantillon et d'autre part au temps nécessaire à la conception et à la fabrication des échantillons, tous les matériaux présentés dans cette étude n'ont pas été irradiés en même temps. Or le moyen de vieillissement accéléré présenté dans le chapitre précédent présente de possibles inhomogénéités dans le faisceau de protons irradiant le porte-échantillon, et il est alors nécessaire de normaliser la valeur de $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à celle de la référence irradiée en même temps afin de pouvoir comparer les différents lots entre eux, nous y reviendrons dans la suite de ce chapitre.

En termes de propriétés thermo-optiques, il apparait que les matériaux contenant une couche de nanoparticules de $7 \mu\text{m}$ ou moins ont tous des absorptivités solaires à l'état initial au moins aussi bonnes que la référence. On peut d'ores-et-déjà ne pas retenir les matériaux avec des couches de 14 et $28 \mu\text{m}$ d'épaisseur puisque ces dernières ne permettent pas de maintenir une transparence initiale satisfaisante, ce qui se traduit par des absorptivités solaires trop importantes. Des résultats comparables sont obtenus après irradiation, même si lorsque l'on regarde le taux de variation de l'absorptivité solaire, les matériaux contenant les couches les plus fines sont davantage dégradés : les échantillons contenant des couches fines de $1 \mu\text{m}$ ou $3 \mu\text{m}$ ont vu leurs absorptivités solaires augmenter respectivement de près de 160 et 125 %. Ce sont donc les matériaux

contenant une couche de nanoparticules épaisse de 7 μm qui offrent les meilleurs résultats.

Si ces résultats sont difficiles à analyser c'est parce qu'une entrée du tableau ne permet pas de répondre à elle seule à la question de l'amélioration des propriétés thermo-optiques des matériaux. C'est par une observation globale de ces éléments que l'on peut se faire une idée un peu plus précise du pouvoir stabilisant de la surcouche de nanoparticules. Mais il est possible de généraliser de la manière suivante : les matériaux contenant des couches de nanoparticules d'épaisseurs supérieures ou égales à 14 μm ne sont pas assez transparents à l'état initial tandis que ceux avec des épaisseurs inférieures ou égales à 3 μm sont trop dégradés par les protons pour maintenir leurs bonnes propriétés thermo-optiques après vieillissement.

Lorsque l'on combine les conclusions sur la réduction de de la fissuration et sur les propriétés thermo-optiques des matériaux dont on cherche à étudier l'impact de l'épaisseur de la couche de nanoparticules de silice non fonctionnalisées, ces résultats ont permis de sélectionner une épaisseur idéale de 7 μm . Cette dernière présente le compromis idéal entre une couche trop fine qui, bien qu'autorisant une bonne transparence initiale, ne protège pas suffisamment la résine au cours de l'irradiation, et une couche trop épaisse qui dès le début fait chuter la transmittance des matériaux au-delà de ce qui est acceptable du point de vue industriel.

Une étude similaire sur l'impact de l'épaisseur de la couche de silice fabriquée avec des nanoparticules fonctionnalisées avec des fonctions vinyle a été réalisée, ses résultats sont présentés dans la partie suivante.

5.2. Étude de l'impact de l'épaisseur de la couche de silice pour des nanoparticules fonctionnalisées

L'objectif ici est de fabriquer un matériau composite, que l'on nomme hybride de Classe-II, dans lequel les nanoparticules constitutives de la couche de protection ne sont plus incluses dans la matrice simplement par liaisons faibles et par emprisonnement dans la matrice réticulée, mais liées de façon covalente au chaînes PDMS.

De manière arbitraire, il a été décidé de saturer la surface des nanoparticules de fonctions vinyle pour réaliser cette étude et c'est pourquoi, lors de la fonctionnalisation des nanoparticules, le taux nominal de fonctionnalisation a été choisi égal à 10 fonctions par nanomètre carré.

5.2.1. Propriétés thermo-optiques avant irradiation

Les matériaux présentés dans cette partie ont été préparés de façon similaire à ceux dont les nanoparticules n'étaient pas fonctionnalisées, à la chimie de surface près. On a donc préparé des échantillons avec les mêmes nanoparticules de 260 nm de diamètre dont l'épaisseur de la surcouche de nanoparticules mesurait 1, 3, 7, 14 et 28 μm . Aucune difficulté de fabrication n'a été rencontrée : la pré-résine a pénétré les cristaux de silice de manière satisfaisante permettant l'obtention de matériaux *a priori* transparents, fait demandant à être vérifié par spectroscopie UV-Vis-PIR. Les spectres obtenus sont les suivants (Figures II-19 et II-20) :

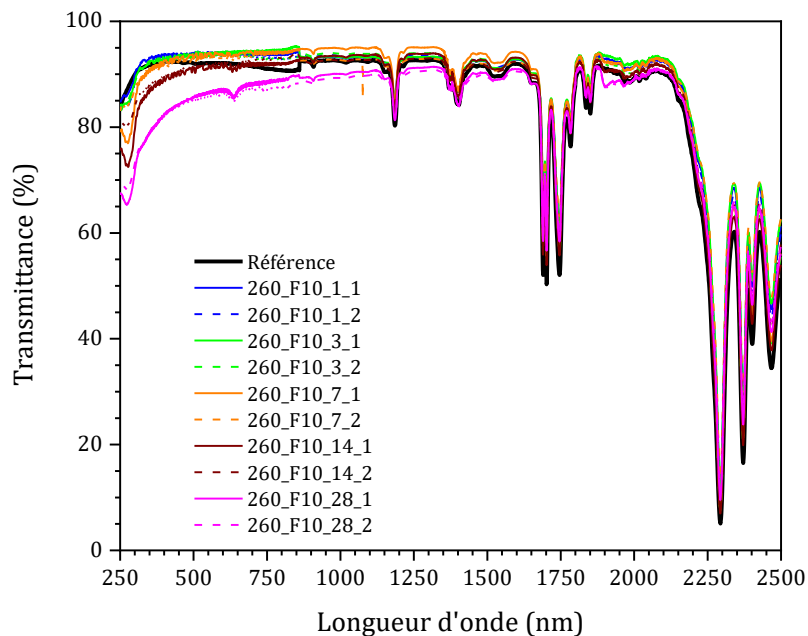


Figure II-19 : Spectres UV-Vis-PIR avant irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice.

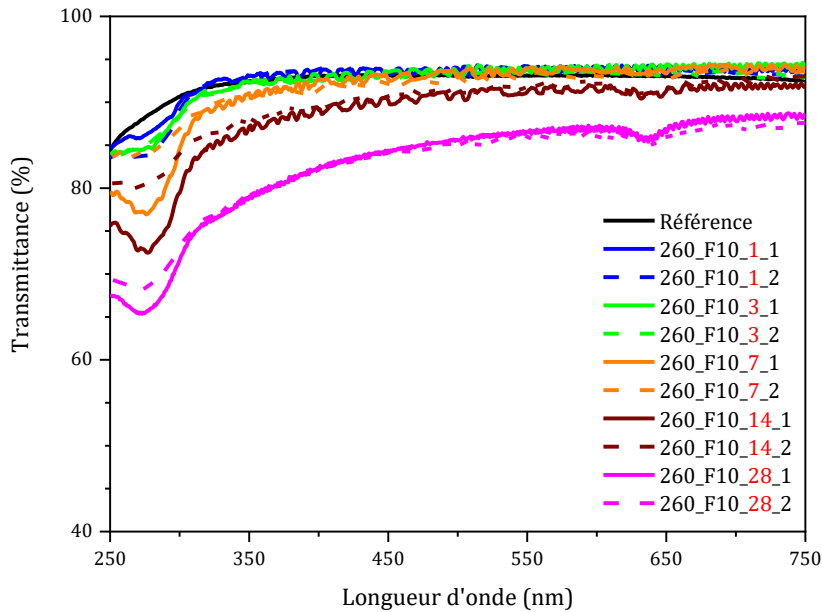


Figure II-20 : Spectres UV-Vis avant irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice, zoom dans l'intervalle 250-750 nm.

La similarité entre les spectres obtenus précédemment et ceux-là est évidente : ils sont presque superposables. Il n'y a en effet pas de raison qu'une modification de la chimie de surface des nanoparticules ait un impact majeur sur les propriétés thermo-optiques des matériaux. Leur transparence est préservée tant que l'épaisseur de la couche de silice ne dépasse pas 7 μm , alors que des couches plus épaisses de 14 et 28 μm font chuter leurs transmittances. Ces valeurs seront quantifiées par le calcul des absorptivités solaires *a posteriori*. Ainsi, les conclusions à tirer de cette étude spectroscopique sont identiques à celles obtenues précédemment.

5.2.2. Observation des matériaux après irradiation

Les conditions expérimentales du vieillissement accéléré sont les mêmes que lors de l'irradiation précédente.

5.2.2.1. Observation à l'œil nu

Des photographies des échantillons ont été prises dès leur sortie du porte-échantillon après irradiation (Figure II-21). Encore une fois, il est assez difficile de se faire une idée de la réduction du taux de fissuration en les observant à l'œil nu. C'est pourquoi tous les matériaux ont été observés au microscope optique.



Figure II-21 : Clichés après irradiation d'échantillons contenant des nanoparticules fonctionnalisées : a) référence, b) 1 μm , c) 3 μm , d) 7 μm , e) 14 μm , f) 28 μm .

5.2.2.2. Observation au MO

On peut tirer des photographies réalisées au MO (Figure II-22) sur ces échantillons des conclusions similaires à celles réalisées avec les matériaux contenant des nanoparticules non fonctionnalisées.

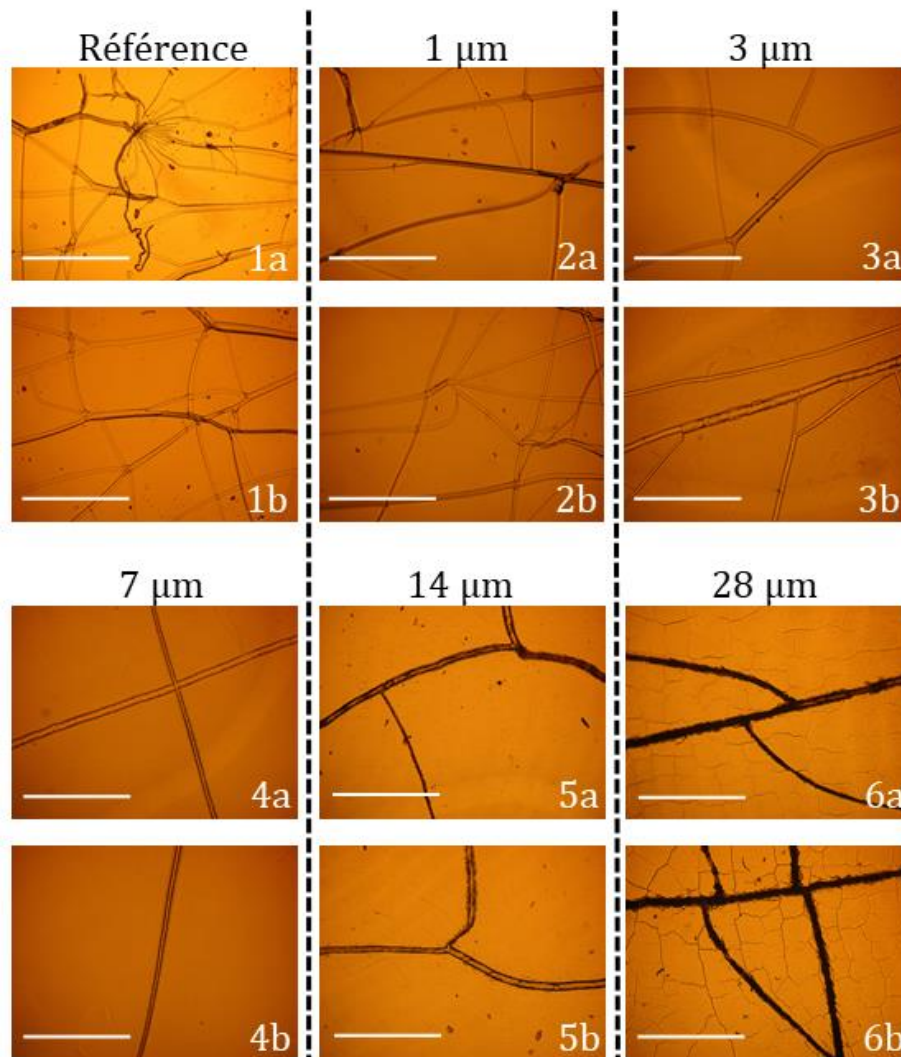


Figure II-22 : Clichés de microscopie optique d'échantillons contenant une couche de nanoparticules fonctionnalisées d'épaisseur variable : 1a-b) référence, 2a-b) 1 μm , 3a-b) 3 μm , 4a-b) 7 μm , 5a-b) 14 μm , 6a-b) 28 μm . Zoom x50, la barre d'échelle mesure 500 μm .

Les matériaux ayant le plus fissuré sont ceux contenant des couches trop fines pour protéger la résine sous-jacente (1 et 3 μm d'épaisseur) tandis que ceux contenant des couches plus épaisses ont mieux résisté. Il faut noter que sur les matériaux contenant les couches les plus épaisses, à savoir 14 et 28 μm , on peut voir apparaître un réseau de marques, qui ne semblent pas être des fissures mais des défauts dans l'empilement des nanoparticules et leur recouvrement par la résine, très probablement responsable d'une partie de la chute de leur transmittance initiale. Enfin, on observe encore une fois que les matériaux contenant des couches d'épaisseur intermédiaire sont ceux qui ont le moins fissuré.

Le plus intéressant consiste maintenant à comparer les deux types de matériaux à épaisseur de couche de nanoparticules égale afin de rendre compte de l'effet de la fonctionnalisation des nanoparticules (Figure II-23). Le constat est notable : les hybrides de Classe-II ont moins fissuré que ceux de Classe-I, c'est-à-dire que la fonctionnalisation des nanoparticules et leur ancrage dans la matrice assuré par des liens covalents a un impact positif sur la réduction de la fissuration des matériaux. Ceci s'explique très certainement par le fait que les hybrides de Classe-II sont des matériaux beaucoup plus cohésifs que ceux de Classe-I.

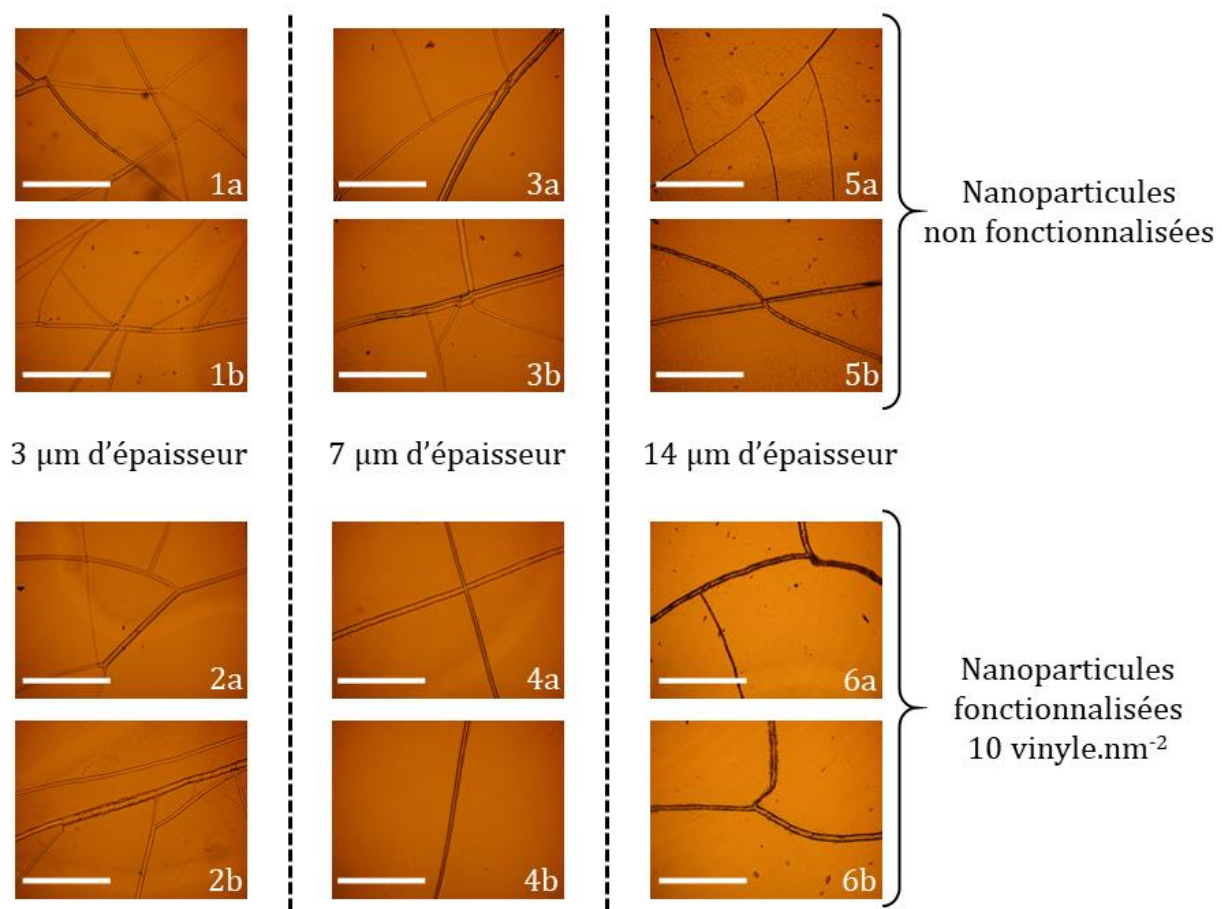


Figure II-23 : Clichés de microscopie optique permettant la comparaison entre matériaux de Classe-I et II. 1a et b : 260_NF_3, 2a et b : 260_F10_3, 3a et b : 260_NF_7, 4a et b : 260_F10_7, 5a et b : 260_NF_14 et 6a et b : 260_F10_14, la barre d'échelle mesure 500 μm .

Les liens covalents entre les nanoparticules et la matrice doivent ainsi avoir un impact dans la limitation de la propagation des fissures puisque les nanoparticules peuvent

maintenant jouer le rôle de ponts très robustes entre les chaînes polymères constitutives de la matrice.

5.2.3. Caractérisation spectroscopique des échantillons après irradiation

Les spectres UV-Vis-PIR des échantillons ont été réalisés pour rendre compte de la transparence finale des matériaux (Figures II-24 et II-25).

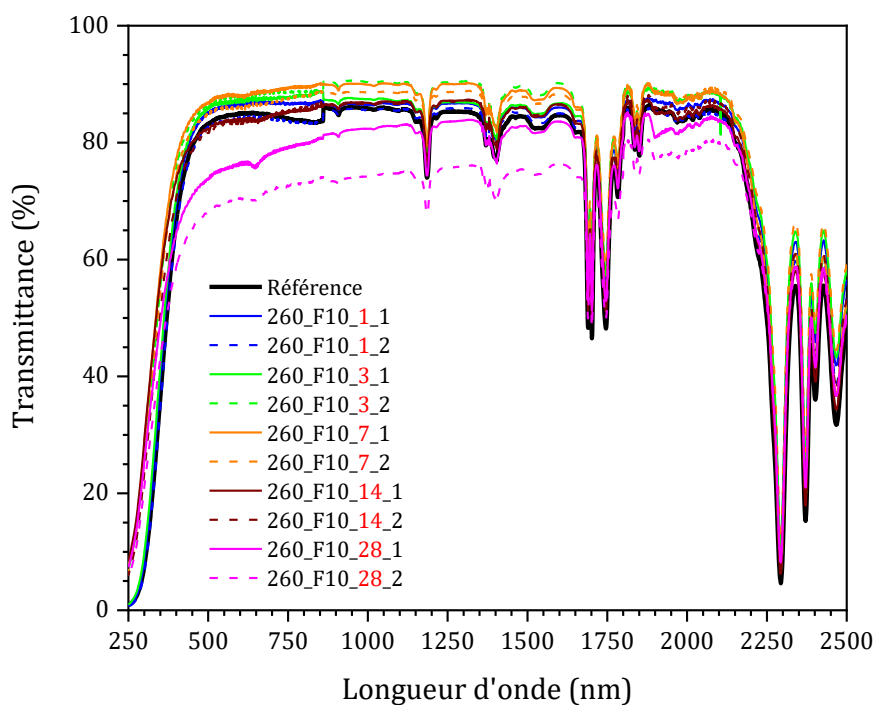


Figure II-24 : Spectres UV-Vis-PIR après irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice.

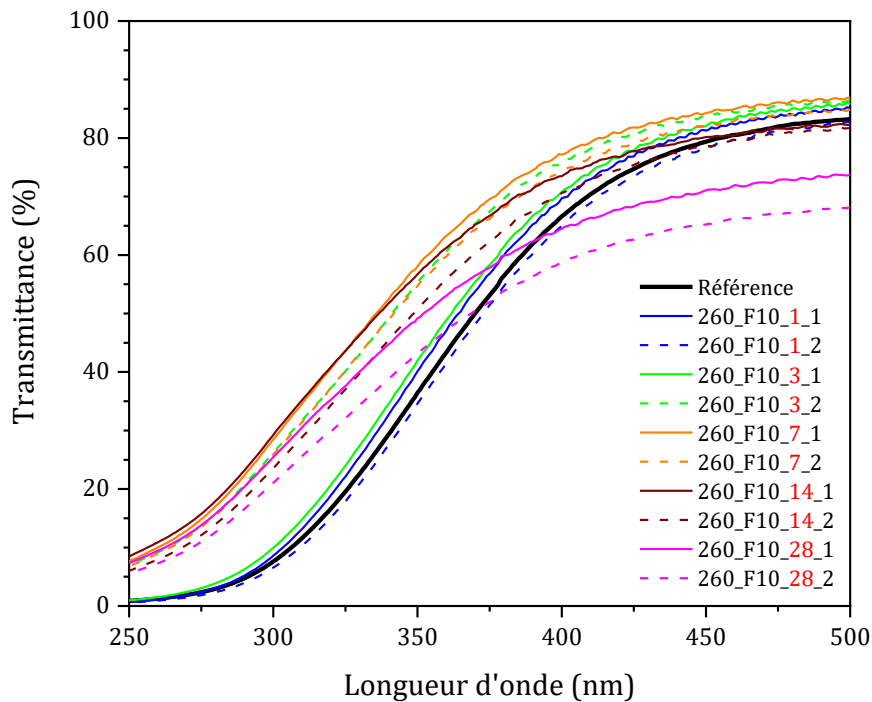


Figure II-25 : Spectres UV-Vis après irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre illustrant l'effet de l'épaisseur de la couche protectrice, zoom dans l'intervalle 250-500 nm.

Les premières conclusions que l'on peut tirer de ces spectres sont proches de celles déjà obtenues pour les matériaux contenant des nanoparticules non fonctionnalisées. Tout d'abord on observe toujours une nette coupure UV de tous les matériaux car les espèces absorbantes dans l'UV continuent d'être formées. Ainsi on voit clairement que la transmittance des matériaux chute dans l'intervalle 250-450 nm. Cependant, cette réduction de la transmittance n'est pas aussi marquée pour tous les échantillons. En effet, tout comme pour les hybrides de Classe-I, les matériaux contenant des couches trop fines ne résistent pas et ont des courbes quasiment superposables à celle des références ne contenant pas de nanoparticules. Si l'on se rappelle de l'épaisseur de la couche de silice formée sur les résines irradiées (c'est-à-dire la profondeur à laquelle les protons déposent leur énergie) que l'on peut observer sur le cliché obtenu au MEB par Hélène Jochem dans ses travaux de thèse, à savoir environ 3 μm , on peut voir qu'une faible variation de l'épaisseur de la couche de silice dans cette gamme peut avoir un effet notable. Effectivement, deux échantillons contenant des couches d'épaisseurs *a priori* égales de 3 μm n'ont pas évolué de la même manière. L'échantillon F10_3_1 se comporte comme si sa couche de nanoparticules n'est pas assez épaisse tandis que le F10_3_2 semble avoir un

effet protecteur, sa transmittance étant toujours au moins 10 % supérieure à celle de son homologue dans la gamme 250-350 nm. On suppose qu'une faible variation de l'épaisseur de la couche autour de la valeur de 3 μm peut être responsable de ce fait : si cette dernière est trop fine les protons vont pouvoir dégrader davantage de résine en dessous de la couche tandis que si elle est un peu plus épaisse elle va pouvoir diminuer l'impact des protons en emmagasinant une grande partie de leur énergie. Cet effet pourrait être négligeable mais il faut se souvenir que les protons déposent la plus grande partie de leur énergie au niveau du pic de Bragg observé dans la simulation présentée dans le paragraphe 5.1.1. Ainsi cette valeur de 3 μm semble vraiment être un seuil minimal à respecter. Concernant les matériaux contenant les couches les plus épaisses, à savoir 14 et 28 μm , un effet protecteur dans la partie UV du spectre est toujours observé, puisqu'elles empêchent la formation d'une quantité excessive d'espèces absorbantes. Cet effet est contrebalancé par une perte en transmittance dans la partie visible et proche infrarouge du spectre, déjà observée lors des caractérisations spectroscopiques à l'état initial.

Les matériaux contenant des couches de nanoparticules de 7 μm d'épaisseur sont ceux qui ont le mieux résisté à l'irradiation en termes de transparence, et ce dans toute la gamme couverte par le spectromètre, comme déjà observé dans le cas des nanoparticules non fonctionnalisées. L'effet protecteur est bien sûr difficilement quantifiable en ne faisant qu'observer les courbes bien que l'on peut déjà voir que les matériaux contenant des nanoparticules fonctionnalisées ont des transmittances plus élevées de quelques pourcents à 250 nm par rapport aux matériaux contenant des nanoparticules non-fonctionnalisées, premier indicateur de leur stabilisation accrue. La quantification de cette stabilisation est alors réalisée par le calcul des absorptivités solaires des matériaux de la même façon que dans la partie précédente.

5.2.4. Quantification de la stabilisation optique

Les calculs d'absorptivités solaires de tous les matériaux ont de nouveau été réalisés puis compilés dans le Tableau II-3 :

Tableau II-3 : Propriétés thermo-optiques de matériaux contenant des couches d'épaisseurs variables de nanoparticules de silice fonctionnalisées.

Échantillon	α_s avant irradiation	α_s après irradiation	$\Delta(\alpha_s)$	Taux de variation (%)	Taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence (%)
Référence	$9,51 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-1}$	0,118	124	N/A
F10_1_1	$7,74 \cdot 10^{-2}$	$1,93 \cdot 10^{-1}$	0,115	149	-2,26
F10_1_2	$7,84 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-1}$	0,137	175	16,5
F10_3_1	$7,67 \cdot 10^{-2}$	$1,84 \cdot 10^{-1}$	0,107	139	-9,35
F10_3_2	$8,15 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	0,079	97,0	-32,9
F10_7_1	$7,70 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-1}$	0,080	104	-32,2
F10_7_2	$8,36 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	0,089	106	-24,8
F10_14_1	$9,83 \cdot 10^{-2}$	$1,92 \cdot 10^{-1}$	0,094	95,5	-20,3
F10_14_2	$9,51 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-1}$	0,103	108	-12,7
F10_28_1	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$2,52 \cdot 10^{-1}$	0,113	82,1	-3,77
F10_28_2	$1,44 \cdot 10^{-1}$	$3,15 \cdot 10^{-1}$	0,172	119	45,5

Les explications concernant la signification des différentes entrées de ce tableau ayant déjà été données dans le paragraphe 5.1.6., on ne s'intéressera qu'aux valeurs du taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence.

On observe tout d'abord une baisse significative de ces valeurs si on les compare à celles obtenues pour les matériaux contenant des nanoparticules non fonctionnalisées, traduisant une meilleure résistance au vieillissement des matériaux en termes de jaunissement et ce, surtout pour les matériaux contenant des couches d'épaisseur intermédiaires. Les matériaux contenant des couches trop fines ont finalement assez peu voire plus mal résisté que la référence, en témoignent des valeurs du taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence proche de 0 voire positives. Le même constat peut être dressé pour les matériaux contenant des couches très épaisses de 28 μm . En revanche, cette valeur clé est tout à fait améliorée pour les matériaux contenant des couches d'épaisseurs intermédiaires, avec un maximum en valeur absolue atteint pour les deux matériaux contenant une couche de 7 μm et un de ceux contenant une couche de 3 μm supposée un peu plus épaisse que son homologue (le F10_3_2), ces valeurs étant

comprises entre environ -25 % et -33 %. L'interprétation de ces résultats conduit à penser que l'épaisseur de la couche de nanoparticules joue un rôle fondamental dans la réduction du jaunissement des matériaux mais que ce phénomène est accentué par l'ancrage covalent des nanoparticules à la matrice qui permet une réduction du taux de fissuration. Or ce dernier est aussi responsable de la chute de la transmittance des matériaux puisque les fissures sont des lieux privilégiés où des phénomènes de diffusion de la lumière apparaissent.

On peut ainsi conclure sur l'effet de l'épaisseur de la couche de nanoparticules de silice dont la surface est saturée par des fonctions vinyle permettant la formation de liens covalents entre les deux phases du matériau. D'une part, la fonctionnalisation des nanoparticules n'a pas d'effet notable sur la transparence des matériaux à l'état initial comme en témoignent les spectres UV-Vis-PIR obtenus avant irradiation et les calculs d'absorptivité solaire correspondants. D'autre part, la fonctionnalisation des nanoparticules est un facteur d'amélioration de la résistance des matériaux sur les deux tableaux de la fissuration et de la transparence. On observe une réduction du taux de fissuration des matériaux contenant des nanoparticules liées de façon covalente à la matrice car ces dernières permettent la réalisation d'un matériau plus cohésif, s'opposant de fait mieux à la propagation de fissures. La transparence des matériaux à l'état final est elle aussi améliorée puisque les hybrides de Classe-II résistent mieux aux dégradations classiquement observées suite à des irradiations proton et permettent donc de limiter l'apparition de fissures, lieux privilégiés de diffusion de la lumière. La combinaison de ces deux phénomènes permet de faire de ces matériaux de sérieux candidats à l'amélioration du vieillissement des résines PDMS soumises à des dégradations protons.

Alors que l'on vient de montrer qu'il est possible d'améliorer la résistance de résines PDMS soumises à des flux de protons en incluant à leur surface des couches de nanoparticules de silice dont la surface est saturée en fonctions vinyle, il serait intéressant de savoir si une modulation du taux de fonctionnalisation des nanoparticules peut avoir un impact sur la stabilisation desdites résines : c'est donc l'objet de la partie suivante.

5.3. Étude de l'impact du taux de fonctionnalisation des nanoparticules de silice en fonctions vinyle

Les résultats précédemment obtenus ont permis de montrer deux choses : d'une part il semble qu'il existe une épaisseur de la couche de nanoparticules qui permette d'obtenir un meilleur vieillissement des matériaux (7 μm), d'autre part la fonctionnalisation de ces nanoparticules permet encore d'améliorer la résistance de ces matériaux. Tout naturellement l'objectif de cette partie est de rendre compte du potentiel stabilisateur d'un troisième levier : l'effet du taux de fonctionnalisation des nanoparticules.

Puisqu'une épaisseur de couche de nanoparticules de 7 μm a déjà fait ses preuves, de nouveaux matériaux ont été préparés contenant des couches de nanoparticules de cette épaisseur. Pour étudier l'impact du nombre de fonctions vinyle par unité de surface sur les nanoparticules, les taux de fonctionnalisation nominaux ont été variés de 0,01 à 10 fonctions par nanomètre carré. Ainsi des matériaux ont été synthétisés en conservant une épaisseur de couche de 7 μm et en faisant varier la densité de greffage de fonctions vinyle comme suit : 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 5 et 10 fonctions vinyle par nanomètre carré.

Du fait de la taille du porte-échantillon disponible, deux lots de nanoparticules ont été préparés. De plus, à cause de la dépendance importante du procédé de synthèse des nanoparticules aux facteurs environnementaux que peuvent être l'humidité ou la température, deux lots distincts de nanoparticules ont été préparés : un premier lot dont le diamètre estimé en DLS-90 à 250 nm a permis la synthèse des nanoparticules ayant des taux de fonctionnalisation strictement inférieurs à 1 tandis qu'un second avec un diamètre estimé à 260 nm a été préparé pour réaliser le reste des matériaux. On verra que cette différence a un très léger impact sur les spectres UV-Vis-PIR des matériaux avant irradiation.

5.3.1. Caractérisation spectroscopique des échantillons à l'état initial

On peut voir sur les Figures II-26 et II-27 la compilation des spectres UV-Vis-PIR des matériaux préparés avant irradiation.

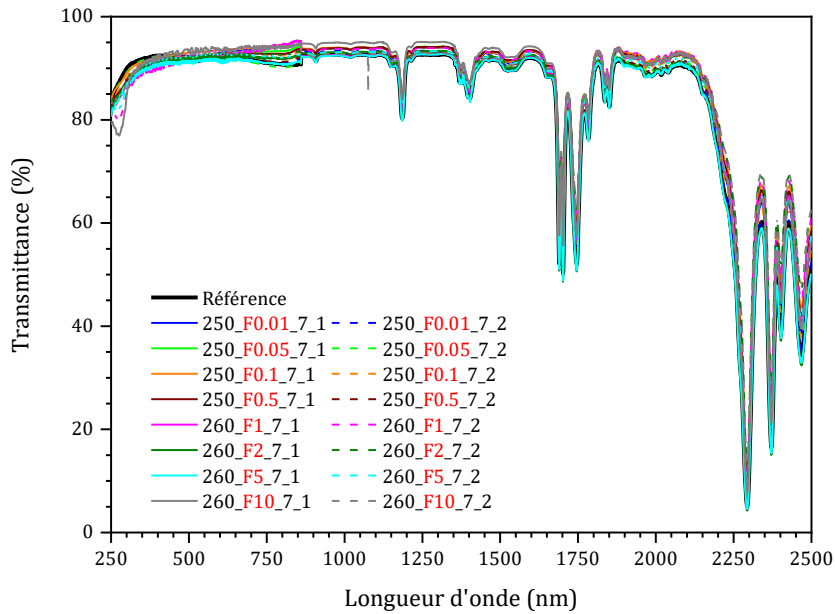


Figure II-26 : Spectres UV-Vis-PIR avant irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre arrangées en couches de 7 μm illustrant l'effet du taux de fonctionnalisation en fonctions vinyle.

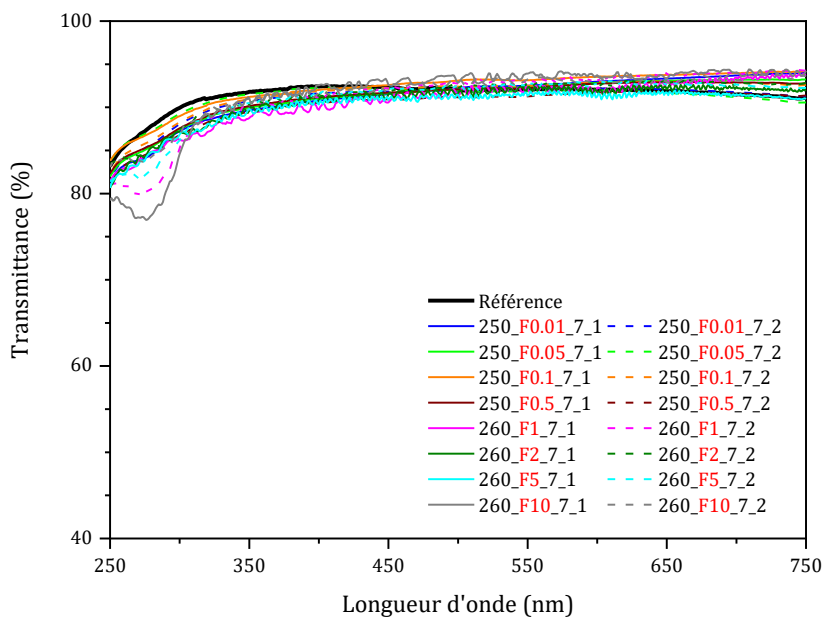


Figure II-27 : Spectres UV-Vis avant irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre arrangées en couches de 7 μm illustrant l'effet du taux de fonctionnalisation en fonctions vinyle. Zoom dans l'intervalle 250-750 nm.

Au risque de plagier Socrate, ce que l'on voit c'est que l'on ne voit rien. Effectivement, les courbes en transmission de tous les matériaux sont superposables à celle de la référence

et c'est d'ailleurs exactement ce qui est recherché : la transparence initiale du PDMS est conservée puisque l'on a utilisé une couche de nanoparticules de 7 μm qui le permet. On remarque tout de même une légère chute de la transmittance dans l'intervalle 250-300 nm qui ne s'observe que sur des matériaux synthétisés avec des nanoparticules dont le diamètre estimé en DLS-90 est de 260 nm, comme on a déjà pu le remarquer dans le paragraphe 5.1.2.

5.3.2. Vieillessement accéléré sous flux de protons

Le protocole de vieillissement des matériaux est identique à celui défini dans les parties précédentes. La différence majeure provient cette fois-ci du fait que les matériaux ont été irradiés en deux lots distincts. Afin d'autoriser la comparaison entre les différents lots et du fait de possibles inhomogénéités du faisceau de protons qui irradie les échantillons un à un il a été nécessaire de normaliser les résultats obtenus par rapport à la référence irradiée dans le même lot.

5.3.3. Observation des matériaux après irradiation protons

5.3.3.1. Observation à l'œil nu

Des clichés des échantillons ont été réalisés dès leur sortie du porte-échantillon après que le vieillissement accéléré des matériaux a été réalisé. Des photographies choisies sont visibles Figure II-28.

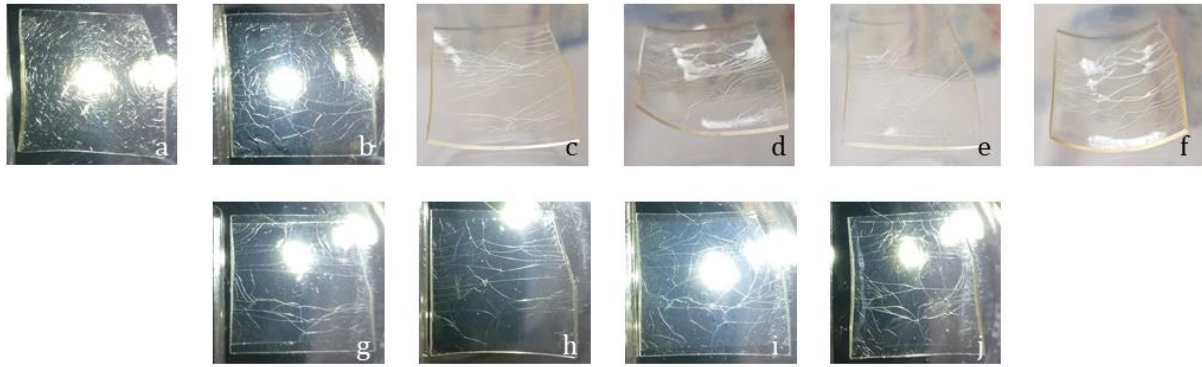


Figure II-28 : Clichés après irradiation d'échantillons : a) référence, b) avec une couche de nanoparticules non fonctionnalisées, c) 0,01 vinyle.nm⁻², d) 0,05 vinyle.nm⁻², e) 0,1 vinyle.nm⁻², f) 0,5 vinyle.nm⁻², g) 1 vinyle.nm⁻², h) 2 vinyle.nm⁻², i) 5 vinyle.nm⁻², j) 10 vinyle.nm⁻².

On observe une très nette diminution du taux de fissuration de certains échantillons quand on les compare à la référence. Certains échantillons présentent même des zones de près de 20 mm² dans lesquelles on n'observe pas une seule fissure tel que celui exposé Figure II-28g). Un tel évènement n'avait encore jamais été observé par nos soins et mérite une observation approfondie au microscope optique.

5.3.3.2. Observation au MO

Des photographies de tous les échantillons ont été prises au MO au même grossissement (x 50) que précédemment. On peut en voir quelques-unes sur la Figure II-29.

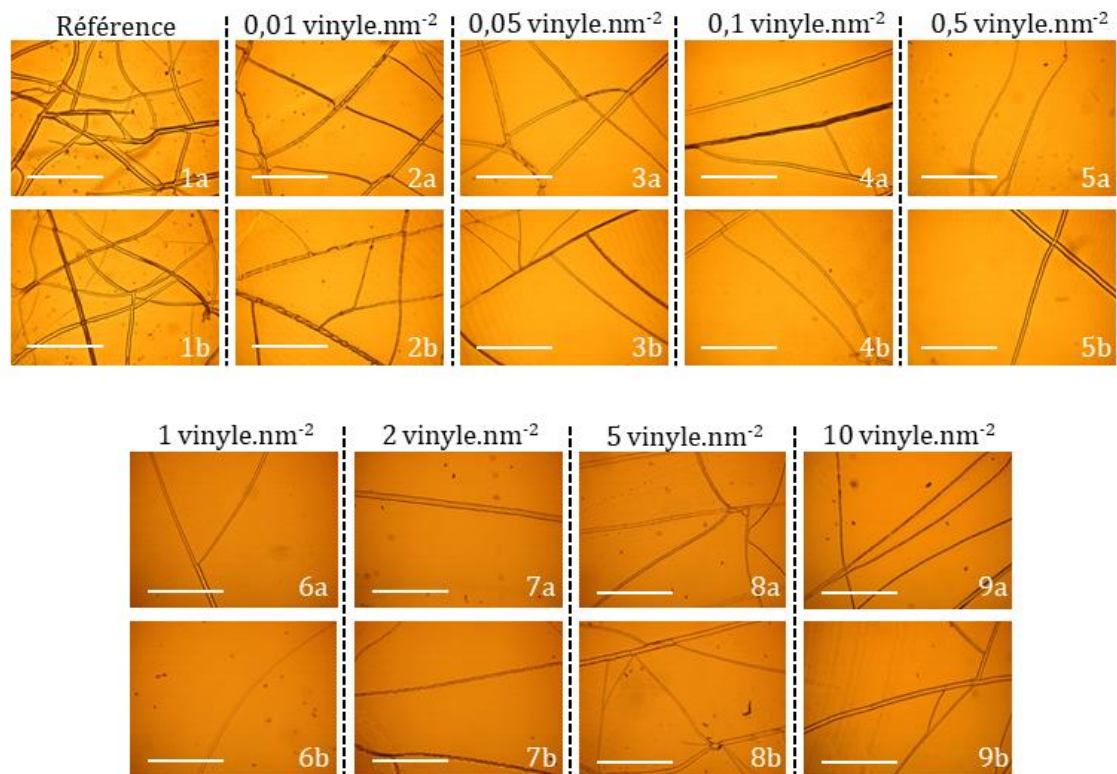


Figure II-29 : Clichés de microscopie optique de matériaux contenant des nanoparticules fonctionnalisées avec des densités croissantes de triéthoxyvinylsilane. 1a et b : référence, 2a et b : 0,01 vinyle.nm⁻², 3a et b : 0,05 vinyle.nm⁻², 4a et b : 0,1 vinyle.nm⁻², 5a et b : 0,5 vinyle.nm⁻², 6a et b : 1 vinyle.nm⁻², 7a et b : 2 vinyle.nm⁻², 8a et b : 5 vinyle.nm⁻², 9a et b : 10 vinyle.nm⁻², la barre d'échelle mesure 500 μ m.

Le premier enseignement que l'on peut tirer de ces photographies est que l'effet protecteur en termes de fissuration déjà observé à l'œil nu est confirmé par les images obtenues en MO. Cependant la réduction de la fissuration n'est pas commune à tous les échantillons. Sans surprise, la référence ne contenant pas de nanoparticules est le matériau qui a le plus fissuré (Figures II-29 1a et b). On retrouve ensuite les matériaux dont les nanoparticules présentent les taux de fonctionnalisation les plus faibles, soit 0,01 et 0,05 fonction par nanomètre carré (Figures II-29 2a, 2b, 3a et 3b). Les autres matériaux sont plus difficiles à distinguer bien qu'il semble que ceux qui ont le moins fissuré sont ceux présentant des nanoparticules dont le taux de fonctionnalisation est compris entre 0,5 et 2 vinyles par nanomètre carré (Figures II-29 5a, 5b, 6a, 6b, 7a et 7b). Enfin, les matériaux contenant des nanoparticules aux forts taux de fonctionnalisation (5 et 10 fonctions par nanomètres carrés) semblent moins résister à la fissuration que leurs homologues contenant des nanoparticules moins fonctionnalisées. Il semble donc qu'il

existe une gamme de taux de fonctionnalisation (0,1 à 2 fonctions par nanomètre carré) qui permette de minimiser l'apparition de fissures à la surface des matériaux.

5.3.3.3. Observation au MEB

Une caractérisation des échantillons au MEB a été entreprise. On peut voir sur la Figure II-30 des clichés montrant une fissure dont la propagation n'est pas terminée avant la fin de l'irradiation. Des zooms successifs sur le lieu de la propagation de la fissure permettent de mieux appréhender le mécanisme de son inhibition.

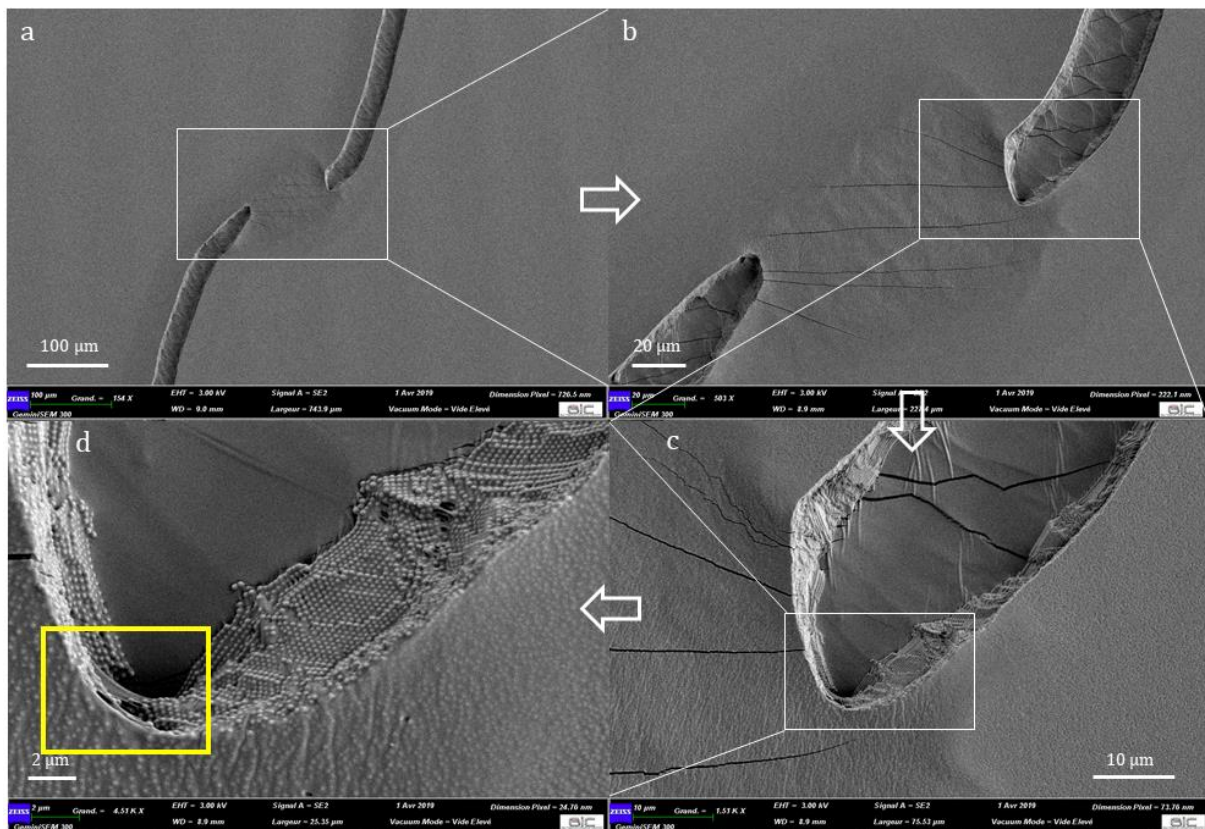


Figure II-30 : Cliché MEB d'une fissure en cours de propagation dans l'échantillon 260_F1_7_2, a) zoom x154, b) zoom x503, c) zoom x1510, d) zoom x4510.

L'assemblage compact des nanoparticules à la surface de la résine est confirmé à la vue de ces images. Cependant, ces dernières ne permettent pas la suppression totale des

fissures puisqu'elles continuent de se propager. Ces images laissent penser que la surcouche formée à la surface du matériau est plus cohésive que le reste du volume car la fissure se propage dans l'ensemble de la couche de surface (sur les 7 μm d'épaisseur). Le taux de fissuration moins important que pour les matériaux de Classe-I est dû à l'ancrage covalent des nanoparticules comme l'illustre l'encadré jaune (Figure II-30 d). Bien qu'il ne soit pas possible de rendre compte de liens individuels par microscopie, il est possible de voir de la résine tendue entre les nanoparticules de façon perpendiculaire au sens de propagation de la fissure, les liaisons covalentes assurant une résistance accrue. Ces images montrent ainsi l'impact que peut avoir la surcouche liée de façon covalente à la matrice.

5.3.4. Caractérisation spectroscopique des échantillons après vieillissement

L'ensemble des spectres UV-Vis-PIR des échantillons ont été tracés et sont reportés sur les Figures II-31 et II-32.

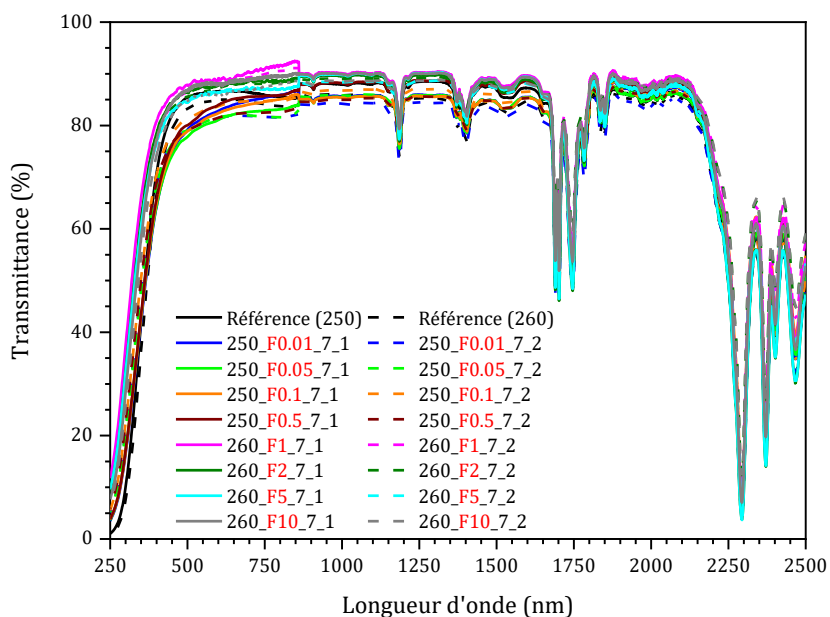


Figure II-31 : Spectres UV-Vis-PIR après irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre arrangées en couches de 7 μm illustrant l'effet du taux de fonctionnalisation en fonctions vinyle.

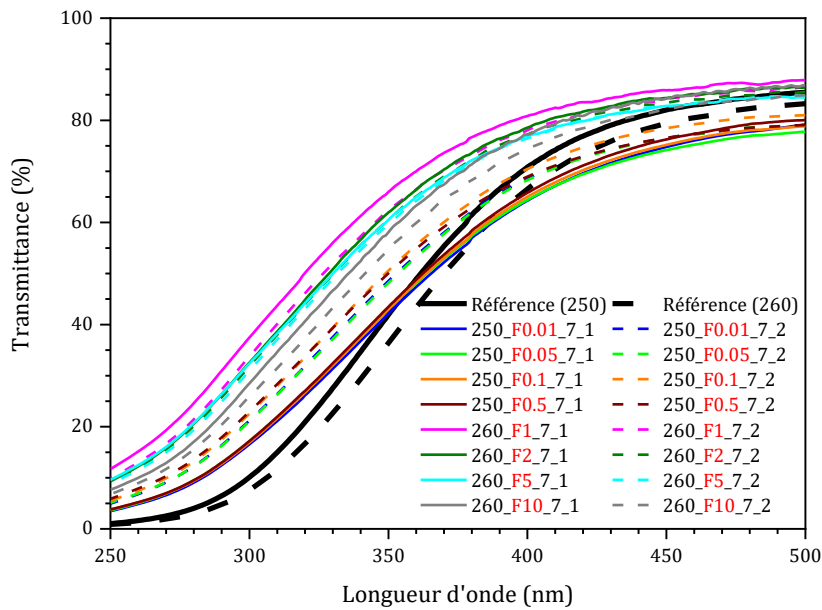


Figure II-32 : Spectres UV-Vis après irradiation de matériaux contenant des nanoparticules de silice fonctionnalisées de 260 nm de diamètre arrangées en couches de 7 µm illustrant l'effet du taux de fonctionnalisation en fonctions vinyle, zoom dans l'intervalle 250-500 nm.

Outre la coupure UV dorénavant classique, toujours observée sur l'ensemble des échantillons, on peut voir que tous les matériaux irradiés ont un comportement amélioré dans l'UV en comparaison aux références ne contenant pas de nanoparticules. En effet, la coupure UV de tous les matériaux contenant des nanoparticules a été déplacée vers de plus petites longueurs d'onde.

À titre d'exemple, la transmittance à 350 nm passe de 36 % pour la référence 1 à plus de 65 % pour l'échantillon 250_F1_7_1. Une autre façon de regarder ces courbes est de fixer une transmittance pour regarder la variation de la longueur d'onde correspondante. Ainsi pour ces deux échantillons, en fixant la transmittance à 50 %, la coupure UV a lieu à 370 nm pour la référence 1 tandis qu'elle est décalée pour 250_F1_7_1 vers les plus basses longueurs d'onde à 320 nm. Ces deux angles de vue permettent d'appréhender la réduction du jaunissement des échantillons protégés par des nanoparticules fonctionnalisées.

Il reste cependant nécessaire de quantifier la stabilisation optique des matériaux et ceci a été réalisé en conservant la méthode précédente de calcul des absorptivités solaires.

5.3.5. Quantification de la stabilité optique

Les absorptivités solaires de tous les matériaux ont été calculées et sont compilées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Propriétés thermo-optiques de matériaux contenant des couches d'épaisseurs égales à 7 μm de nanoparticules de silice fonctionnalisées à des taux variables.

Échantillon	α_s avant irradiation	α_s après irradiation	$\Delta(\alpha_s)$	Taux de variation (%)	Taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence (%)
Référence 1	$8,82 \cdot 10^{-2}$	$2,72 \cdot 10^{-1}$	0,184	209	N/A
Référence 2	$9,51 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-1}$	0,118	124	N/A
250_F0.01_7_1	$8,44 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-1}$	0,132	156	-28,5
250_F0.01_7_2	$9,35 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$	0,131	140	-28,7
250_F0.05_7_1	$8,54 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$	0,140	164	-24,1
250_F0.05_7_2	$9,34 \cdot 10^{-2}$	$2,18 \cdot 10^{-1}$	0,124	133	-32,4
250_F0.1_7_1	$7,82 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-1}$	0,138	177	-24,8
250_F0.1_7_2	$8,55 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	0,115	135	-37,5
250_F0.5_7_1	$9,55 \cdot 10^{-2}$	$2,01 \cdot 10^{-1}$	0,105	110	-42,9
250_F0.5_7_2	$8,54 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-1}$	0,131	154	-28,7
260_F1_7_1	$9,10 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-1}$	0,051	56,7	-56,2
260_F1_7_2	$8,03 \cdot 10^{-2}$	$1,52 \cdot 10^{-1}$	0,071	88,9	-39,4
260_F2_7_1	$9,50 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^{-1}$	0,065	68,3	-45,0
260_F2_7_2	$8,66 \cdot 10^{-2}$	$1,61 \cdot 10^{-1}$	0,074	86,0	-36,8
260_F5_7_1	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^{-1}$	0,067	66,7	-43,0
260_F5_7_2	$8,90 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	0,081	91,4	-31,0
260_F10_7_1	$7,70 \cdot 10^{-2}$	$1,57 \cdot 10^{-1}$	0,080	104	-32,2
260_F10_7_2	$8,36 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$	0,089	106	-24,8

Une fois encore, pour les raisons mentionnées précédemment on ne s'intéressera qu'aux valeurs du taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence qui a été irradiée lors de la même campagne d'irradiation.

La première chose que l'on observe, c'est que tous les matériaux contenant des nanoparticules fonctionnalisées, et ce, quel que soit leur taux de fonctionnalisation, ont été stabilisés par rapport à la référence. Bien que ce constat ait déjà été dressé qualitativement lors de l'observation des courbes de transmission, il l'est maintenant de manière quantitative. Les valeurs du taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport aux références sont au moins égales à celles obtenues pour des matériaux contenant des nanoparticules non fonctionnalisées arrangées en cristaux de même épaisseur. Pour mémoire, les deux échantillons auxquels nous faisons référence ici sont les 260_NF_7_1 et 260_NF_7_2 qui présentaient des taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ de respectivement -28,6 et 2,30 %. La fonctionnalisation des nanoparticules permet de faire évoluer ces nombres de manière positive puisque la variation obtenue la plus faible en valeur absolue est de -24,1 % pour l'échantillon 250_F0.05_7_1 mais peut grimper jusqu'à -56,2 % pour 260_F1_7_1. Il n'est alors pas étonnant de voir que c'est ce dernier qui présente la meilleure stabilisation de ses propriétés thermo-optiques puisque c'était déjà lui qui présentait le meilleur aspect en termes de fissuration. Tous les autres matériaux irradiés présentent des valeurs de taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ intermédiaires à celles que l'on vient de citer.

Afin de déterminer s'il existe une relation directe entre le taux de fonctionnalisation des nanoparticules constitutives de la couche protectrice et la stabilisation optique des matériaux, un graphique représentant l'évolution du taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ en fonction de la densité de greffage en fonctions vinyle a été tracé Figure II-33.

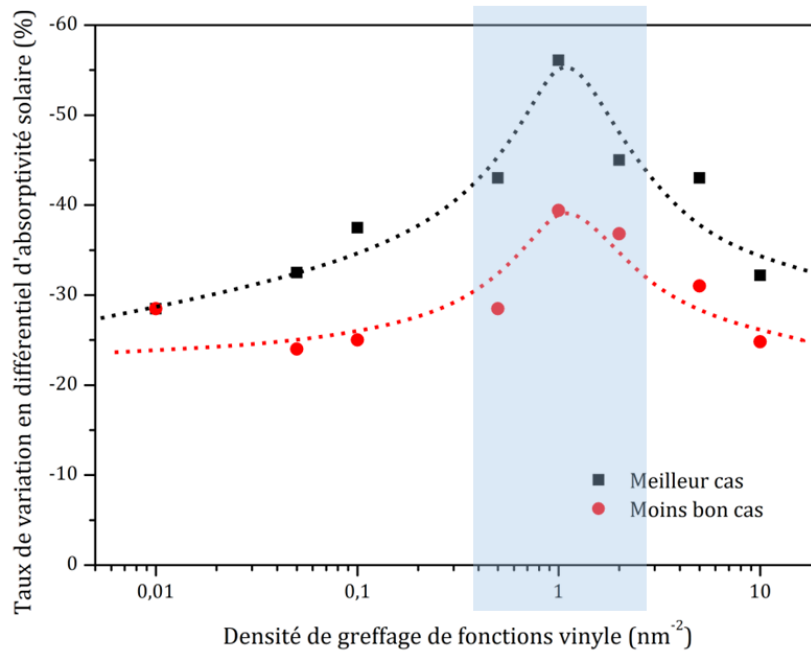


Figure II-33 : Évolution du taux de variation en différentiel d'absorptivité solaire en fonction de la densité de greffage en fonctions vinyle des nanoparticules utilisées pour réaliser la surcouche protectrice.

Sont représentées sur ce graphique deux séries de points correspondant, à un taux de fonctionnalisation donné, aux échantillons qui ont été le mieux stabilisés et ceux qui l'ont été le moins bien. Plus la position d'un point est élevée, plus la stabilisation du matériau en termes de propriétés thermo-optiques est importante. On peut voir que tous les matériaux sont stabilisés et qu'une tendance se dessine : il semble que le taux de variation en différentiel d'absorptivité atteigne un maximum lorsque la densité de greffage des nanoparticules se situe autour d'une fonction vinyle par nanomètre carré. Ce phénomène est interprété de la manière suivante : lorsque le taux de fonctionnalisation des nanoparticules est trop faible, le composite fabriqué est peu cohésif et ne permet pas d'empêcher la propagation des fissures de manière satisfaisante. *A contrario*, lorsque la densité théorique de greffage est trop importante, la surface des nanoparticules se retrouve rapidement saturée d'agents de fonctionnalisation. Comme indiqué dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit, la quantité de fonctions silanol par unité de surface est finie et environ égale à $5 \text{ -OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ pour des particules de silice de cette taille [18]. L'agent de fonctionnalisation utilisé ici, le triéthoxyvinylsilane, peut se lier au maximum à travers trois liaisons siloxane avec la nanoparticule à fonctionnaliser. Ainsi,

en prenant en compte l'encombrement stérique de la fonction vinyle, on peut grossièrement estimer que la surface des nanoparticules est rapidement saturée en fonctions vinyle dès lors que le taux nominal de greffage se situe aux alentours de 1 à 2 fonctions vinyle par nanomètre carré. On pourrait donc s'attendre à observer un plateau des propriétés de stabilisation à partir du moment où cette valeur est atteinte or on observe une diminution de ces dernières. Nous pensons que les fonctions vinyle supplémentaires venant sur-fonctionnaliser les nanoparticules après que celles-ci sont saturées se condensent non pas sur les silanols de surface des nanoparticules mais directement sur les fonctions réactives des agents de greffage tel que suggéré sur la Figure II-34. Ce faisant, la superposition de plusieurs agents de greffage entraîne la formation de points de faiblesse mécanique dus à l'apport de volume libre qui limitent l'action anti-fissuration des nanoparticules fonctionnalisées.

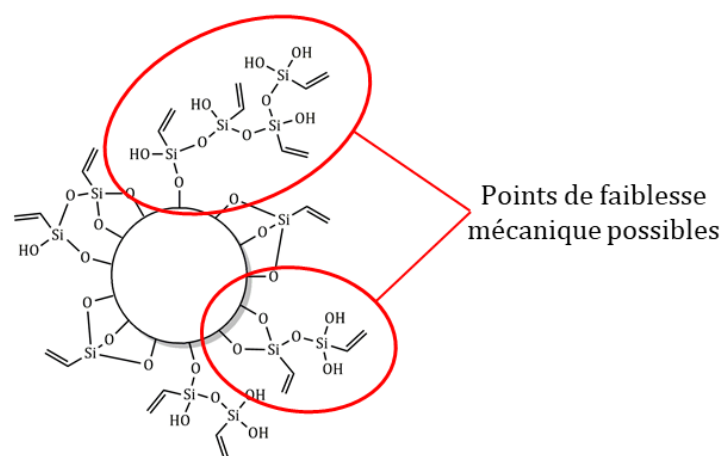


Figure II-34 : Nanoparticule de silice saturée en fonctions vinyle illustrant la présence potentielle de points de faiblesse mécanique.

En résumé, que le taux de fonctionnalisation des nanoparticules soit trop faible ou trop élevé, la stabilisation des matériaux est moindre que lorsque ce taux est ajusté à une valeur d'une fonction vinyle par nanomètre carré qui semble être une valeur optimale dans la recherche de la stabilisation des matériaux en regard de l'irradiation proton, que ce soit en termes de fissuration ou de propriétés thermo-optiques.

Bien que la preuve de l'efficacité d'une couche de nanoparticules fonctionnalisées ait été apportée, la compréhension des mécanismes physico-chimiques sous-jacents n'est pas complète. C'est pourquoi la prochaine partie sera constituée d'une étude spectroscopique des matériaux avant et après irradiation, permettant de cerner les réactions chimiques mises en jeu au cours de l'irradiation des matériaux par les protons.

5.3.6. Étude par spectroscopie ATR-FTIR des mécanismes de dégradation et de stabilisation des matériaux

Les matériaux contenant des nanoparticules, qu'elles soient fonctionnalisées ou non, sont stabilisés en comparaison avec les résines vierges. Une meilleure compréhension des mécanismes sous-jacents est cependant nécessaire et c'est pourquoi des matériaux choisis ont été analysés par spectroscopie FTIR-ATR avant et après irradiation. Pour assurer une clarté maximale, on ne considèrera dans cette étude spectroscopique que les échantillons suivants : le 260_F1_7_1, qui présente les meilleurs résultats tant du point de vue de la réduction du taux de fissuration que des propriétés thermo-optiques et la référence qui a été irradiée en même temps que lui. Sur les Figures II-35 et II-36 on peut voir respectivement les spectres d'absorbance de la référence avant et après irradiation et ceux de 260_F1_7_1.

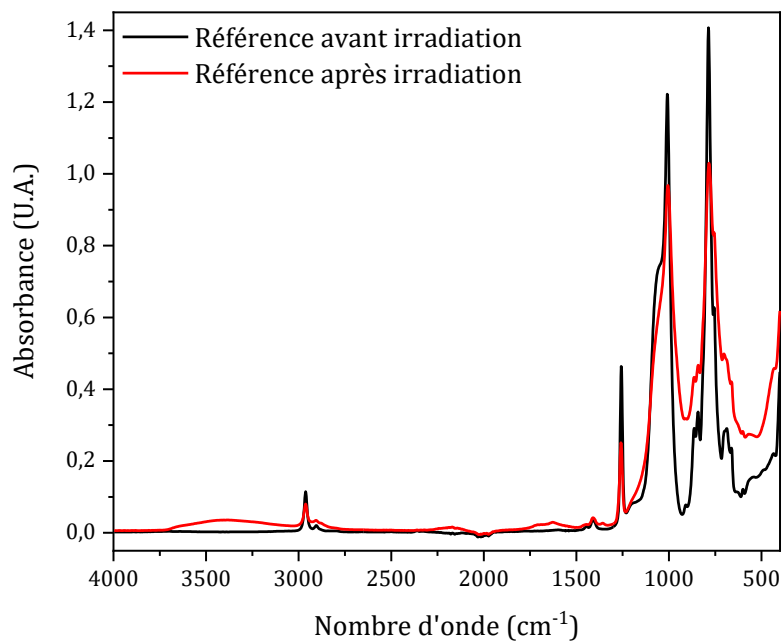


Figure II-35 : Spectres d'absorbance obtenus par spectroscopie FTIR-ATR sur un échantillon référence avant et après irradiation.

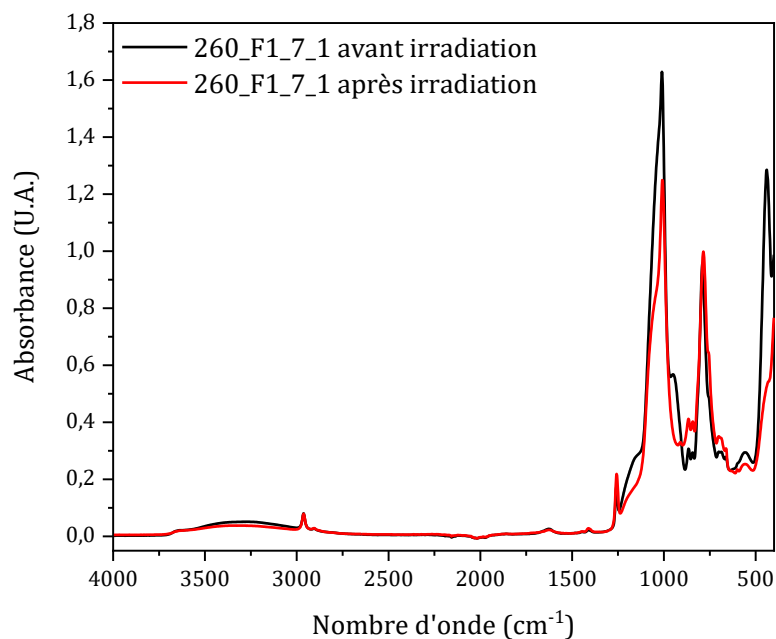


Figure II-36 : Spectres d'absorbance obtenus par spectroscopie FTIR-ATR sur l'échantillon 260_F1_7_1 avant et après irradiation.

Les bandes d'absorption les plus intenses sont celles correspondant à la bascule asymétrique des groupements -CH₃ (*asymmetric rocking, ρ*) et l'étirement asymétrique

des liaisons Si-C (*asymmetric stretching*, ν_{as}) que l'on retrouve aux alentours de 790 cm^{-1} , ainsi que les étirements symétrique et asymétrique (ν_s et ν_{as}) des liaisons siloxane Si-O-Si retrouvées respectivement à 1010 et 1060 cm^{-1} . On retrouve ensuite le mode de cisaillement des groupements $-\text{CH}_3$ (*scissoring*, δ) à 1258 cm^{-1} . L'intensité de ces bandes décroît après irradiation quel que soit le matériau considéré, montrant l'apparition de dégradations de la chaîne principale (scissions de chaîne) et des groupements latéraux méthyle. Ceci est en accord avec la littérature sur le sujet [3]. Néanmoins, les dégradations apparaissant sur la partie organique du matériau sont bien plus prononcées dans le matériau référence ne contenant pas de nanoparticules (surtout au niveau des bandes à 790 et 1258 cm^{-1}). On arrive à la même conclusion en regardant les bandes à 2904 et 2960 cm^{-1} attribuées à l'étirement asymétrique (ν_{as}) des groupements $-\text{CH}_3$ dans Si- CH_3 . Une autre preuve de la présence de scissions dans la chaîne principale est apportée par l'apparition d'une très large bande d'absorption centrée aux alentours de 3300 cm^{-1} qui témoigne de la formation de fonctions hydroxyle $-\text{OH}$ puisque cette bande est connue pour être le mode d'étirement des liaisons $-\text{O}-\text{H}$. Les matériaux contenant des nanoparticules de silice présentent déjà cette bande avant irradiation puisque les nanoparticules de silice contiennent de nombreuses fonctions silanol à leur surface. Globalement, tout ceci porte à croire que bien que ces matériaux soient tous deux dégradés, les composites contenant des nanoparticules de silice le sont dans une moindre mesure.

En ce qui concerne la densification de la matrice, des analyses de spectroscopie ATR-IR ont été menées sur des nanoparticules décorées en surface par des fonctions vinyle car il s'est avéré délicat de distinguer les bandes d'absorption dues aux vibrations des liaisons Si-O présentes dans le PDMS de celles dues à un matériau ressemblant à de la silice. Les nanoparticules en question ne contiennent pas de PDMS, ainsi les bandes d'absorption observées –hormis celles liées à la présence des fonctions vinyle– sont la signature de la présence de silice. La Figure II-37, représente la superposition de trois spectres : celui des nanoparticules de silice, ainsi que du matériau référence avant et après irradiation. Un agrandissement de ces spectres dans la région $1250-400\text{ cm}^{-1}$ est visible Figure II-38.

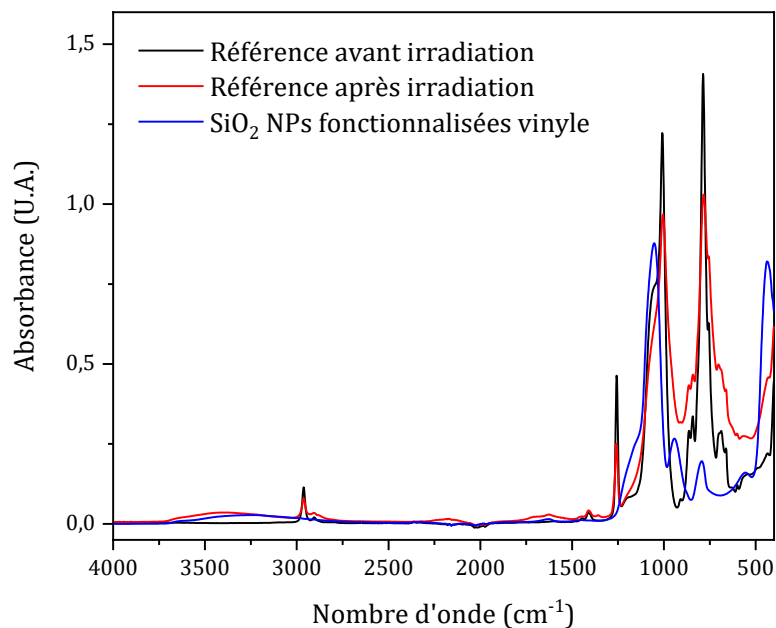


Figure II-37 : Spectres FTIR-ATR de la référence avant et après irradiation et de nanoparticules de silice fonctionnalisées vinyle.

On observe que les modifications principales dans la signature spectrale de la référence après irradiation sont dues à la formation d'un matériau ressemblant de près à de la silice. Les bandes comprises dans les régions 1120-1240, 860-985 et 430-500 cm⁻¹ s'élargissent dans le cas de la référence et sont typiques de la présence d'une phase dont la composition est proche de celle de la silice, comme on peut le voir sur le spectre des nanoparticules seules (Figure II-38). Des preuves supplémentaires de la densification de la matrice ont été apportées par Szilasi *et al.* par des analyses AFM. Les auteurs ont alors montré la rigidité accrue de la surface de PDMS irradiés par des flux de protons [4].

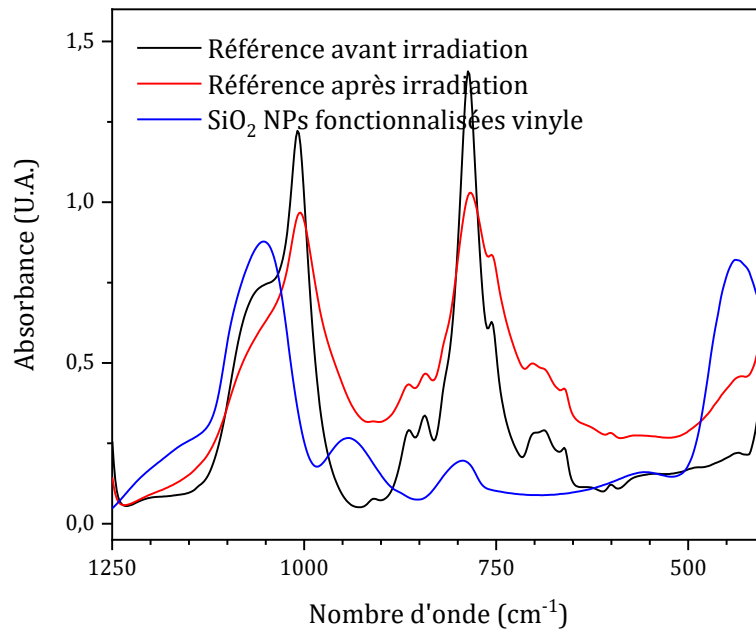


Figure II-38 : Spectres FTIR-ATR de la référence avant et après irradiation et de nanoparticules de silice fonctionnalisées vinyle. Agrandissement dans l'intervalle 1250-400 cm^{-1} .

Au sujet du jaunissement des résines, attribué d'une part à la formation de colloïdes de catalyseur de Karstedt, et d'autre part à la présence de fonctions absorbant dans l'UV et le bleu ; il apparait dans le spectre de la référence une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption présente à 1720 cm^{-1} attribuée à la présence de fonctions carbonyle. Cette augmentation est beaucoup plus timide dans le cas de 260_F1_7_1 (Figure II-39). Or les fonctions carbonyle sont connues pour autoriser une transition $n \rightarrow \pi^*$ absorbant dans l'UV, qui pourrait être en partie responsable de la chute des propriétés thermo-optiques des matériaux après irradiation.

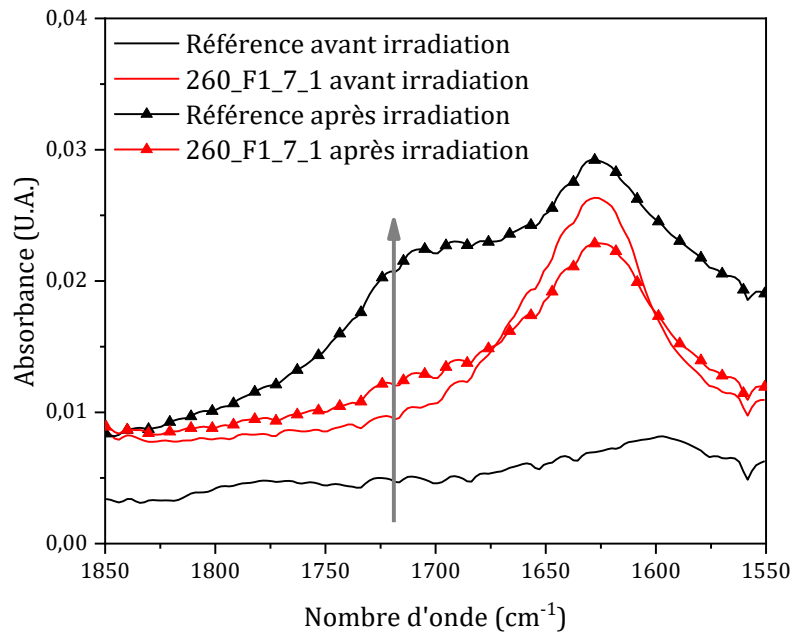


Figure II-39 : Spectres FTIR-ATR de la référence et de 260_F1_7_1 avant et après irradiation. Zoom dans la gamme 1550-1850 cm^{-1} montrant l'augmentation de la bande d'absorption des fonctions carbonyle à 1720 cm^{-1} dans le cas de la référence.

Ainsi, bien que le matériau référence ainsi que le composite étudiés aient tous deux été dégradés, l'intensité des modifications subies par ce dernier sont moindres, le composite présentant une plus faible proportion de matière polymère à sa surface. Or puisque c'est cette dernière qui subit la grande majorité des dégâts causés par l'irradiation, le matériau ainsi protégé se retrouve stabilisé, ce qui se traduit par une moins grande altération des intensités des bandes d'absorption.

6. Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il est possible de stabiliser des résines PDMS soumises à des irradiations par des flux de protons de 240 keV par l'adjonction d'une couche de nanoparticules de silice assemblées de façon compacte à leur surface. Dans un premier temps, l'impact de la taille des nanoparticules a été étudié et il est ressorti de cette étude que des nanoparticules d'un diamètre d'environ 250 nm permettent de maintenir la transparence initiale du PDMS. Dans un second temps, l'effet de l'épaisseur de cette couche a été étudié, montrant que celle-ci doit se trouver dans un intervalle

compris entre 3 et 7 μm pour pouvoir conserver d'une part la transparence du matériau tout en stabilisant la résine du point de vue de la fissuration des matériaux et de l'amélioration de leurs propriétés thermo-optiques après irradiation. Les nanoparticules de silice pouvant être fonctionnalisées pour permettre leur ancrage covalent à la matrice, nous avons montré que leur fonctionnalisation permet d'améliorer encore davantage leur stabilisation à tout point de vue. Une étude de l'impact du taux de fonctionnalisation des nanoparticules a alors été entreprise montrant qu'il existe un taux de fonctionnalisation optimal en fonctions vinyle se situant aux alentours d'une fonction vinyle par nanomètre carré. Enfin, des analyses spectroscopiques par FTIR-ATR ont permis de montrer que la stabilisation des résines contenant des nanoparticules de silice est due à la plus faible teneur en polymère dans les premiers micromètres de la matière du fait de la présence des nanoparticules.

Fort de cette première expérience acquise avec des matériaux composites PDMS-nanoparticules de silice, qui a permis de stabiliser la résine soumise à des irradiations proton, nous avons cherché à soumettre ces mêmes composites aux autres types de radiations que l'on peut retrouver en environnement spatial géostationnaire, à savoir les UV et les électrons. Le prochain chapitre de ce manuscrit leur sera consacré.

7. Références

- [1] H. Jochem, « Dégradations de résines silicones en environnement spatial géostationnaire », Toulouse III Paul Sabatier, Toulouse, 2012.
- [2] M. Planes, C. Le Coz, S. Lewandowski, S. Remaury, S. Solé, V. Rejsek-Riba, A. Soum, S. Carlotti, « Rhodium and platinum hydrosilylation catalysts for increasing UV stability of poly(dimethylsiloxane) in geostationary environment », *Polymer Degradation and Stability*, vol. 142, p. 111-116, août 2017, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.05.030.
- [3] R. Huszank, S. Z. Szilasi, et D. Szikra, « Ion-Energy Dependency in Proton Irradiation Induced Chemical Processes of Poly(dimethylsiloxane) », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 49, Art. n° 49, déc. 2013, doi: 10.1021/jp406984d.
- [4] S. Z. Szilasi, J. Kokavecz, R. Huszank, et I. Rajta, « Compaction of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) due to proton beam irradiation », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 10, Art. n° 10, mars 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.095.
- [5] S. Sun, Z. Pan, F. K. Yang, Y. Huang, et B. Zhao, « A transparent silica colloidal crystal/PDMS composite and its application for crack suppression of metallic coatings », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 461, p. 136-143, janv. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.09.014.
- [6] K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, et V. Kitaev, « Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and

Formation of Ordered Arrays », *Langmuir*, vol. 24, n° 5, p. 1714-1720, mars 2008, doi: 10.1021/la7025285.

[7] A. Désert, « Colloïdes hybrides silice/polystyrène de morphologie contrôlée », Université Bordeaux I, Bordeaux, 2011.

[8] R. Hofmann, M. Vlatković, et F. Wiesbrock, « Fifty Years of Hydrosilylation in Polymer Science: A Review of Current Trends of Low-Cost Transition-Metal and Metal-Free Catalysts, Non-Thermally Triggered Hydrosilylation Reactions, and Industrial Applications », *Polymers*, vol. 9, n° 12, p. 534, oct. 2017, doi: 10.3390/polym9100534.

[9] A. Perro, « Synthèse et valorisation de particules colloïdales de morphologie et de fonctionnalité de surface contrôlées », Bordeaux I, Bordeaux, 2006.

[10] I. S. Protsak, Y. M. Morozov, W. Dong, Z. Le, D. Zhang, et I. M. Henderson, « A ²⁹Si, ¹H, and ¹³C Solid-State NMR Study on the Surface Species of Various Depolymerized Organosiloxanes at Silica Surface », *Nanoscale Res Lett*, vol. 14, n° 1, p. 160, déc. 2019, doi: 10.1186/s11671-019-2982-2.

[11] L. Zhou, Y. Wu, G. Liu, Y. Li, Q. Fan, et J. Shao, « Fabrication of high-quality silica photonic crystals on polyester fabrics by gravitational sedimentation self-assembly », *Coloration Technology*, vol. 131, n° 6, Art. n° 6, déc. 2015, doi: 10.1111/cote.12164.

[12] F. Schneider, J. Draheim, R. Kamberger, et U. Wallrabe, « Process and material properties of polydimethylsiloxane (PDMS) for Optical MEMS », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 151, n° 2, p. 95-99, avr. 2009, doi: 10.1016/j.sna.2009.01.026.

[13] B. N. Khlebtsov, V. A. Khanadeev, et N. G. Khlebtsov, « Determination of the Size, Concentration, and Refractive Index of Silica Nanoparticles from Turbidity Spectra », *Langmuir*, vol. 24, n° 16, p. 8964-8970, août 2008, doi: 10.1021/la8010053.

[14] S. Seltzer, « Stopping-Powers and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions, NIST Standard Reference Database 124 ». National Institute of Standards and Technology, 1993, doi: 10.18434/T4NC7P.

[15] J. Marco, S. Remaury, et C. Tonon, « Eight years GEO ground testing of thermal control coatings », in *Proceedings of the 11th ISMSE*, Aix-en-Provence, sept. 2009, p. 9, [En ligne]. Disponible sur: http://esmat.esa.int/Materials_News/ISME09/pdf/3-Ground/S2-Marco.pdf.

[16] ESA-ESTEC, « Measurements of thermo-optical properties of thermal control materials », European cooperation for space standardization, The Netherlands, ECSS-Q-ST-70-09C, 2008.

[17] S. V. Eskin, I. D. Kosobudskiy, A. B. Zhimalov, N. M. Ushakov, D. M. Kulbatskiy, et S. V. German, « Antireflective coatings based on SiO₂ nanoparticles », *Inorg Mater*, vol. 48, n° 10, p. 1006-1011, oct. 2012, doi: 10.1134/S0020168512100019.

[18] I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail, et C. K. Chee, « Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, n° 1, p. 328-332, mars 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.068.

Chapitre III - Exposition à l'environnement radiatif géostationnaire

1.Introduction

Le chapitre précédent a montré l'impact positif que peut avoir une couche de nanoparticules fonctionnalisées sur la stabilisation d'une résine PDMS soumise à des irradiations de flux de protons. Bien qu'initialement conçue pour limiter les dégâts causés par ces particules, la solution de surcouche particulière pourrait avoir un effet protecteur au regard d'autres types de radiation. En effet, de très nombreuses particules et rayonnements électromagnétiques traversent l'espace en orbite géostationnaire. Parmi eux, certains sont plus densément représentés : les UV et les électrons de faible énergie [1]. Contrairement aux protons, qui sont des particules volumineuses et chargées, les photons peuvent être considérés comme ponctuels et neutres et les électrons sont certes chargés mais possède un rayon au moins 1800 fois plus petit. Ainsi les pouvoirs d'arrêt de la silice et du PDMS sont bien plus faibles pour ces rayonnements que pour les protons.

Si la surcouche de nanoparticules n'a pas à l'origine pour vocation l'amélioration de la protection des résines silicones soumises à d'autres types de rayonnements que des protons, les travaux qui sont présentés dans ce chapitre ont pour but de montrer qu'elle peut *a minima* ne pas avoir d'effets négatifs lors du vieillissement provoqué par d'autres types de rayonnements. L'objectif est donc d'étudier l'impact que peuvent avoir d'une part les photons et d'autre part les électrons sur le vieillissement des matériaux hybrides étudiés dans les chapitres précédents et conçus pour offrir davantage de résistance face à des irradiations proton.

Les échantillons 260_NF_7 et 260_F1_7 ainsi qu'une référence constituée de résine QS1123 vierge ont été irradiés par des UV (1 an GEO, soit 1112 équivalents heures solaires, ehs), des électrons de 30 keV et une combinaison de protons de 45 et 240 keV, d'électrons de 400 keV et de photons UV permettant de simuler 3 ans d'environnement géostationnaire, que l'on nommera 3 ans GEO. Dans une première partie on rendra

compte de l'effet des UV sur les matériaux, puis des électrons de 30 keV dans une seconde, avant de terminer par l'expérience d'irradiation 3 ans GEO.

2. Irradiation UV

Comme on a pu le rappeler lors du chapitre bibliographique, les UV représentent un constituant important de l'environnement radiatif géostationnaire. Ces derniers dégradent les PDMS, entraînant essentiellement une augmentation du taux de réticulation par la formation de ponts méthylène [2]–[4]. Les PDMS sont assez transparents aux UV comme en témoigne leur spectre de transmission dans la gamme des UV. Ceci implique que les UV peuvent traverser les échantillons dans toute leur épaisseur.

Les matériaux préparés ont été irradiés avec le moyen SEMIRAMIS couplé à une lampe xénon de 6500 W présentés dans le Chapitre V de ce manuscrit.

2.1. Analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR avant irradiation

À l'état initial, les spectres UV-Vis-PIR des échantillons préparés sont les mêmes que ceux présentés dans le chapitre précédent. Cependant, le moyen SEMIRAMIS est équipé d'un spectromètre intégré qui permet de réaliser des analyses *in situ* des échantillons. Pour ce faire, les matériaux ont été préalablement placés sur des fenêtres en Quartz SUPRASIL® munies d'une surface réfléchissante. Les mesures réalisées, bien qu'appelées mesures en transmission, sont en réalité des mesures en « double transmission ». Le faisceau de photons issu du spectromètre traverse une première fois l'échantillon avant d'être réfléchi par le miroir puis de retraverser l'échantillon dans l'autre sens pour enfin être collecté par le détecteur du spectromètre. Les spectres réalisés par le spectromètre intégré sont légèrement différents de ceux que l'on peut réaliser à l'air libre pour deux raisons : la première est décrite plus haut, la seconde étant que le spectromètre est différent de celui utilisé dans le chapitre précédent. Ceci a une petite importance car comme on peut le voir sur les Figures III-1 et III-2, il existe un artefact dans la gamme UV-Vis faisant croire que la transmittance des matériaux peut être supérieure à 100 %. Ce phénomène n'est pas problématique pour la comparaison des matériaux entre eux mais

peut avoir une importance lors du calcul des propriétés thermo-optiques puisque les valeurs de transmittance des échantillons sont surévaluées.

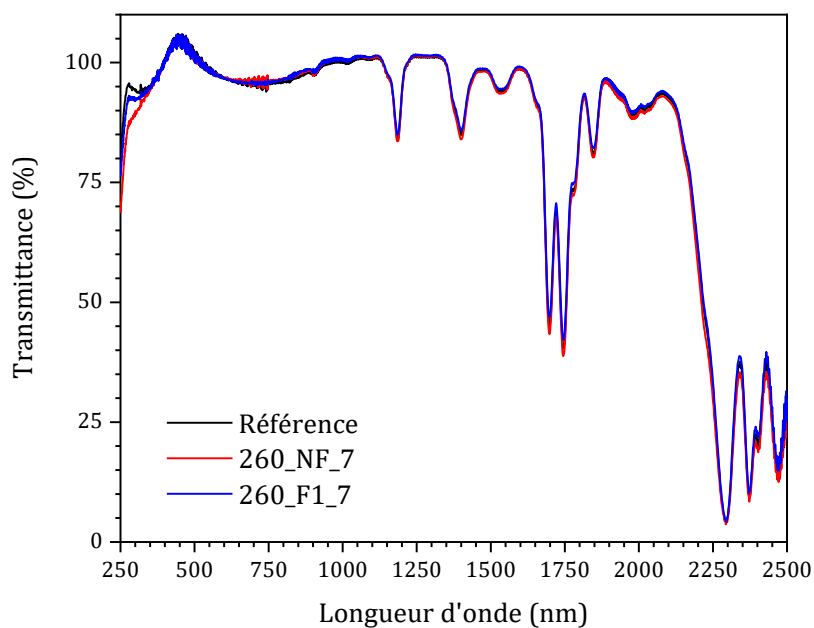


Figure III-1 : Spectres UV-Vis-PIR des échantillons réalisés in situ avant irradiation UV dans l'enceinte SEMIRAMIS placée sous vide.

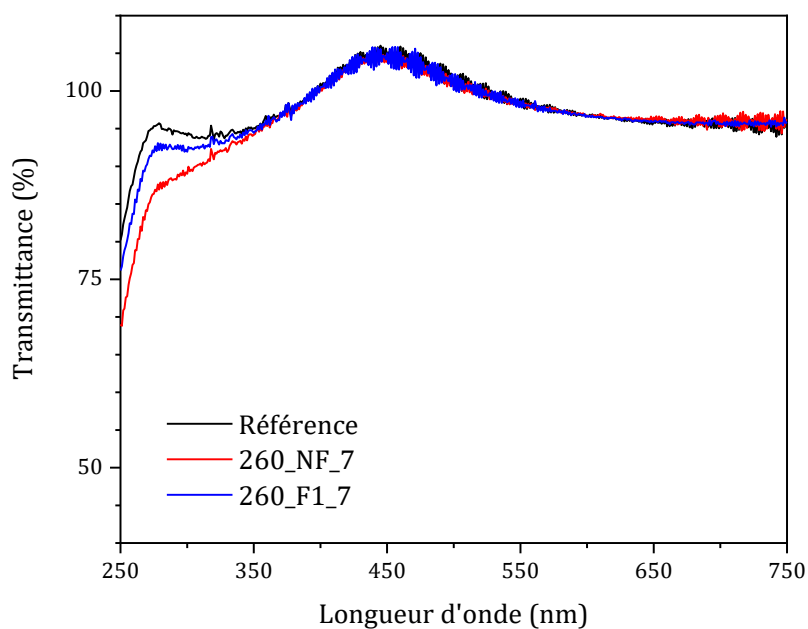


Figure III-2 : Spectres UV-Vis des échantillons réalisés in situ avant irradiation UV dans l'enceinte SEMIRAMIS placée sous vide. Zoom dans l'intervalle 250-750 nm.

La transparence initiale des matériaux est conservée sur la quasi-totalité du spectre, en accord avec les résultats obtenus précédemment dans le chapitre consacré à la protection face aux protons. Néanmoins, une légère chute de la transmittance des matériaux est observée dans l'UV dans l'intervalle 250-275 nm. Cette baisse anormale de la transmittance, en particulier pour les échantillons contenant des nanoparticules n'est pas parfaitement comprise. On peut supposer qu'elle est due au fait que la mesure est réalisée sous vide et que la présence de résidus de synthèse autour des nanoparticules a créé des bulles de gaz entraînant des phénomènes de diffusion. Cependant, cette chute de la transmittance reste minime et on peut tout de même considérer que les matériaux contenant des nanoparticules possèdent, à l'état initial, des transparences similaires à celle de la référence.

2.2. Moyen d'irradiation UV

L'enceinte, les moyens d'irradiation et les protocoles utilisés sont rappelés dans le Chapitre V, § 1.

2.3. Observation des échantillons à l'œil nu

Après avoir été soumis à une dose d'UV correspondant à 1112 ehs soit un an GEO, les échantillons ont été remis à l'air libre pour pouvoir être manipulés et analysés. Des photos des échantillons sont visibles Figure III-3. Du fait de la très forte distance de pénétration des UV dans le PDMS, ces derniers ont provoqué une photo-fixation des échantillons sur leurs fenêtres en Quartz : il est alors impossible de séparer les échantillons de leurs supports. C'est pourquoi les images présentées Figure III-3 sont celles des échantillons encore posés sur leurs supports.



Figure III-3 : Clichés des échantillons posés sur des fenêtres en quartz munies d'une face miroir à leur remise à l'air libre après irradiation UV.

Les échantillons semblent avoir préservé une grande partie de leur transparence initiale lors de l'irradiation UV puisque seul un très léger jaunissement est à noter. De plus on n'observe pas de fissuration de la surface des échantillons, qu'ils contiennent ou non des nanoparticules. Si des dégradations ont eu lieu dans les matériaux, seules des analyses de spectroscopie seront en mesure de les déceler.

2.4. Analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR après irradiation et quantification des propriétés thermo-optiques

Les spectres présentés Figures III-4 et III-5 sont ceux des échantillons après irradiation mais toujours sous vide dans l'enceinte SEMIRAMIS.

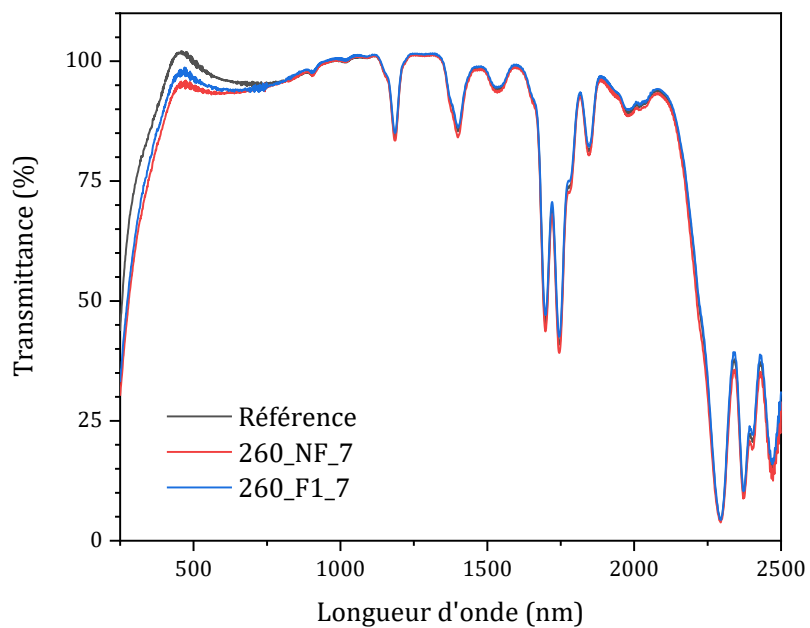


Figure III-4 : Spectres UV-Vis-PIR des échantillons réalisés in situ après irradiation UV dans l'enceinte SEMIRAMIS placée sous vide.

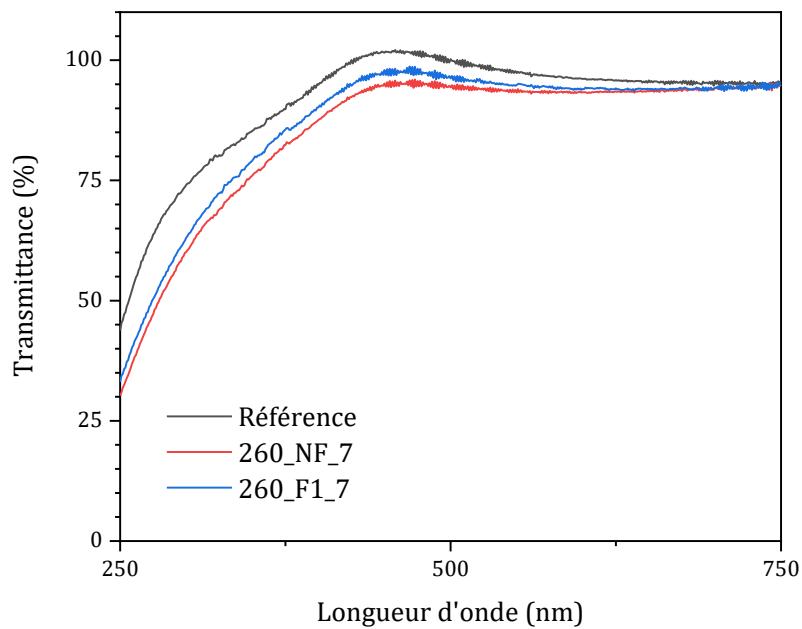


Figure III-5 : Spectres UV-Vis des échantillons réalisés in situ après irradiation UV dans l'enceinte SEMIRAMIS placée sous vide. Zoom dans l'intervalle 250-750 nm.

Une coupure UV est observée pour tous les matériaux, que ce soit la référence ou les matériaux contenant des nanoparticules, fonctionnalisées ou non, synonyme de formation d'espèces absorbantes dans l'UV. Les matériaux contenant des nanoparticules semblent s'être moins bien comportés face aux UV puisque leur transmittance est moindre dans l'intervalle 250-750 que celle de la référence. Il ne semble cependant pas y avoir de différence majeure entre les hybrides de Classe-I et de Classe-II, leurs courbes restant très proches l'une de l'autre dans tout l'intervalle couvert par le spectromètre. Bien qu'une légère chute de la transmittance sur les spectres UV-Vis-PIR soit observée, le calcul des absorptivités solaires des matériaux (Tableau III-1) laisse supposer que cette différence est minime, surtout si on la compare à celle obtenue dans le chapitre précédent concernant les irradiations protons.

Tableau III-1 : Propriétés thermo-optiques des matériaux soumis à une irradiation UV équivalente à 1112 ehs.

Échantillon	α_s avant irradiation sous vide*	α_s après 1112 ehs*	$\Delta(\alpha_s)^*$	Taux de variation (%)
Référence	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,01	8,3
260_NF_7	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,04	36
260_F1_7	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,03	25

Le Tableau III-1 récapitule les valeurs des propriétés thermo-optiques d'intérêt dans cette étude. Alors que l'observation des courbes d'absorption UV-Vis-PIR suppose qu'en termes de transparence initiale les matériaux hybrides sont un peu moins performants que la référence, ce n'est en fait pas le cas. Bien que les matériaux absorbent légèrement plus dans l'UV, cette différence est rattrapée dans les autres régions du spectre. Après irradiation en revanche, les matériaux hybrides ont des valeurs d'absorptivité solaire légèrement supérieures à celles de la référence, témoignant de leur moins bonne résistance aux UV. Cependant cette différence reste minime, surtout lorsqu'elle est comparée à celles observées lors des irradiations protons.

Ainsi, même si les matériaux hybrides vieillissent moins bien que la référence, la différence n'est pas significative et laisse supposer que les dégradations subies par les

matériaux hybrides seraient compensées par le gain observé lors de l'irradiation protons. Cette analyse spectroscopique UV-Vis-PIR ne permet pas de déceler les mécanismes sous-jacents de stabilisation/déstabilisation des matériaux. Cette étude a été complétée par des analyses de spectroscopie FTIR-ATR supplémentaires.

2.5. Analyses de spectroscopie FTIR-ATR

Les matériaux ont été analysés par FTIR-ATR avant et après irradiation. Ces analyses ont été réalisées à l'air libre et leurs résultats sont visibles sur les Figures III-6 à III-8.

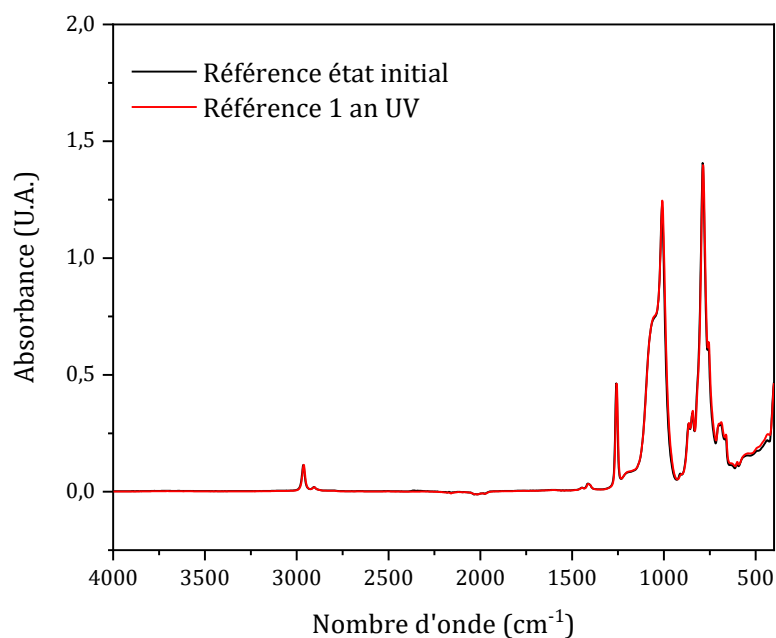


Figure III-6 : Spectres FTIR-ATR de la résine silicone de référence avant et après irradiation UV 1 an ehs.

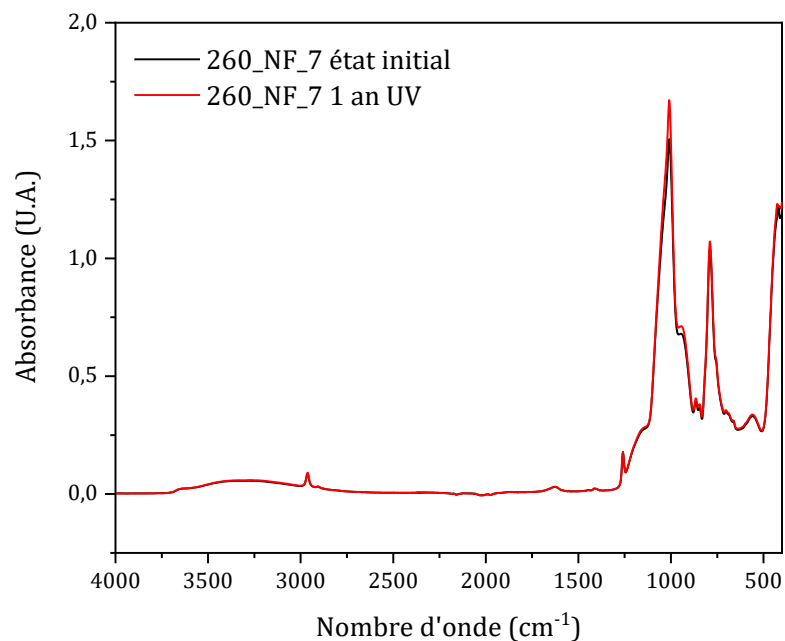


Figure III-7 : Spectres FTIR-ATR de 260_NF_7 avant et après irradiation UV 1 an ehs.

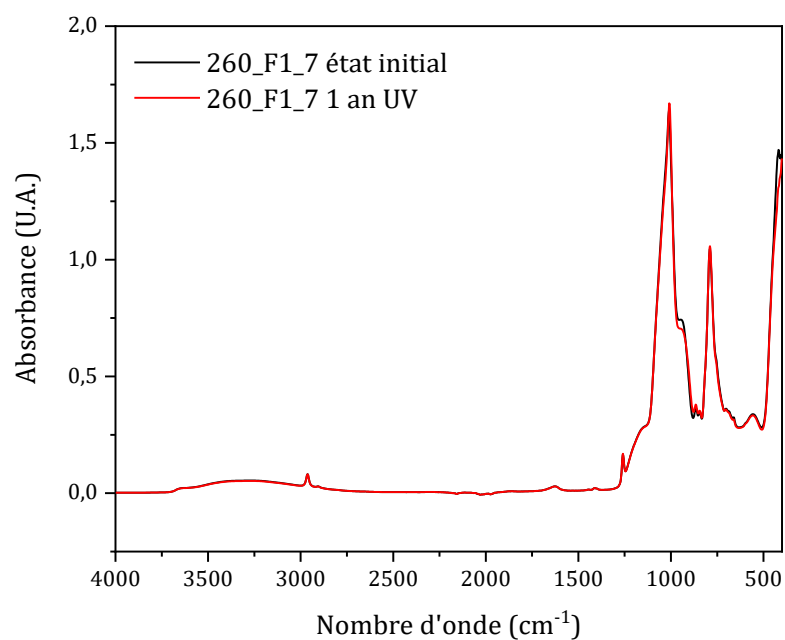


Figure III-8 : Spectres FTIR-ATR de 260_F1_7 avant et après irradiation UV 1 an ehs.

On peut noter la très forte similarité des spectres avant et après irradiation, comme si les UV n'avaient eu qu'un impact très faible sur les matériaux. Ceci est en partie vrai : les PDMS sont connus pour être des polymères résistant plutôt bien aux UV, surtout en

absence de dioxygène et avec des UV longs tels que ceux utilisés ici comme l'ont démontré les équipes de Virlogeux [5] et Stathi [6]. Pour mémoire, Stathi *et al.* ont montré que la dispersion de silice pyrogénée hydrophobe dans une matrice de PDMS ne permet pas de limiter les dégradations imputables au UV tandis que Virlogeux *et al.* ont irradié des PDMS avec des UV pendant plus de 6000 heures sans pour autant montrer l'apparition de nouvelles bandes d'absorption lors d'analyses de spectroscopie FTIR-ATR. Ainsi il n'est pas surprenant que les spectres obtenus n'apportent que peu d'informations permettant une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation. Cependant, les matériaux ont été photo-fixés sur leur substrat, démontrant tout de même la formation de nouvelles liaisons entre ces deux éléments. Ceci est dû au très fort pouvoir de pénétration des UV dans le PDMS tel que décrit plus haut. Enfin, la technique d'analyse utilisée ici ne permet tout au plus que de sonder les premiers micromètres de la matière, or si de faibles modifications de la nature des matériaux ont lieu dans toute l'épaisseur des échantillons, il est probable que la configuration du spectromètre ne permette pas d'accumuler suffisamment de signal pour retranscrire ces modifications.

Ainsi, peu de modifications sont observées dans les matériaux soumis aux irradiations UV. Les matériaux références sont ceux qui résistent le mieux à un tel rayonnement. Malgré une coupure UV assez importante observée pour tous les matériaux, la baisse de la transmittance dans l'ensemble du spectre reste modeste (de l'ordre de quelques pourcents, à comparer avec la vingtaine de pourcents observée lors d'irradiations avec des flux de protons). Les matériaux contenant des nanoparticules de silice, fonctionnalisées ou non, ont été légèrement plus dégradés que leurs homologues n'en contenant pas sans que ce phénomène soit parfaitement bien compris. Bien que la présence de nanoparticules de silice ne permette pas de stabiliser les résines PDMS soumises à des irradiations UV, cette étude montre que leur intégration dans les matériaux n'entraîne pas accroissement trop important de la sensibilité de ces derniers en regard des irradiations UV, ce qui aurait pu mettre un frein au potentiel stabilisateur des nanoparticules démontré avec les protons dans la protection des résines PDMS soumises à l'environnement spatial.

La solution de surcouche de nanoparticules de silice a donc un modeste effet négatif en ce qui concerne les irradiations UV, et il serait intéressant de savoir ce qu'il en est face à une irradiation électron, ce qui sera l'objet de la prochaine partie de ce chapitre.

3.Irradiation électrons

Afin de tester le potentiel stabilisateur de la présence d'une surcouche de nanoparticules de silice à la surface des résines silicones soumises à des irradiations électrons, les matériaux précédents ont été de nouveau préparés. Ainsi dans cette partie nous retrouverons une référence constituée de résine MAPSIL® QS1123, un hybride de Classe-I 260_NF_7 et un hybride de Classe-II 260_F1_7. Les chapitres précédents ont montré que le pouvoir d'arrêt des résines silicone est plus faible pour les électrons que pour les protons puisque les électrons sont des particules beaucoup plus petites. Les probabilités d'interaction avec la matière traversée sont donc plus faibles. Le parti a été pris d'irradier les échantillons avec des électrons dont l'énergie cinétique est telle qu'ils déposeront leur dose dans les premiers micromètres de la matière où se concentrent les nanoparticules ; ceci dans le but de pouvoir comparer la stabilisation au regard des électrons avec celle obtenue dans le cas d'une irradiation proton.

La Figure III-9 présente des simulations réalisées à l'ONERA grâce au logiciel SPENVIS de l'agence spatiale européenne (ESA) où l'on peut voir un profil de dose en fonction de l'épaisseur du matériau pour des électrons d'énergies croissantes (ici, 15, 20, 25 et 30 keV). Attention, ici les fluences d'électrons et de protons ne sont pas les mêmes pour toutes les énergies considérées afin d'obtenir des doses équivalentes.

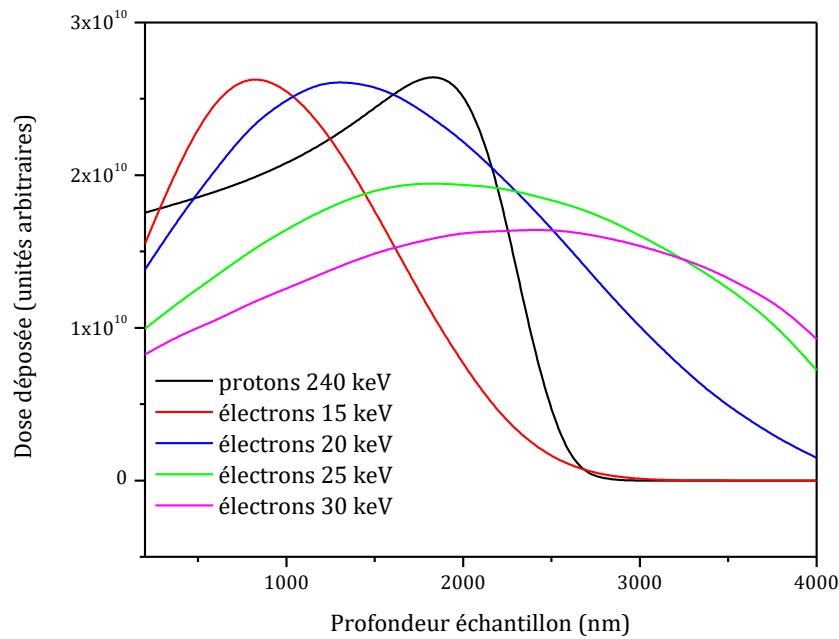


Figure III-9 : Simulation de la dose déposée par des protons et des électrons d'énergies cinétiques variées dans du PDMS en fonction de la profondeur de pénétration.

Un décalage de la position du pic de Bragg vers des profondeurs plus importantes est observé lorsque l'énergie cinétique des électrons incidents est augmentée. Cette simulation permet de rendre compte de ce qui a été dit plus haut, à savoir que le pouvoir d'arrêt du PDMS est bien plus important pour de grosses particules telles que des protons puisqu'avec une énergie de 240 keV ces derniers sont totalement stoppés par le PDMS un peu avant d'avoir pénétré sur 3 μm . Pour être certains que du PDMS arrête des électrons avant cette même profondeur, il faut qu'ils aient une énergie cinétique initiale d'environ 15 keV, soit 16 fois plus faible. Si des électrons de 15 keV sont utilisés pour réaliser l'irradiation, l'essentiel de la dose déposée le serait avant même d'atteindre une profondeur de 1 μm (voir la position du pic de Bragg). En revanche, si des électrons de 25 keV sont utilisés, bien que la position du pic de Bragg soit à peu près la même que celle des protons de 240 keV, une dose non négligeable risque d'être déposée bien au-delà de la couche de nanoparticules présente à la surface des échantillons. Ainsi le choix a été fait d'irradier les échantillons avec un faisceau d'électrons dont l'énergie cinétique est de 20 keV puisqu'ils présentent un compromis entre une position du pic de Bragg proche de

celle des protons utilisés dans le chapitre précédent et une profondeur de pénétration inférieure à l'épaisseur de la couche de nanoparticules de silice.

3.1. Conditions d'irradiation

Les échantillons ont été irradiés dans le moyen ALCHIMIE présent au centre de Toulouse de l'ONERA. Il s'agit d'une enceinte sous ultra-vide munie d'un canon à électrons de 30 keV. Les conditions d'irradiation sont récapitulées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Conditions d'irradiation dans l'enceinte ALCHIMIE.

Pression	$< 4,5 \cdot 10^{-8}$ mbar
Énergie des électrons incidents	20 keV
Fluence	$1,5 \cdot 10^{16}$ e \cdot cm $^{-2}$
Courant du faisceau	250 nA
Flux moyen	$6,22 \cdot 10^6$ e \cdot cm $^{-2} \cdot$ s $^{-1}$

Pour déposer la fluence voulue, les échantillons ont été irradiés pendant 330 minutes.

3.2. Observation des échantillons à l'œil nu.

Avant irradiation, les échantillons sont transparents et ne peuvent être distingués entre eux, tel que l'on peut le voir Figure III-10.

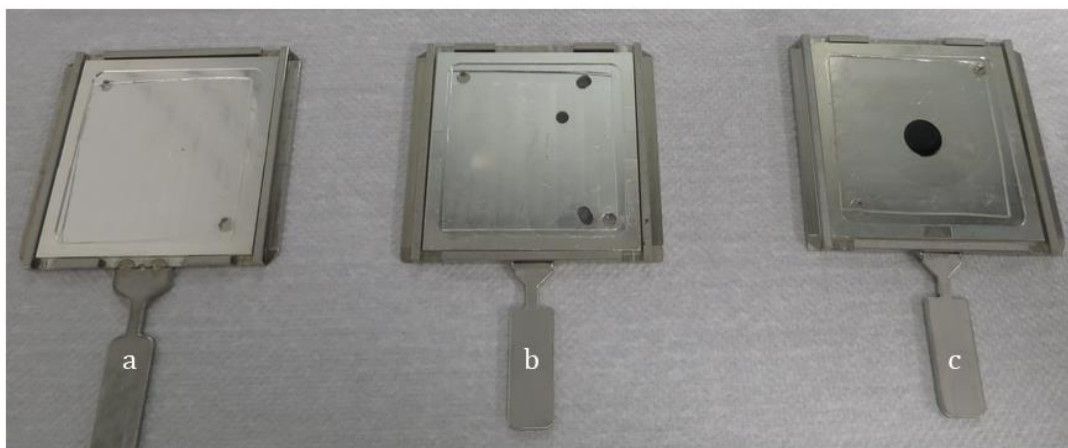


Figure III-10 : Clichés des échantillons posés sur leurs porte-échantillons avant irradiation.
a) 260_F1_7, b) 260_NF_7, c) référence.

Les échantillons ne pouvant pas être remis à l'air entre chaque étape de l'irradiation, les clichés observables Figure III-11 sont ceux des matériaux ayant reçu une fluence totale de $1,5 \cdot 10^{16} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$.

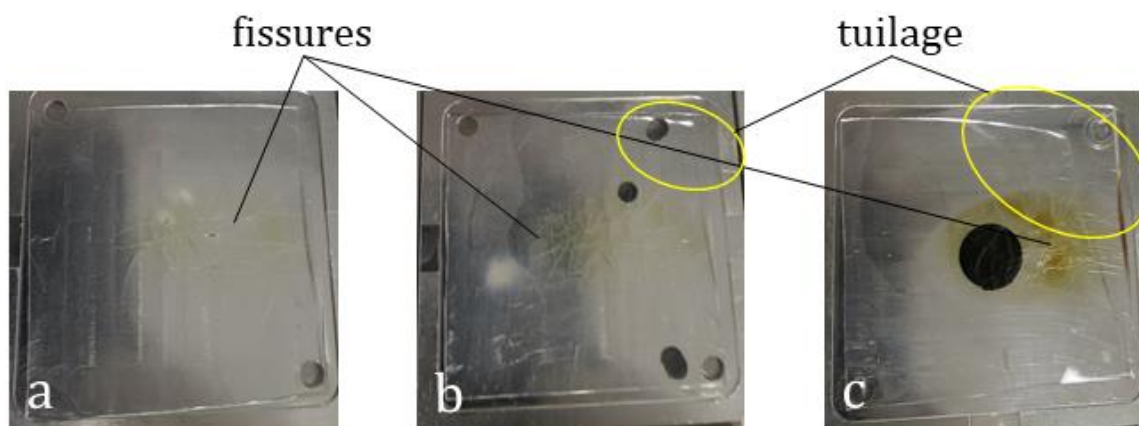


Figure III-11 : Clichés des échantillons posés sur leurs porte-échantillons juste après irradiation. a) 260_F1_7, b) 260_NF_7, c) référence.

Tous les échantillons présentent la formation de fissures à leur surface, qu'ils contiennent ou non des nanoparticules. Le taux de fissuration apparent semble néanmoins être plus

important pour la référence que pour les matériaux hybrides. Parmi ceux-là, le matériau hybride de Classe-II (260_F1_7) présente un taux de fissuration moins important que son homologue de Classe-I. En ce qui concerne la coloration des échantillons, la référence est le matériau ayant le plus bruni lors de l'irradiation, suivi de 260_NF_7 puis de 260_F1_7. Il semble donc a première vue que tout comme dans le cas des irradiations protons, les hybrides de Classe-II résistent mieux que ceux de Classe-I, eux-mêmes vieillissant mieux que la résine silicone de référence. Un phénomène de tuilage est aussi observé sur les matériaux, ceci est dû, nous le verrons plus tard, à la formation d'une couche de surface plus dense au niveau de la zone de focalisation du faisceau d'électrons. La référence a davantage tuilé que les matériaux hybrides (on peut observer son décollement prononcé du porte-échantillon). Pour mieux comprendre les phénomènes qui ont mené aux modifications de l'apparence des échantillons, des analyses de spectrométrie FTIR-ATR ont été entreprises avant et après irradiation.

3.3. Analyses FTIR-ATR

Les analyses ont été menées sur les trois échantillons et les spectres recueillis sont visibles Figures III-12 à III-14.

La Figure III-12 rend compte des modifications observées sur l'échantillon de référence tandis que les Figures III-13 et III-14 concernent respectivement les échantillons 260_NF_7 et 260_F1_7. Ce qui se présentait lors de l'observation à l'œil nu des matériaux est confirmé par les analyses de spectroscopie FTIR-ATR : l'irradiation électron provoque une densification de la matrice très similaire à ce qui a pu être observé lors des précédentes irradiations avec des protons. Si l'on se réfère aux résultats obtenus lors de cette précédente irradiation (Chapitre 3, 5.3.6.), les spectres obtenus par FTIR-ATR sur des matériaux irradiés par des protons ou des électrons sont quasiment superposables. Ceci confirme un paradigme utilisé dans les études sur les interactions entre les matériaux et l'environnement spatial selon lequel les modifications subies par les matériaux irradiés avec des particules sont davantage dues à la dose reçue qu'à la nature des particules créant ces modifications. Nous verrons à la fin de ce chapitre que cette notion est utilisée pour simuler l'environnement géostationnaire de façon plus globale.

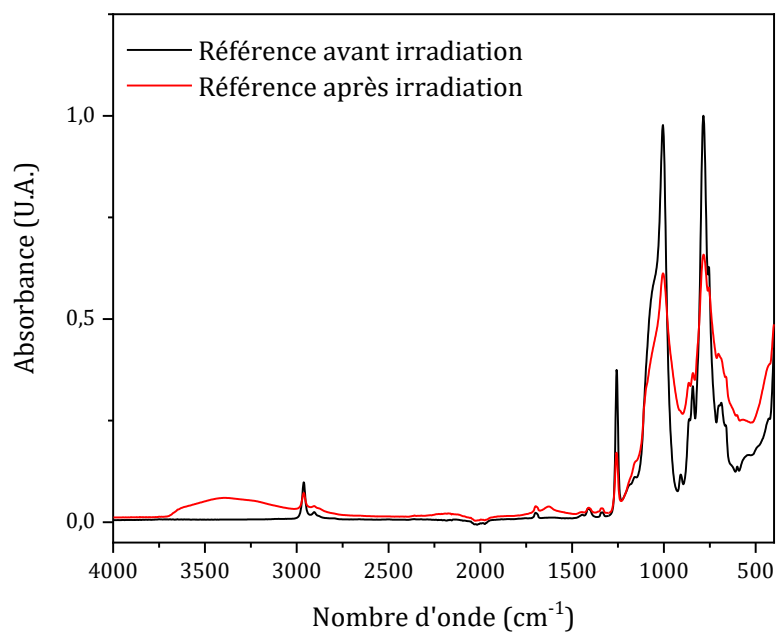


Figure III-12 : Spectres FTIR-ATR de la référence avant et après irradiation électron.

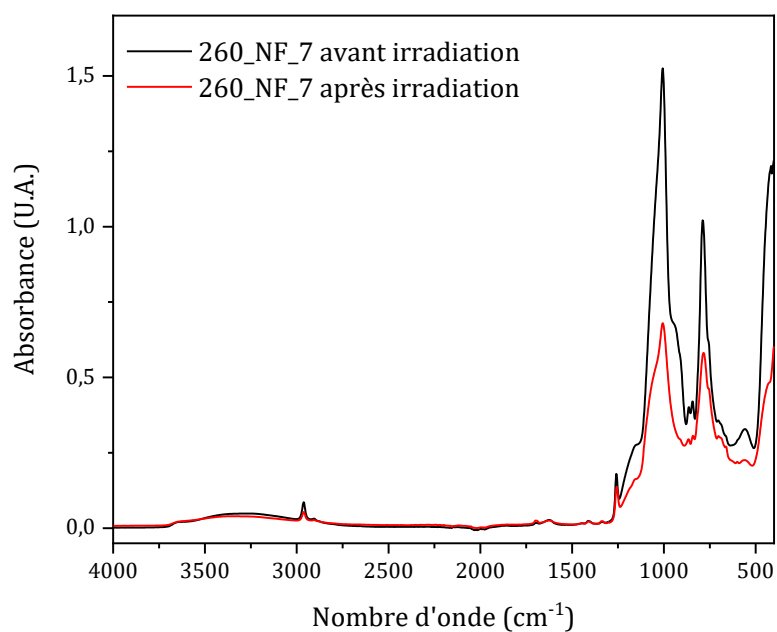


Figure III-13 : Spectres FTIR-ATR de l'échantillon 260_NF_7 avant et après irradiation électron.

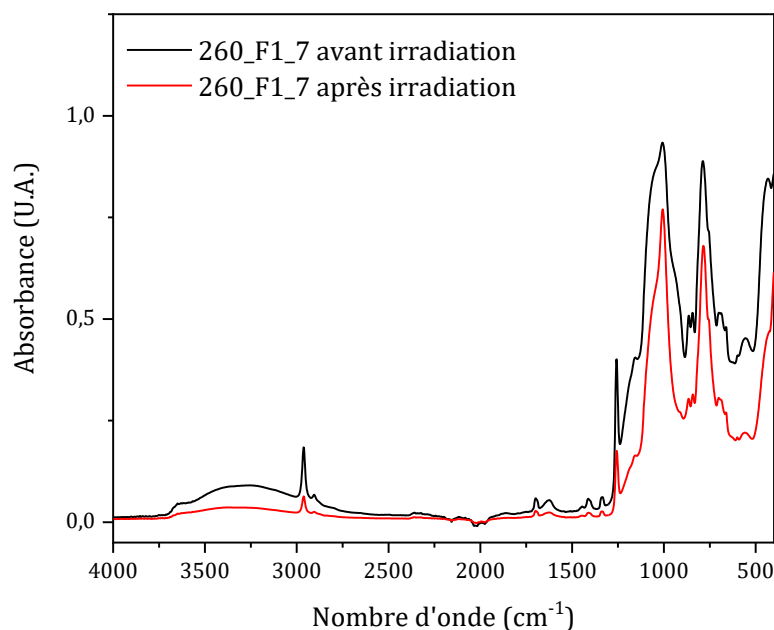


Figure III-14 : Spectres FTIR-ATR de l'échantillon 260_F1_7 avant et après irradiation électronique.

Ainsi, tout comme lors des irradiations protons présentées plus tôt dans cette étude, des scissions de chaînes apparaissent en concomitance avec la densification du matériau. Le détail des modifications des différentes bandes d'absorption visibles dans ces spectres n'est pas rappelé ici puisqu'il a déjà fait l'objet d'une étude approfondie dans le Chapitre II, paragraphe 5.3.6. Les mêmes dégradations sont observées dans les matériaux contenant des nanoparticules de silice mais la proportion de polymère plus faible à leur surface leur permet d'afficher une résistance accrue aux irradiations ce qui se traduit par un taux de fissuration et un brunissement moindres.

3.4. Analyses XPS

L'objectif initial de cette étude, au-delà de la simple irradiation électrons, était de réaliser le suivi des dégradations subies par les matériaux par des analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS) *in situ*, ce que permet le moyen ALCHIMIE. La difficulté majeure que nous avons rencontrée est le fait que les matériaux irradiés soient des diélectriques. Cette caractéristique implique que les matériaux se chargent positivement en surface lors de l'analyse XPS. En effet, cette dernière consiste en l'irradiation d'un

matériau avec des photons X entraînant l'expulsion d'électrons de cœur. La mesure du travail de sortie des électrons permet en toute rigueur de remonter à l'environnement chimique de l'atome duquel ils sont issus. Cependant, dans le cas d'un diélectrique, l'arrachage des électrons entraîne la formation d'une charge de surface positive qui n'est pas compensée. Cette charge positive ralentit les électrons expulsés et biaise la mesure du travail de sortie. Bien qu'il soit théoriquement possible de compenser cette charge en irradiant le matériau avec un petit canon à électron de faible énergie venant déposer des électrons à la surface, nous avons eu beaucoup de difficultés à compenser cette charge de façon satisfaisante. Ainsi, bien que des spectres XPS aient été enregistrés tout au long des irradiations, les résultats obtenus se sont avérés incohérent et non corrigibles artificiellement par du traitement de données. C'est pourquoi cette analyse et son interprétation ont été abandonnées au profit d'analyses plus globales de spectroscopie FTIR-ATR présentées plus haut.

En conclusion, les matériaux synthétisés ont été irradiés avec des électrons d'énergie suffisamment faible pour que cette dernière soit déposée dans les premiers microns de la matière où se situent les nanoparticules utilisées pour réaliser la couche protectrice. Après observation visuelle, les matériaux contenant des nanoparticules se sont mieux comportés que la référence puisqu'ils ont moins fissurés et moins jaunés que cette dernière. Les analyses de spectroscopie FTIR-ATR ont montré que les dégradations subies par les matériaux étaient similaires à celles provoquées par des flux de protons. Ceci est en accord avec la littérature sur le sujet puisqu'il a été montré à plusieurs reprises que des flux d'électrons entraînent la formation de motifs T et Q dans les résines silicones, synonymes de réticulation et de formation de motifs proches de ceux retrouvés dans la silice [3], [7]. Ainsi, lorsque les matériaux contiennent une couche de nanoparticules, une grande partie de l'énergie cinétique des électrons est déposée dans les particules, limitant l'impact qu'ils peuvent avoir sur la partie polymère du matériau.

Ces études constituent un premier pas vers une qualification des matériaux en environnement radiatif spatial. La prochaine partie s'intéressera à réaliser une qualification globale des matériaux consistant en une irradiation cumulée avec des UV, des électrons et des protons, simulant l'environnement radiatif géostationnaire.

4.3 ans GEO

Il est de nos jours classique dans l'industrie spatiale de qualifier des matériaux pour l'environnement géostationnaire en les irradiant avec une combinaison de rayonnements et de particules. Il a été brièvement introduit plus haut le paradigme selon lequel il est possible de simuler la dose totale reçue par un matériau soumis à l'environnement spatial géostationnaire. Dans l'espace, toutes les irradiations sont réalisées simultanément avec une distribution en énergie, ce qu'il n'est pas possible de simuler sur Terre. Ainsi, on irradie d'abord les matériaux avec des UV avant de passer aux particules.

4.1. Vieillessement accéléré

Les matériaux ont subi un vieillissement accéléré dans l'enceinte SEMIRAMIS décomposé en étapes successives décrites ici pour un an GEO. Cette succession d'étapes est donc répétée trois fois après la mise sous vide des échantillons et un spectre UV-Vis-PIR *in situ* des matériaux est réalisé après chaque étape.

- 1) UV 1112 ehs
- 2) électrons 400 keV 1 an
- 3) protons 240 keV 1 an
- 4) protons 45 keV 1 an

4.1.1. UV

Afin de simuler la dose d'UV reçue en GEO dans un temps raisonnable, il est nécessaire d'accélérer fortement le vieillissement des matériaux. L'utilisation d'une lampe au Xénon filtrée ne laissant passer que les UV (Figure III-15) permet d'atteindre un facteur d'accélération proche de 10 [8]. Pour chaque année simulée, les matériaux testés sont irradiés par 1112 ehs à une irradiance de 80 mW.cm⁻². Un facteur d'accélération plus important entraînerait des contraintes thermiques trop importantes sur le matériau et les effets synergétiques des photons et de la température ne seraient plus représentatifs de ce qui se passe en GEO.

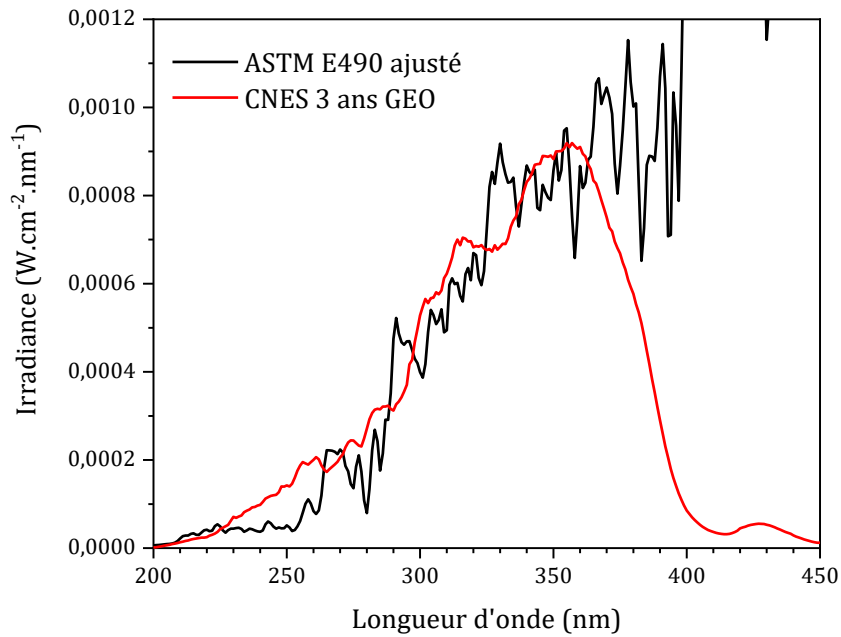


Figure III-15 : Irradiance solaire dans la gamme des UV comparée à la simulation avec une lampe Xénon filtrée.

4.1.2. Particules

Le profil de dose au sein d'un matériau dû aux électrons et aux protons décroît rapidement à mesure que l'on s'éloigne de la surface du matériau (courbe noire, Figure III-16). Cette courbe correspond à une simulation de la dose reçue par un matériau de densité égale à 1,5 pendant 1 an en orbite géostationnaire. Les auteurs de cette simulation déclarent que la dose reçue est surtout due aux protons dans les deux premiers micromètres de la matière et aux électrons dans la zone située plus en profondeur [8]. Ceci est dû au pouvoir d'arrêt du matériau différent pour ces deux types de particules comme cela a été discuté plus haut.

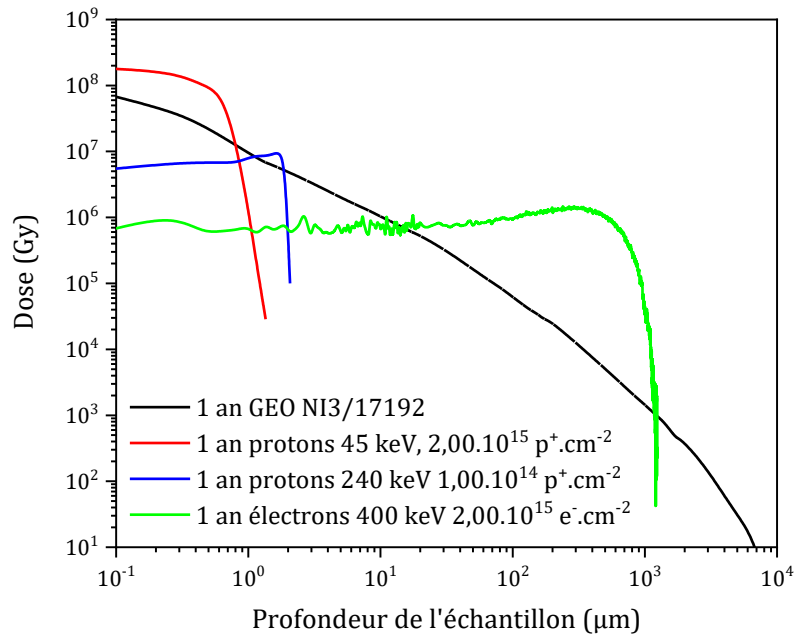


Figure III-16 : Profil de dose et décomposition en plusieurs irradiations particulaires pour un matériau de densité 1,5.

Afin de simuler un an de cette dose, les matériaux testés ont été soumis aux irradiations suivantes dans ce même ordre :

1. D'abord, $1 \cdot 10^{15} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2}$ d'énergie 400 keV à un débit de $5,62 \cdot 10^{10} \text{ e}^- \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($9 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Ces particules pénètrent le matériau sur environ $600 \mu\text{m}$ pour une puissance d'environ $4 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (courbe verte)
2. Ensuite, $2 \cdot 10^{14} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ d'énergie 240 keV à un débit de $1,25 \cdot 10^{11} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($20 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Ces particules pénètrent les 3 premiers microns de la matière pour une puissance d'environ $5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (courbe bleue)
3. Enfin, $2 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ d'énergie 45 keV à un débit de $1,25 \cdot 10^{11} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($20 \text{ nA} \cdot \text{cm}^{-2}$) pour simuler la dose de surface reçue par les matériaux : ces particules pénètrent la matière sur environ 800 nm pour une puissance de $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ (courbe rouge)

Cette procédure est celle qui a été retenue dans ces travaux pour simuler le vieillissement des matériaux soumis à un tel environnement radiatif particulaire.

4.2. Résultats et discussion

4.2.1. Observation des échantillons à l'œil nu

Des clichés des échantillons ont été pris après leur remise à l'air et sont visibles Figure III-17.

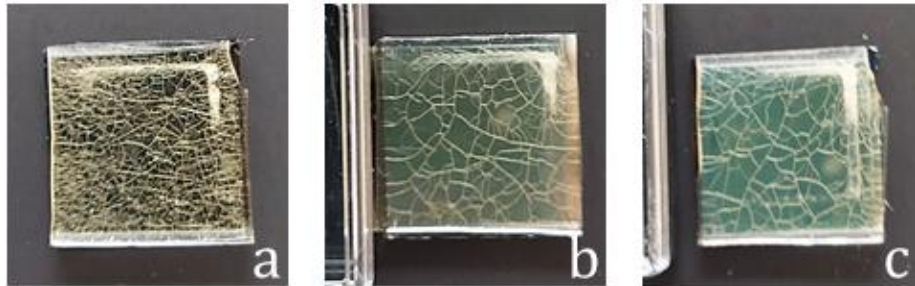


Figure III-17 : Clichés des échantillons après vieillissement accéléré 3 ans GEO. a) Référence, b) 260_NF_7, c) 260_F1_7.

Une forte réduction du taux de fissuration est observée sur les matériaux contenant des nanoparticules. En effet, la référence a fortement fissuré ce qui est moins le cas des matériaux hybrides. Cependant, il est difficile d'établir une hiérarchie entre les matériaux contenant des nanoparticules fonctionnalisées et ceux qui contiennent des nanoparticules non fonctionnalisées. La stabilisation en regard de la fissuration étant en partie obtenue (les matériaux fissurent toujours), nous nous attarderons dans la prochaine partie sur les propriétés thermo-optiques des matériaux.

4.2.2. Spectroscopie UV-Vis-PIR et calcul des absorptivités solaires des matériaux

Les Figures III-18 à III-20 représentent les spectres UV-Vis-PIR enregistrés au cours du vieillissement accéléré respectivement de la référence PDMS (QS1123), de 260_NF_7 et de 260_F1_7.

Les 4 étapes simulant la première année GEO sont représentées en rouge, la deuxième année en bleu et la troisième année en vert. A noter qu'un seul spectre a été acquis pour

les irradiations protons de la 3^{ème} année GEO, il n'est donc pas possible de distinguer les effets séparés de ces deux irradiations. On observe que la coupure UV des matériaux va croissante pour tous les matériaux au fur et à mesure des irradiations successives. Ceci est vrai pour tous les matériaux.

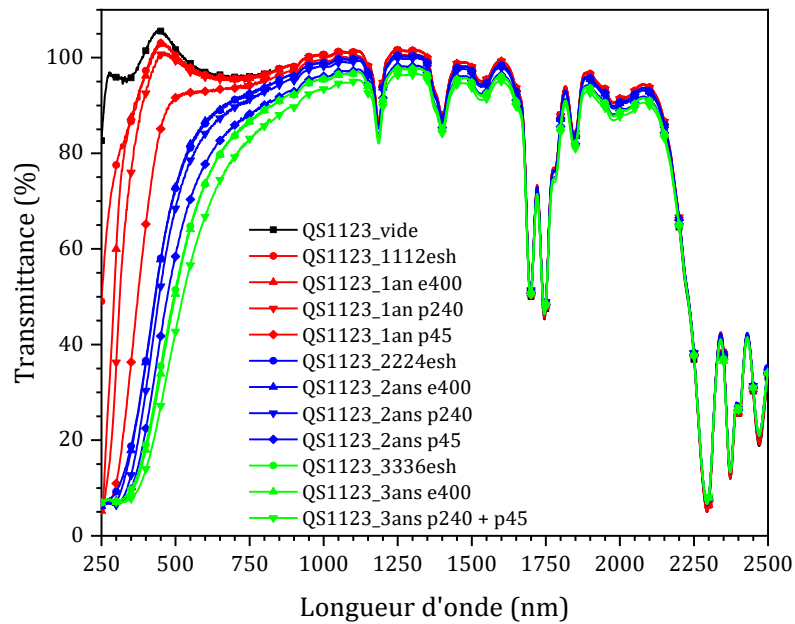


Figure III-18 : Spectres UV-Vis-PIR réalisés in situ sur la référence au cours du vieillissement accéléré 3 ans GEO.

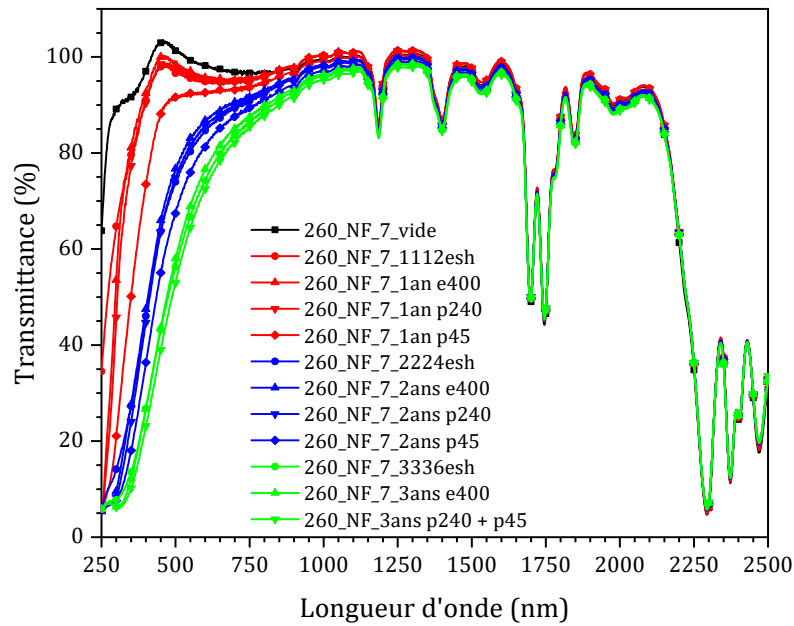


Figure III-19 : Spectres UV-Vis-PIR réalisés in situ sur 260_NF_7 au cours du vieillissement accéléré 3 ans GEO.

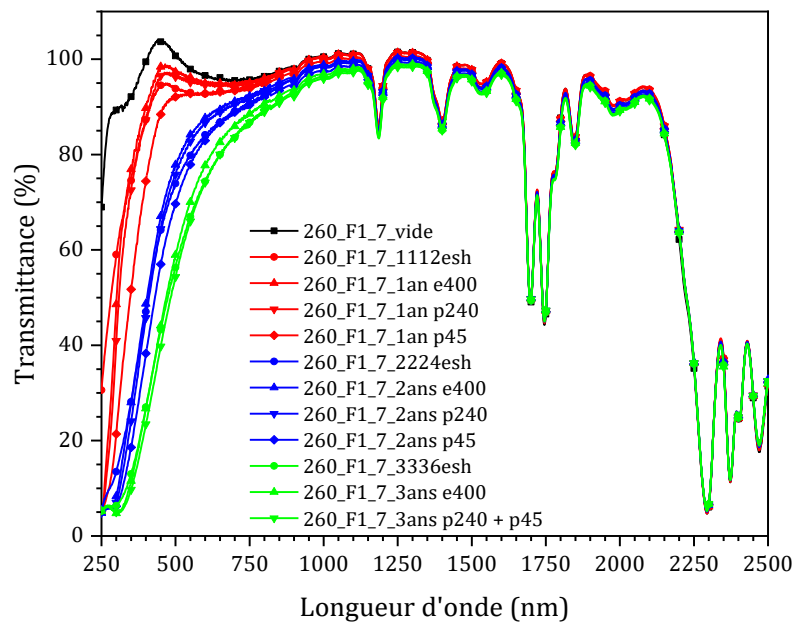


Figure III-20 : Spectres UV-Vis-PIR réalisés in situ sur la 260_F1_7 au cours du vieillissement accéléré 3 ans GEO.

Il est assez difficile de se faire une idée de l'impact stabilisateur de la surcouche de nanoparticules par l'observation directe des spectres ci-dessus. Des élargissements dans

l'intervalle [250-750] nm des spectres UV-Vis-PIR de la référence et des deux matériaux hybrides respectivement après 1, 2 et 3 ans GEO sont disponibles Figures III-21 à III-23.

Sur la Figure III-21a on observe que la première irradiation UV correspondant à 1112 ehs a davantage impacté les matériaux hybrides que la référence. Ceci est en accord avec les expériences menées précédemment. On observe une coupure UV plus prononcée pour les composites que pour la référence. À 250 nm, la transmittance de la référence est de 49 % tandis qu'elle a déjà chuté à 34 % pour 260_NF_7 et 30 % pour 260_F1_7. Après la première irradiation électrons en revanche (Figure III-21b), les écarts se resserrent, bien que la transmittance de la référence soit toujours plus élevée. Ce phénomène se poursuit lors des deux irradiations suivantes (Figures III-21c et d) si bien qu'après la première irradiation avec des protons de 45 keV les matériaux hybrides se retrouvent stabilisés par rapport à la référence, surtout dans l'intervalle 250-450 nm, avec un matériau hybride de Classe-II légèrement plus stabilisé que son homologue de Classe-I. Ceci est une fois de plus en accord avec les expériences menées dans le chapitre précédent concernant les irradiations protons. En effet, il ne faut pas perdre de vue que ces matériaux ont été en premier lieu conçus pour résister aux protons de 240 keV et il n'est donc pas surprenant de voir qu'ils sont stabilisés à ce niveau. Ainsi, bien que les matériaux hybrides de cette étude aient des propriétés thermo-optiques initiales en deçà de celles de la référence, elles sont bien moins impactées lors des irradiations protons qui provoquent de lourds dégâts de surface sur les matériaux.

Après la seconde irradiation UV (Figure III-22a), on observe une dégradation plus importante des matériaux hybrides par rapport à la référence dans le visible et le proche infrarouge, en particulier pour les longueurs d'ondes supérieures à 520 nm. Cependant, la stabilisation dans l'UV est confirmée et la transmittance des matériaux hybrides reste supérieure dans cet intervalle. La deuxième irradiation électrons (Figure III-22b) semble impacter davantage la référence que les matériaux hybrides puisque la transmittance de ces derniers repasse au-dessus de celle de la référence dans tout l'intervalle couvert par le spectromètre. Enfin, les deux secondes irradiations protons (Figures III-22c et d) amplifient encore l'écart observé entre les matériaux, laissant les hybrides davantage stabilisés. Encore une fois, la stabilisation des matériaux est légèrement accrue dans le cas de l'hybride de Classe-II comparé à son homologue de Classe-I.

La troisième irradiation UV, correspondant à 3 ans GEO (3336 ehs), semble impacter plus fortement les matériaux hybrides : le gain apporté par la surcouche de nanoparticules lors des irradiations particulières s'amenuise une nouvelle fois après cette irradiation comme l'indique la Figure III-23a. Bien que l'incidence des électrons sur les matériaux hybrides soit plus importante que pour la référence, cette dernière reste en retrait en termes de transmittance. La troisième irradiation électrons (Figure III-23b) donne des résultats similaires aux deux précédentes et il en est de même pour la troisième irradiation par des protons de 240 keV et de 45 keV (Figure III-23c).

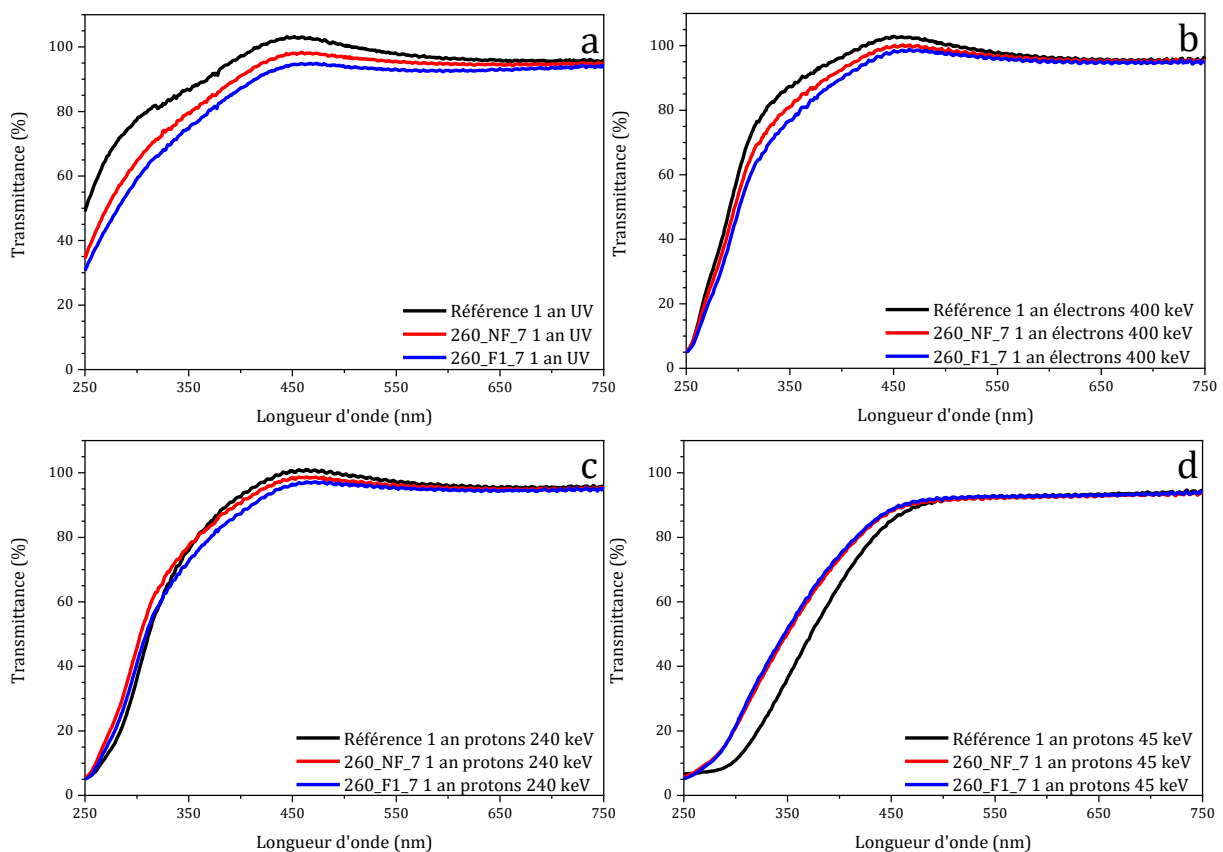


Figure III-21 : Élargissement dans l'intervalle [250-750] nm des spectres UV-Vis-PIR obtenus après : a) 1 an UV, b) 1 an électrons 400 keV, c) 1 an protons 240 keV, d) 1 an protons 45 keV.

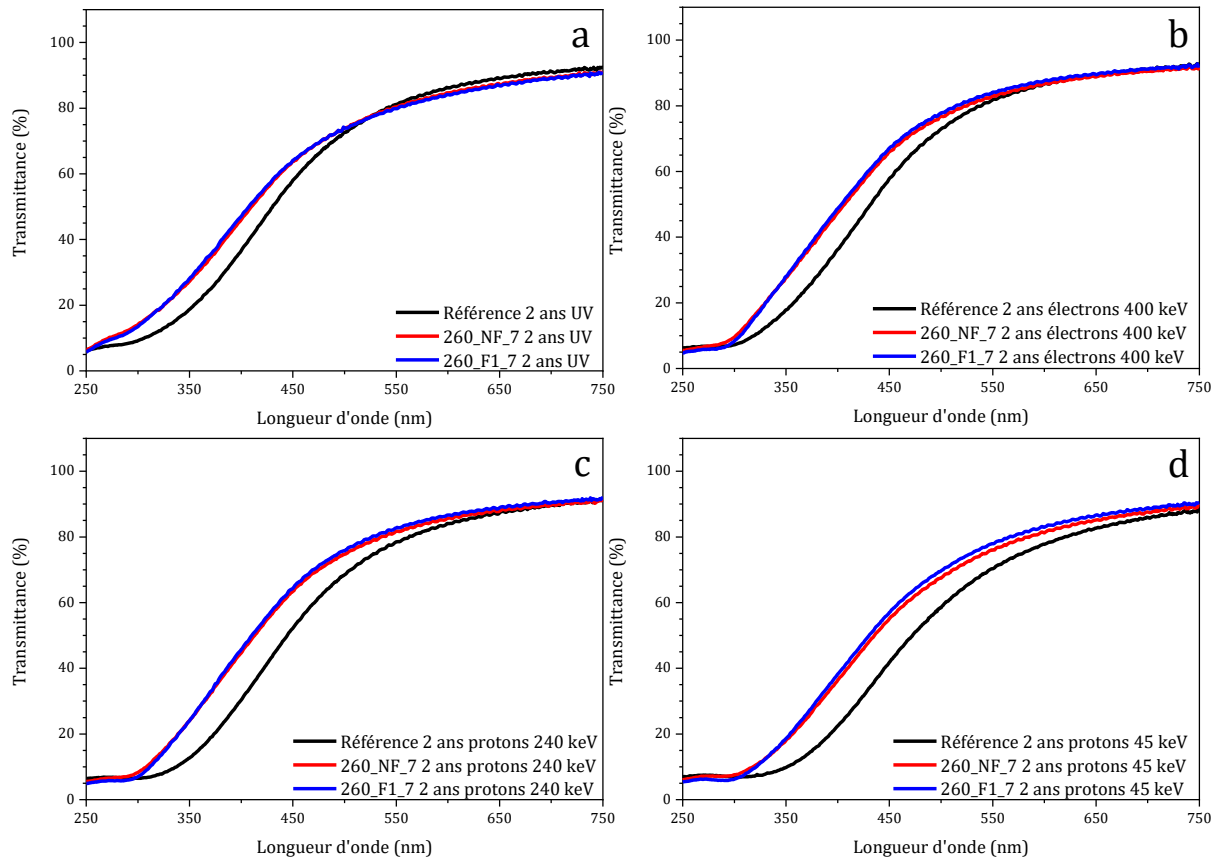


Figure III-22 :  largissement dans l'intervalle [250-750] nm des spectres UV-Vis-PIR obtenus après : a) 2 ans UV, b) 2 ans électrons 400 keV, c) 2 ans protons 240 keV, d) 2 ans protons 45 keV.

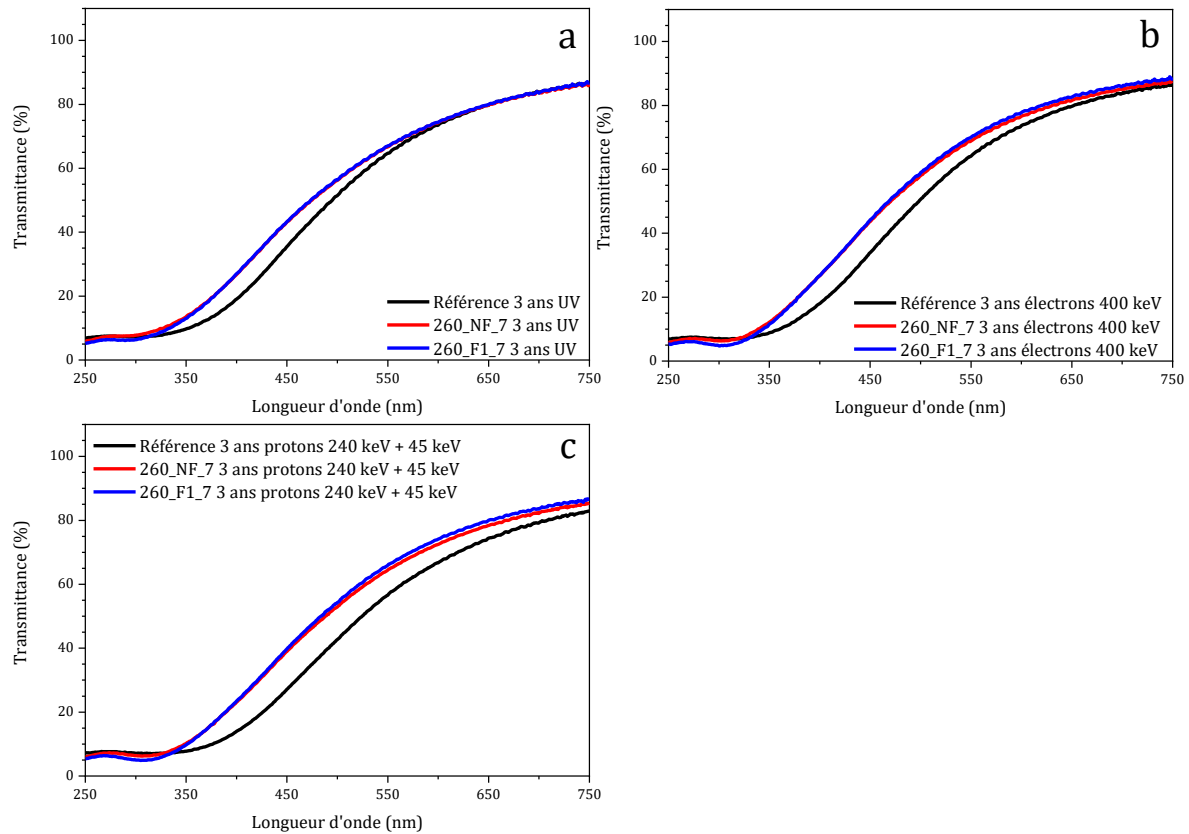


Figure III-23 : Élargissement dans l'intervalle [250-750] nm des spectres UV-Vis-PIR obtenus après : a) 3 ans UV, b) 3 ans électrons 400 keV, c) 3 ans protons 240 keV + 45 keV.

Ainsi, il est possible de conclure sur le fait que la solution de surcouche particulière a un impact négatif sur les matériaux lors des irradiations UV puisque la transmittance de ces derniers chute de façon plus importante que celle de la référence. Cet effet est surprenant et n'est toujours pas bien compris. En revanche, il est largement contrebalancé lors des irradiations particulières. Lors de celles-ci, les matériaux contenant des nanoparticules se sont montrés plus résistants, préservant davantage leurs propriétés thermo-optiques. La quantification de l'effet de ces irradiations sur les propriétés thermo-optiques des matériaux a été réalisée par le calcul des absorptivités solaires des matériaux après chaque irradiation. Ces résultats sont disponibles Figures III-24 à III-26 et Tableau III-3.

Les Figures III-24 à III-26 nous renseignent sur l'évolution des absorptivités solaires des matériaux au fur et à mesure des irradiations successives. L'absorptivité solaire de la référence n'a cessé d'augmenter au fur et à mesure des irradiations. Elle passe de 0,11 à l'état initial sous vide à 0,39 après 3 ans GEO (Tableau III-3). Les électrons ne semblent

avoir sur elle qu'un effet très faible puisqu'après chaque irradiation avec ce type de particule, l'augmentation de l'absorptivité solaire est faible voire nulle pour les deuxième et troisième années GEO. En revanche, l'impact des UV est important lors de la seconde irradiation, tout comme celui des protons (irradiations combinées). Ainsi des sauts d'absorptivité solaire de 35 % et de 22 % ont lieu lors des secondes irradiations UV et protons respectivement. Il semble qu'il existe un palier de dégradations apparaissant lors de la deuxième année GEO puisque c'est lors de cette étape que la plus grande partie de l'augmentation de l'absorptivité solaire a lieu : un $\Delta\alpha_s$ de 0,13 est observé sur un $\Delta\alpha_s$ total de 0,28 lors des trois années combinées.

Concernant les matériaux hybrides, les irradiations UV sont celles qui provoquent le plus de dommage, comme cela se présentait à l'observation des courbes de transmittance. Bien que lors des première et troisième irradiations UV les absorptivités solaires de ces matériaux n'augmentent que modérément (+17 % pour 260_NF_7 et +33 % pour 260_F1_7 pour la première, +14 % et +17 % respectivement pour la troisième), la seconde irradiation provoque plus de dommages (+37 % et +42 %, respectivement). Comme cela a été vu sur les spectres UV-Vis-PIR, les matériaux hybrides présentent une résistance accrue aux irradiations protons puisqu'ils ont été conçus à cet effet et ont déjà montré leur efficacité lors de l'étude présentée au chapitre précédent. En ce qui concerne les irradiations électrons, on peut observer un phénomène de guérison : les matériaux hybrides voient leurs absorptivités solaires diminuer légèrement des suites des trois irradiations électrons. Ce phénomène est à ce jour incompris mais doit être en lien avec les irradiations précédentes puisqu'il n'est pas observé dans la littérature consacrée à ce sujet. Dans ses travaux de thèse, Hélène Jochem a fait subir à des résines silicone une expérience 1 an GEO. Elle irradie cependant d'abord ses matériaux avec des particules avant de procéder à l'irradiation UV. Dans cet ordre précis, aucun phénomène de guérison n'est observé, appuyant la thèse de l'importance du protocole [2]. Ainsi il est possible qu'une partie des dégâts causés par les UV soient « réparés » par les électrons, à moins que ces dégâts ne se guérissent seuls entre l'acquisition des spectres 1, 2 et 3 ans UV et les irradiations suivantes. Tout comme pour la référence, il semble exister ici un phénomène de palier où la majorité des dégradations ont lieu lors de la seconde année d'irradiation.

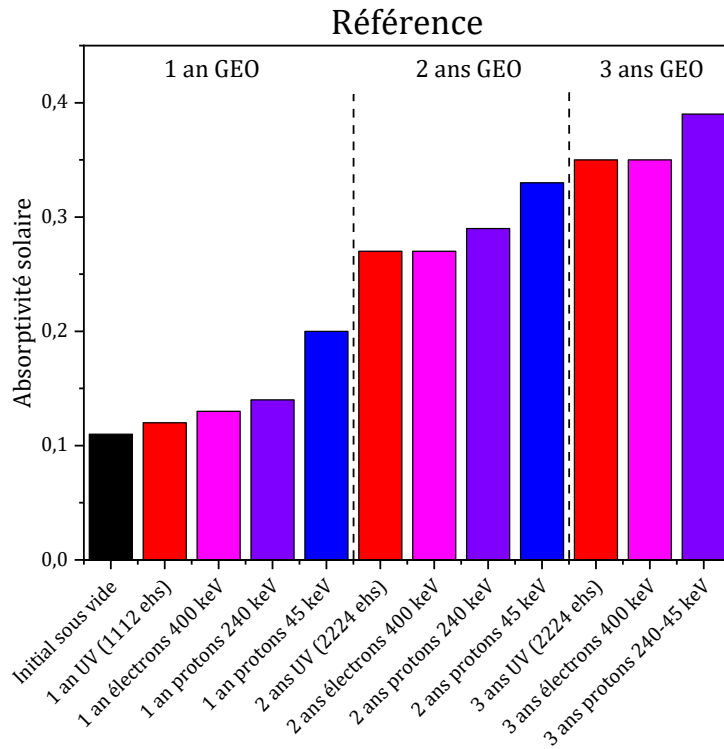


Figure III-24 : Évolution de l'absorptivité solaire de la référence au fur et à mesure des irradiations successives.

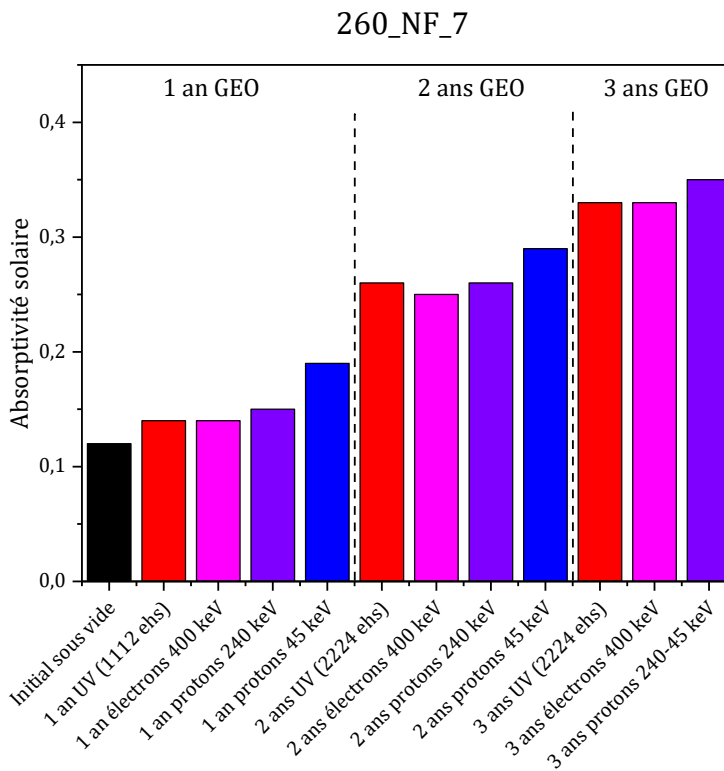


Figure III-25 : Évolution de l'absorptivité solaire de 260_NF_7 au fur et à mesure des irradiations successives.

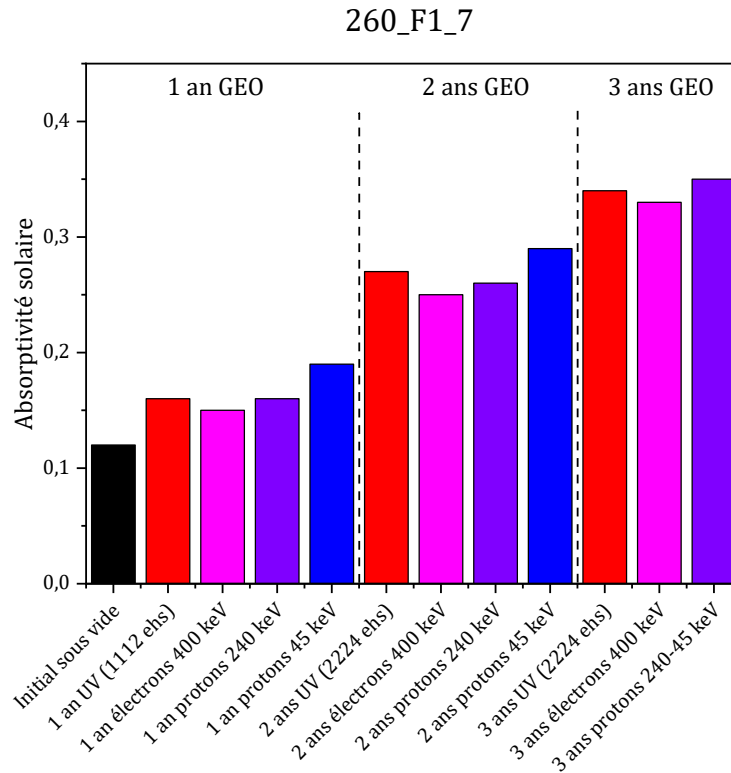


Figure III-26 : Évolution de l'absorptivité solaire de la 260_F1_7 au fur et à mesure des irradiations successives.

Tableau III-3 : Propriétés thermo-optiques des matériaux.

Échantillon	α_s avant irradiation*	α_s après irradiation*	Taux de variation (%)	$\Delta(\alpha_s)^*$	Taux de variation en $\Delta(\alpha_s)$ par rapport à la référence
Référence	0,11	0,39	255	0,28	N/A
260_NF_7	0,12	0,35	191	0,23	-18
260_F1_7	0,12	0,35	191	0,23	-18

Ce phénomène de palier peut s'expliquer par la dose déposée dans les matériaux : à faible dose (*i.e.* lors de la première année GEO), les irradiations provoquent des dégâts peu importants dans les matériaux. Lors de l'augmentation de cette dose, les dégradations sont plus importantes et des modifications structurales apparaissent dans les matériaux,

se traduisant par une augmentation importante de leurs absorptivités solaires. La quantité de matière pouvant subir ces dégradations étant finie, il n'est dès lors pas surprenant de voir que l'impact de ces dernières diminue lors d'une nouvelle augmentation de dose puisque, toutes proportions gardées, moins de matière est encore dans son état d'origine. En poursuivant ce raisonnement, on peut penser que les dégradations subies par les matériaux, dont on peut suivre l'évolution par exemple en suivant la croissance de l'absorptivité solaire, deviendraient de moins en moins marquées à mesure que l'on augmente la dose qu'ils reçoivent.

En conclusion, trois années d'irradiations ont été simulées dans ces travaux (ce qui représente déjà plusieurs semaines d'irradiation). On observe sur le Tableau III-3 que les deux matériaux contenant des nanoparticules ont été stabilisés par rapport à la référence. Cette stabilisation est le fruit de 2 phénomènes dont les actions sont opposées. D'une part les matériaux hybrides sont moins résistants aux UV que la référence, ce qui se traduit par une augmentation de leurs absorptivités solaires. D'autre part, cette déstabilisation aux UV est compensée par une résistance accrue aux deux autres types de radiations employées : les électrons et les protons. Ainsi, une stabilisation globale des matériaux soumis à une simulation d'environnement géostationnaire est observée, illustrée par un taux de variation du différentiel d'absorptivité solaire égal à environ -18 % pour les deux hybrides. Des analyses supplémentaires de spectroscopie FTIR-ATR ont été menées sur les échantillons pour mieux cerner les mécanismes responsables de la stabilisation accrue des matériaux contenant des nanoparticules.

4.2.3. Analyses de spectroscopie FTIR-ATR

Les spectres obtenus par analyses de spectroscopie FTIR-ATR sont visibles sur les Figures III-27 à III-29. Sur la Figure III-27 on aperçoit les spectres des 3 matériaux étudiés avant irradiations. Il n'existe pas de différence notable entre les 2 échantillons contenant des nanoparticules. Cependant les différences observables entre les matériaux hybrides et la référence sont toutes dues à la présence de nanoparticules de silice comme en témoigne la Figure III-28 sur laquelle sont tracés les spectrogrammes de la référence, de 260_F1_7 et de nanoparticules de silice. Il est alors aisé de voir que le spectre de 260_F1_7 correspond à la combinaison de ceux de la référence et des nanoparticules. Après

irradiation en revanche, on observe une similarité beaucoup plus forte entre la référence et les matériaux hybrides : il n'existe plus de bande d'absorption exclusive de tel ou tel matériau, si ce n'est les bandes vers 2960 et 2904 cm^{-1} attribuées respectivement aux étirements asymétrique et symétrique des fonctions méthyle, le massif centré sur 2200 cm^{-1} attribué aux fonctions Si-H et la bande à 1260 cm^{-1} attribuée au mode de cisaillement des fonctions méthyle (Figure III-29). Ces bandes, qui existaient dans tous les matériaux à l'état initial, ne persistent que chez la référence. Ceci est dû au fait que la référence contient, en proportion, plus de PDMS que les matériaux hybrides : il en persiste une certaine quantité après vieillissement tandis que les matériaux hybrides ont vu leur surface presque entièrement modifiée en oxyde de silicium SiO_x .

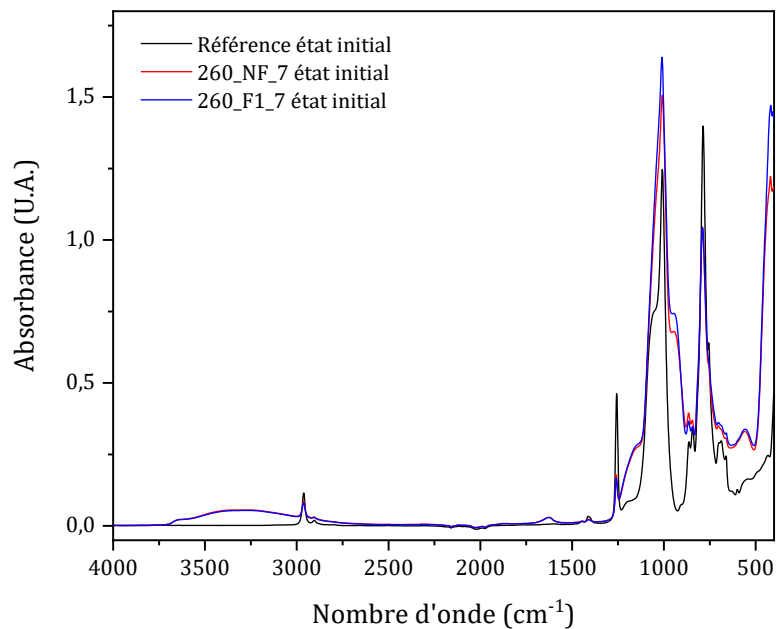


Figure III-27 : Spectres FTIR-ATR des échantillons avant irradiation.

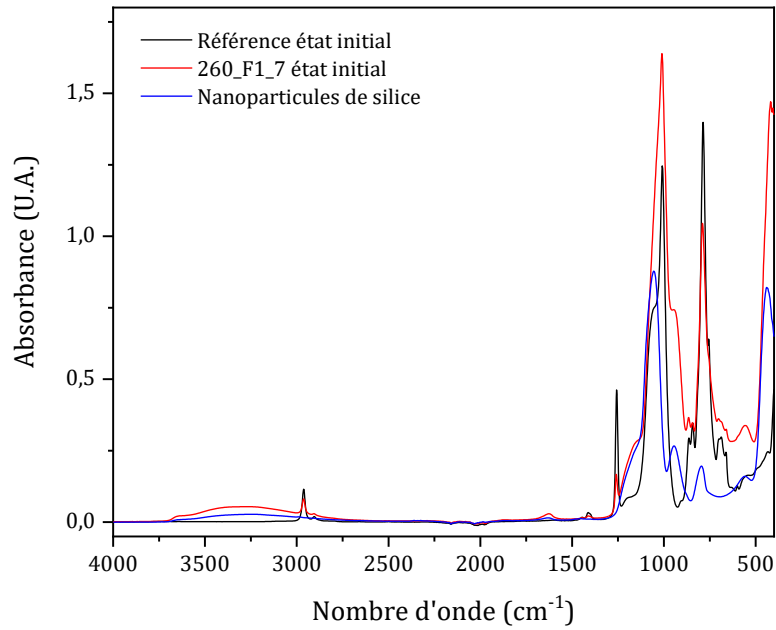


Figure III-28 : Spectres FTIR-ATR de la référence, de 260_F1_7 et des nanoparticules de silice pour comparaison.

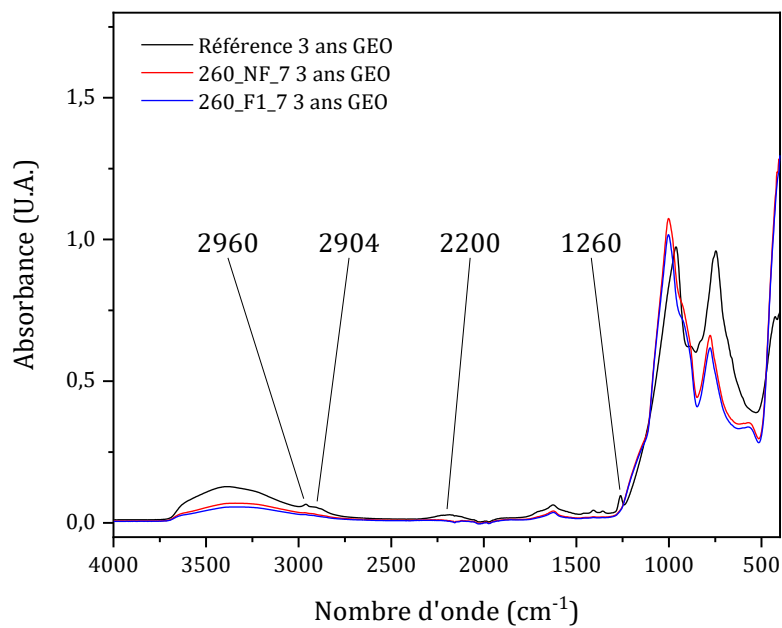


Figure III-29 : Spectres FTIR-ATR des échantillons après irradiation 3 ans GEO.

Ainsi, le matériau de référence subit des modifications de surface qui le rendent proche d'un oxyde silice SiO_x comme précédemment décrit dans ces travaux et dans la littérature [9], [10]. Ainsi, si les modifications apparaissent beaucoup plus marquées pour la référence que pour les matériaux hybrides, c'est parce que ces derniers contiennent déjà

des nanoparticules de silice dont la composition est proche de celle du PDMS modifié par les irradiations. On peut donc conclure sur le fait que la résistance accrue des matériaux hybrides est due à la présence des nanoparticules de silice qui limitent la quantité de matière à être dégradée et transformée en un oxyde silicium SiO_x proche de la silice.

5. Conclusion

Le chapitre précédent a permis de montrer qu'une surcouche de nanoparticules de silice assemblées de façon compacte à la surface d'une résine silicone et liées de façon covalente ou non à cette dernière permettait d'améliorer la résistance globale de ces matériaux face à des irradiations protons. Fort de ce constat, nous nous sommes efforcés dans ce chapitre de voir quel pouvait être l'impact de cette surcouche lorsque les matériaux étaient irradiés par d'autres types de rayonnements.

Dans un premier temps, il a été montré que cette surcouche ne permettait pas d'améliorer le vieillissement des résines soumises à des irradiations UV. Pis encore, elle semble avoir l'effet contraire puisqu'il a été observé que les matériaux hybrides résistaient moins bien que la référence vierge lorsqu'irradiés avec l'équivalent d'un an d'UV en GEO (1112 ehs). Cependant, cette moindre résistance ne s'est pas avérée problématique puisque bien qu'elle eût comme effet une augmentation un petit peu plus rapide de l'absorptivité solaire des matériaux, elle n'était même pas décelable lors d'analyses de spectroscopie infrarouge.

Dans un second temps, les mêmes matériaux ont été irradiés avec des électrons de 25 keV. Cette énergie a été volontairement choisie pour que les électrons déposent l'essentiel de leur dose dans la région couverte par la surcouche particulière. Cette fois-ci, il a été montré le double effet positif de la présence des nanoparticules. D'une part les matériaux les contenant ont moins fissuré (ce qui est un des objectifs de ces travaux de thèse), et d'autre part la magnitude des dégradations qu'ils ont subies était inférieure à celle de la référence.

Ces premiers travaux ont ouvert la voie vers une expérience beaucoup plus globale de simulation de l'environnement spatial géostationnaire nommée 3 ans GEO dans laquelle les matériaux ont subi des irradiations successives avec des UV, des électrons de 400 keV

et des protons de 240 et 45 keV. Il a tout d'abord été montré que les matériaux hybrides présentaient une forte réduction du nombre de fissures apparaissant à leur surface en comparaison avec la résine PDMS de référence. Des analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR ont montré que les dégradations subies par les matériaux étaient dépendantes de la dose absorbée, ce phénomène étant illustré par un effet de palier dans l'évolution des absorptivités solaires des matériaux. Enfin, des analyses de spectroscopie FTIR-ATR ont montré qu'à l'instar de la protection contre les protons, les modifications de la structure des matériaux étaient moins intenses pour les matériaux hybrides que pour la référence car ils contiennent déjà des éléments dont la structure est proche de celle des produits de dégradation, à savoir un oxyde de silicium SiO_x proche de la silice.

Ainsi, la solution de surcouche de nanoparticules assemblées de façon compacte à la surface des résines silicones permet de limiter l'étendue des dégradations subies par ces dernières en GEO. Il serait intéressant dans un futur proche d'étudier la résistance de ces matériaux face à l'oxygène atomique, car ces matériaux pourraient être utilisés sur des satellites évoluant sur d'autres orbites, telle qu'en LEO, où l'on sait que les flux d'ATOX sont importants et dégradent fortement les matériaux. Classiquement, l'ATOX oxyde fortement les silicones en silice, il est donc crédible d'imaginer que les matériaux hybrides présentés ici verraient leur résistance à ce type de particule améliorée.

6. Références

- [1] A. Sicard, D. Boscher, S. Bourdarie, D. Lazaro, D. Standarovski, et R. Ecoffet, « GREEN: the new Global Radiation Earth ENvironment model (beta version) », *Ann. Geophys.*, vol. 36, n° 4, p. 953-967, juill. 2018, doi: 10.5194/angeo-36-953-2018.
- [2] H. Jochem, « Dégradations de résines silicones en environnement spatial géostationnaire », Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012.
- [3] H. Jochem, V. Rejsek-Riba, E. Maerten, A. Baceiredo, et S. Remaury, « Degradation of Silicone Oils Exposed to Geostationary Environment Components: Ultraviolet Radiations and Electron Flux », in *Protection of Materials and Structures From the Space Environment*, vol. 32, J. Kleiman, M. Tagawa, et Y. Kimoto, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, p. 165-176.
- [4] A. D. Delman, M. Landy, et B. B. Simms, « Photodecomposition of polymethylsiloxane », *J. Polym. Sci. [A1]*, vol. 7, n° 12, p. 3375-3386, déc. 1969, doi: 10.1002/pol.1969.150071210.
- [5] F. Virlogeux, D. Bianchini, F. Delor-Jestin, M. Baba, et J. Lacoste, « Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber », *Polym. Int.*, vol. 53, n° 2, p. 163-168, févr. 2004, doi: 10.1002/pi.1329.

- [6] K. Stathi, P. A. Tarantili, et G. Polyzois, « The effect of accelerated ageing on performance properties of addition type silicone biomaterials », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 21, n° 5, p. 1403-1411, mai 2010, doi: 10.1007/s10856-010-3991-y.
- [7] A. Roggero, E. Dantras, T. Paulmier, C. Tonon, S. Dagrass, S. Lewandowski, D. Payand, « Inorganic fillers influence on the radiation-induced ageing of a space-used silicone elastomer », *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, p. 126-133, juin 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.010.
- [8] J. Marco, S. Remaury, et C. Tonon, « Eight years GEO ground testing of thermal control coatings », in *Proceedings of the 11th ISMSE*, Aix-en-Provence, sept. 2009, p. 9, [En ligne]. Disponible sur: http://esmat.esa.int/Materials_News/ISMSE09/pdf/3-Ground/S2-Marco.pdf.
- [9] R. Huszank, S. Z. Szilasi, et D. Szikra, « Ion-Energy Dependency in Proton Irradiation Induced Chemical Processes of Poly(dimethylsiloxane) », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 49, p. 25884-25889, déc. 2013, doi: 10.1021/jp406984d.
- [10] S. Z. Szilasi, J. Kokavecz, R. Huszank, et I. Rajta, « Compaction of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) due to proton beam irradiation », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 10, p. 4612-4615, mars 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.12.095.

Chapitre IV - PDMS autocicatrisants soumis à des irradiations proton

1.Introduction

Les chapitres précédents se sont efforcés de montrer quel pouvait être l'impact de la présence d'une couche de nanoparticules assemblées de façon compacte à la surface d'une résine de type PDMS soumise aux agressions de l'environnement géostationnaire. Cette solution a montré son efficacité dans le cas précis où la transparence initiale du PDMS a besoin d'être préservée et lorsque la résine est de géométrie plane. Cette disposition est particulièrement importante dans le cas de la protection de cellules solaires. Cependant, les résines silicones sont utilisées dans d'autres configurations sur un satellite, par exemple dans l'isolation de composants électroniques dont la géométrie peut être bien plus complexe. Une autre approche a donc été étudiée afin de proposer une solution destinée à ces applications : l'élaboration de résines PDMS aux propriétés autocicatrisantes.

Ce type de matériaux est connu depuis une petite vingtaine d'années comme cela est rappelé dans le chapitre bibliographique. Cependant, à notre connaissance, jamais les propriétés auto-cicatrisantes de matériaux n'ont été testées lorsque ceux-ci sont soumis à des rayonnements ionisants. De tels matériaux, capables de guérir eux-mêmes dans l'espace des dommages consécutifs des agressions de l'environnement spatial, permettraient le maintien opérationnel des satellites pendant de plus longues périodes pour un coût minimal. En effet, il reste à ce jour extrêmement difficile, voire impossible, de réparer un satellite en orbite, même si en février 2020 le groupe états-uniens Northrop Grumman *via* sa filiale SpaceLogistics a effectué le premier amarrage entre deux satellites commerciaux dont un ne disposait plus d'assez de carburant pour maintenir son orbite géostationnaire [1]. Cette prouesse technique permet certes de prolonger la mission du satellite mais nous sommes encore loin de permettre, par exemple, le remplacement de pièces défectueuses.

Les matériaux auto-cicatrisants quant à eux peuvent posséder la capacité intrinsèque de se remodeler suite à l'application d'un stimulus extérieur. L'idée présentée dans ce chapitre est qu'il doit être possible d'utiliser ce qui apparemment est une contrainte de l'environnement comme un stimulus permettant la réparation d'une partie des dégâts subis par les matériaux. On peut penser au cyclage thermique (les satellites sont soumis à de fortes variations de température) ou par exemple à des irradiations UV. Ce chapitre constitue ainsi un premier pas vers la conception de résines silicones aux propriétés auto-cicatrisantes utilisées dans un environnement radiatif complexe. Il permet de saisir quel peut être le cahier des charges auquel doivent répondre ces matériaux, de présenter les premières synthèses réalisées pour atteindre ce but, ainsi que les tests d'irradiation protons qui ont été accomplis en guise de première épreuve face à un environnement radiatif.

2.Cahier des charges et concept

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est donc de concevoir un matériau modèle qui pourrait utiliser un stimulus extérieur pour déclencher des réactions réversibles et ainsi tenter de limiter les dégradations provoquées dans un premier temps par un flux de protons. Dans le modèle qui est présenté ici, nous avons fait le choix d'utiliser les stimuli les plus simples qui soient : le stress mécanique et la température. Le matériau à synthétiser doit donc leur être sensible. De plus, il doit être en mesure de conserver tout ou partie de ses propriétés mécaniques d'origine que ce soit au repos ou lors du processus de guérison. Face à ces contraintes, il a été décidé d'utiliser un processus d'auto-guérison ayant déjà fait ses preuves dans de nombreux types de polymères : l'emploi de nœuds de réticulation réversibles thermiquement par réaction de Diels-Alder et rétro-Diels-Alder (DA, r-DA).

L'utilisation exclusive de ce type de réticulation pose néanmoins un problème de taille : lors de l'application du stimulus thermique ou mécanique, le matériau perd ses propriétés mécaniques et on assiste à une chute de la viscosité du polymère. Ceci est problématique puisque le matériau doit pouvoir au moins préserver sa géométrie pendant le processus de guérison. Pour répondre à cette difficulté, deux voies s'offrent à nous : soit la formation d'un polymère de type vitrimère, dont on a pu voir dans la partie bibliographique qu'il

était capable de maintenir sa forme lors de la guérison du fait du caractère associatif de la réaction mise en jeu dans le processus de guérison, soit la formation d'un réseau double. Ce réseau double consiste alors en la réticulation du polymère par deux processus différents : l'un est permanent, et permet de maintenir la géométrie du polymère, le second est réversible et permet la recouvrance d'une partie des propriétés mécaniques du polymère lors de la guérison. C'est ce deuxième type de matériau qui a été choisi. En effet, ces travaux ont été réalisés avec la société MAP coatings qui possède une véritable expertise dans la synthèse de PDMS réticulés de façon permanente et il a été décidé de mettre à profit ces connaissances dans la synthèse des matériaux. D'autre part, très rares sont les vitrimères capables de montrer leurs propriétés sans la présence de catalyseurs ou de molécules susceptibles de contaminer d'autres parties d'un satellite du fait de la pression extrêmement basse qui règne en orbite.

Ainsi les matériaux que nous avons synthétisés consistent en une résine silicone réticulée de deux façons. La première, covalente, est réalisée par l'emploi d'une réaction d'hydrosilylation entre des fonctions hydrogénosilane et vinyle, catalysée par un complexe au platine : le catalyseur de Karstedt. La seconde utilise la réaction réversible de DA, r-DA entre un diène (ici une fonction furane) et un diénophile, une fonction maléimide. Ces deux motifs ont été choisis car la littérature est riche d'exemples de matériaux auto-cicatrisants utilisant ces fonctions chimiques. Les polymères nécessaires à la fabrication d'une telle résine sont représentés schématiquement sur la Figure IV-1.

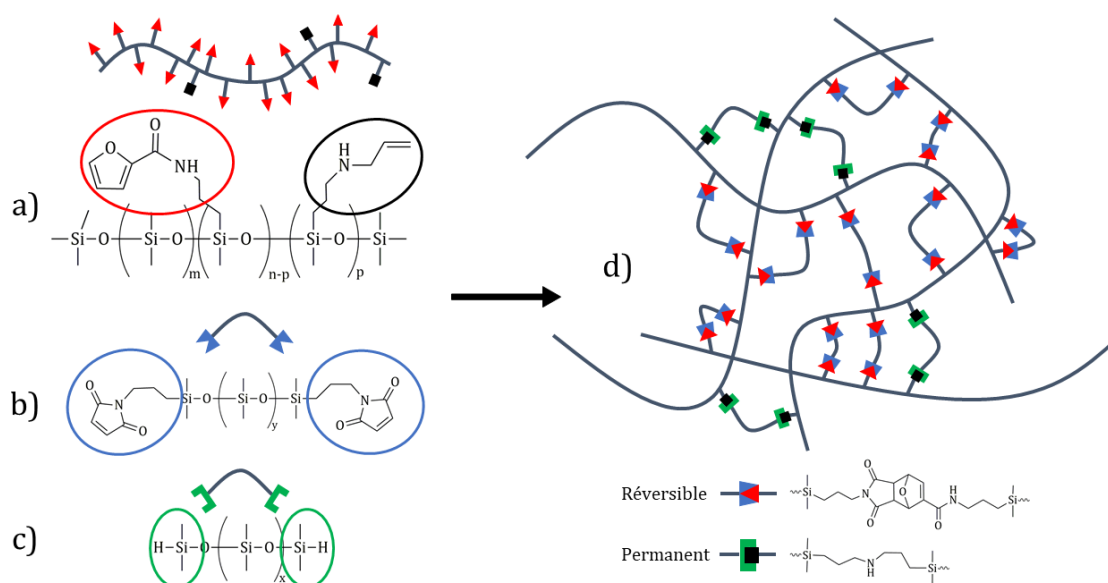


Figure IV-1 : Stratégie d'élaboration d'une résine silicone aux propriétés auto-cicatrisantes. a) "Base" contenant des fonctions allyle et furane, b) "Durcisseur réversible" terminé par des fonctions maléimide, c) "Durcisseur permanent" terminé par des fonctions hydrogénosilane, d) Matériau réticulé.

À gauche de cette figure sont représentés les trois polymères nécessaires à l'obtention du matériau final. Le premier, Figure IV-1a, est un polymère de masse molaire assez élevée ($\approx 50\,000\text{ g.mol}^{-1}$) contenant des fonctions vinyle (en noir) et furane (en rouge). Les premières permettent la formation du réseau permanent par réaction d'hydrosilylation tandis que les secondes sont utilisées dans la formation du réseau réversible. La Figure IV-1b représente un polymère terminé par des fonctions maléimide (en bleu) et qui entre dans la fabrication du réseau réversible. La Figure IV-1c montre un autre polymère terminé par des fonctions hydrogénosilane (en vert) qui permet quant à lui la formation du réseau permanent. Sur la Figure IV-1d est représenté un schéma du matériau final une fois réticulé.

Parmi les trois matériaux nécessaires à la fabrication de la résine, seul celui présenté sur la Figure IV-1c est disponible commercialement. Les autres doivent être synthétisés à partir de précurseurs commerciaux.

3. Synthèse des polymères nécessaires à la préparation des matériaux

3.1. Présentation des précurseurs commerciaux

3.1.1. Base

La synthèse de la base présentée Figure IV-1a a été réalisée à partir d'un polymère commercial fabriqué par la société Gelest Inc. nommé AMS-163. Il s'agit d'un PDMS de masse molaire environ égale à 50 000 g.mol⁻¹ contenant environ 6 à 7 mol% de fonctions aminopropyle pendantes. Ce polymère a la consistance d'un fluide visqueux très légèrement jaune. Selon les données fabricant, le polymère a la composition visible Schéma IV-1.

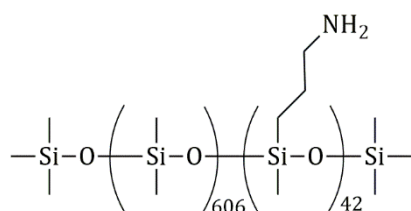


Schéma IV-1 : AMS-163.

Les fonctions amine pendantes se prêtent volontiers à des réactions de fonctionnalisation supplémentaires permettant l'apport de motifs vinyle et furane.

3.1.2. Durcisseur permanent

Le durcisseur permanent présenté Figure IV-1c est le seul polymère commercial utilisé tel quel. Il s'agit d'un polymère fabriqué par Gelest Inc. nommé DMS-H11 cette fois-ci terminé par des fonctions hydrogénosilane tel que présenté Schéma IV-2. Il s'agit d'un PDMS de masse molaire environ égale à 1000-1100 g.mol⁻¹ ayant la consistance d'un liquide transparent.

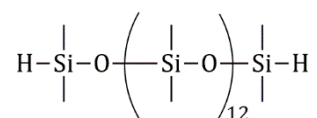


Schéma IV-2 : DMS-H11.

3.1.3. Durcisseur réversible

La synthèse du durcisseur réversible présenté Figure IV-1b a été réalisée à partir d'un polymère commercial fabriqué par la société Gelest Inc. nommé DMS-A12. Il s'agit d'un PDMS de masse molaire environ égale à 1000 g.mol^{-1} terminé par des fonctions aminopropyle (Schéma IV-3). Ce polymère se présente aussi sous la forme d'un liquide transparent.

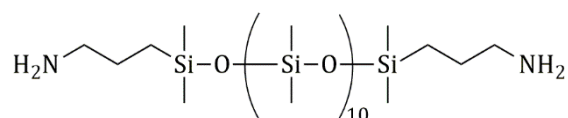


Schéma IV-3 : DMS-A12.

3.2. Synthèse des polymères

3.2.1. Synthèse et caractérisation spectroscopique par RMN du durcisseur réversible

La synthèse exposée dans cette partie permet la formation du composé présenté Figure IV-1b à partir du composé présenté Schéma IV-3. Cette synthèse est réalisée en s'inspirant du protocole décrit par Zhao *et al.* en 2016 [2]. Il s'agit de faire réagir un excès d'anhydride maléique sur les fonctions aminopropyle pendantes en solution dans l'acide acétique à $140 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant au moins 6 heures (Protocole 9, Chapitre V, § 8.2. et Schéma IV-4).

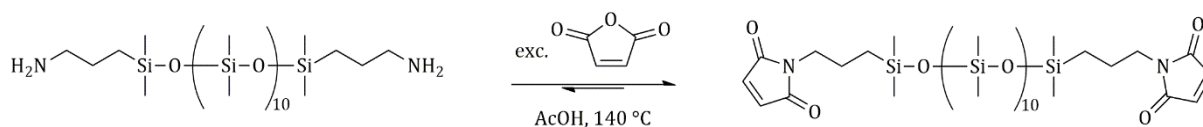


Schéma IV-4 : maléimidification du polymère AMS-A12.

Lors de la modification du polymère, on assiste d'abord à une ouverture de l'anhydride maléique par les amines primaires terminales. Ceci entraîne la formation d'acide amique (Schéma IV-5).

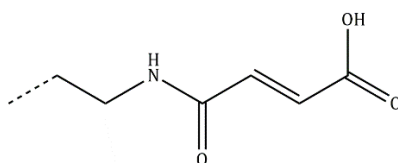


Schéma IV-5 : acide amique formé par ouverture d'un anhydride maléique par une amine primaire.

La formation de la fonction maléimide terminale implique la cyclisation de l'acide amique avec perte d'une molécule d'eau. C'est la conjonction de la catalyse acide et des hautes températures qui la permet.

Sur la Figure IV-2 sont empilés les spectres obtenus : a) du polymère commercial, b) de l'anhydride maléique et c) du polymère obtenu après lavage.

L'observation des spectres de RMN ^1H permet de s'assurer que la conversion des amines terminales en maléimides est complète. En effet, dans leur article, Zhao *et al.* ont synthétisé un PDMS contenant des fonctions acide amique. Un des protons de l'acide amique présente un pic aux alentours de 6,2 – 6,3 ppm qui n'est pas observé dans le cas présent. En effet, seul un singulet est observé à 6,6 ppm traduisant la symétrie du maléimide après recyclisation. Cependant, les intégrations des signaux des protons (Figure IV-3) du maléimide indiquent que seuls 80 % des amines ont été changées en maléimide. Le polymère synthétisé est alors conservé sous vide et à l'abri de la lumière avant utilisation.

Chapitre IV - PDMS autocicatrisants soumis à des irradiations proton

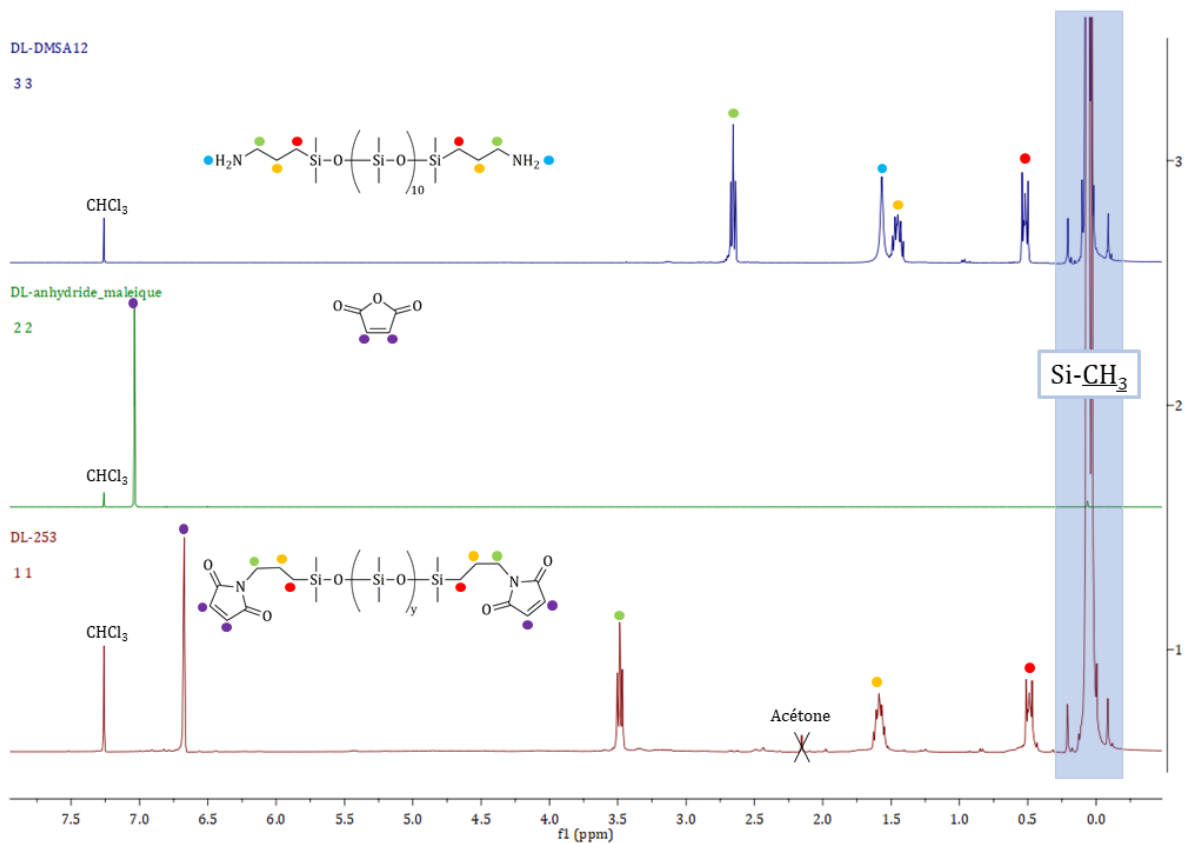


Figure IV-2 : Spectres de RMN ¹H du précurseur commercial DMS-A12 (en bleu), de l'anhydride maléique (en vert) et du polymère synthétisé (en rouge).

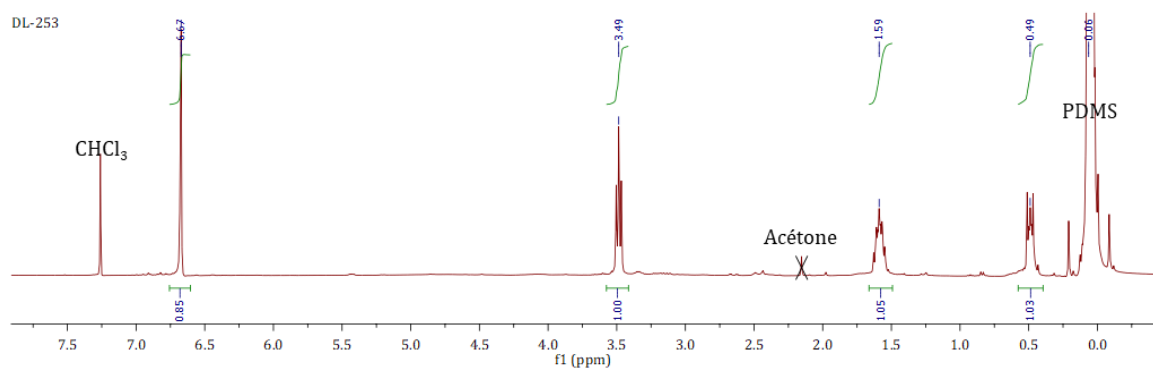


Figure IV-3 : Spectre de RMN ¹H du durcisseur réversible présentant les intégrations des signaux d'intérêt.

3.2.2. Synthèse et caractérisations spectroscopiques des bases

La synthèse exposée dans ce paragraphe permet la fabrication de la base présentée Figure IV-1 a) à partir du produit commercial visible Schéma IV-1.

Le polymère à synthétiser présente deux types de fonctions pendantes différentes : des fonctions allyle et des fonctions furane. C'est pourquoi deux étapes sont nécessaires pour sa synthèse. Plusieurs rapports différents de fonctions allyle et furane ont été réalisés de façon à obtenir des réseaux différents : lorsque le taux d'allyle est bas, le polymère est essentiellement réticulé de façon réversible tandis que lorsqu'il est plus haut, le polymère est davantage réticulé de façon permanente. Ce rapport du taux de réticulation permanente sur le taux de réticulation réversible est le paramètre qui a été varié dans cette étude.

Globalement, la synthèse de cette base, et ce quel que soit le rapport étudié, se réalise en deux étapes. Dans un premier temps les fonctions allyle sont incorporées à la base (Schéma IV-6) puis dans un second temps les fonctions furane sont rajoutées le long de la chaîne principale (Schéma IV-7).

3.2.2.1. Alkylation d'une partie des amines pendantes

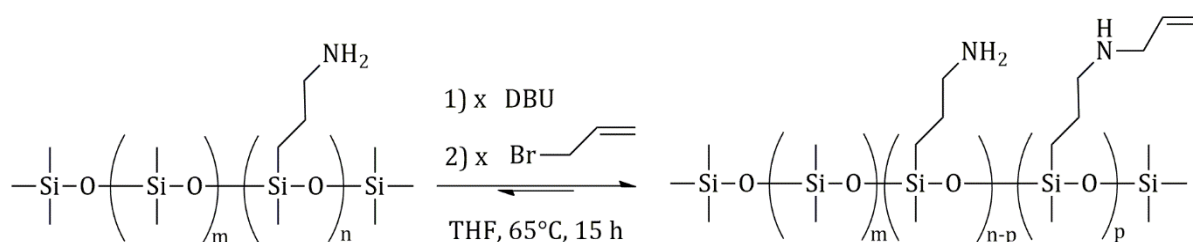


Schéma IV-6 : Réaction de N-allylation permettant l'introduction de fonctions allyle dans la base.

Cette réaction est réalisée selon le Protocole 7 (Chapitre V, § 8.1.1.).

Les quantités molaires de bromure d'allyle ont été introduites relativement à la quantité de motifs aminopropyle présents dans le précurseur commercial. La quantité de fonctions aminopropyle par gramme de précurseur est de l'ordre de $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$: cette valeur a été obtenue par recoupement des données du fabricant et d'un dosage par spectrométrie de RMN ^1H avec un étalon de toluène.

Ainsi, les quantités de bromure d'allyle introduites ont été variées comme suit : 10 %, 20 %, 30 %, 50 % et 75 % relativement à la quantité de fonctions aminopropyle, soit respectivement $8,6 \cdot 10^{-5}$, $1,72 \cdot 10^{-4}$, $2,58 \cdot 10^{-4}$, $4,3 \cdot 10^{-4}$ et $6,45 \cdot 10^{-4}$ moles par gramme de base présent dans le réacteur. Des analyses de spectroscopie par RMN du proton ont été réalisées afin de s'assurer de la bonne incorporation des motifs allyle. Une fois les polymères lavés, ces derniers ont été analysés par spectroscopie de RMN ^1H dans du chloroforme deutéré. Les résultats de ces analyses sont disponibles Figures IV-4 et IV-5.

Les motifs allyliques sont bel et bien observés dans chacun des polymères préparés, preuve de leur incorporation à la base (le polymère ayant été lavé). Des intégrations relatives à un des pics du PDMS commercial permettent de se faire une idée du taux de conversion de la réaction. Un choix arbitraire a été fait d'utiliser le massif à 2,65 ppm comme référence pour le calcul. Lorsque ce massif intègre pour 200 protons, il est possible de lire directement le pourcentage de fonctions amine changées en allyle par intégration du massif à 5,90 ppm qui correspond au signal du proton noté b' sur la Figure IV-4. On observe alors que la réaction n'est pas quantitative : les intégrations ne correspondent pas aux quantités relatives de produit introduites comme on peut le voir Tableau IV-1. Le tableau se lit comme suit : pour 1 mole de fonctions amine présentes dans un gramme du polymère précurseur, entre 0,1 et 0,75 moles de bromure d'allyle ont été introduites dans le milieu réactionnel et entre 0,05 et 0,325 moles ont été dosées par spectroscopie de RMN ^1H . Si la réaction était quantitative, les quantités dosées en RMN devraient être très proche des quantités introduites dans le milieu réactionnel. Or les quantités dosées sont en général 50 à 70 % plus faibles que prévues dans le cas de réactions quantitatives, d'où le calcul des taux de conversion de ces réactions.

On peut aussi observer un pic fin et bien défini à 1,43 ppm qui n'a pas été expliqué. On peut cependant observer que l'intensité de ce signal est proportionnelle à la quantité de bromure d'allyle introduite, laissant supposer la présence d'une réaction secondaire.

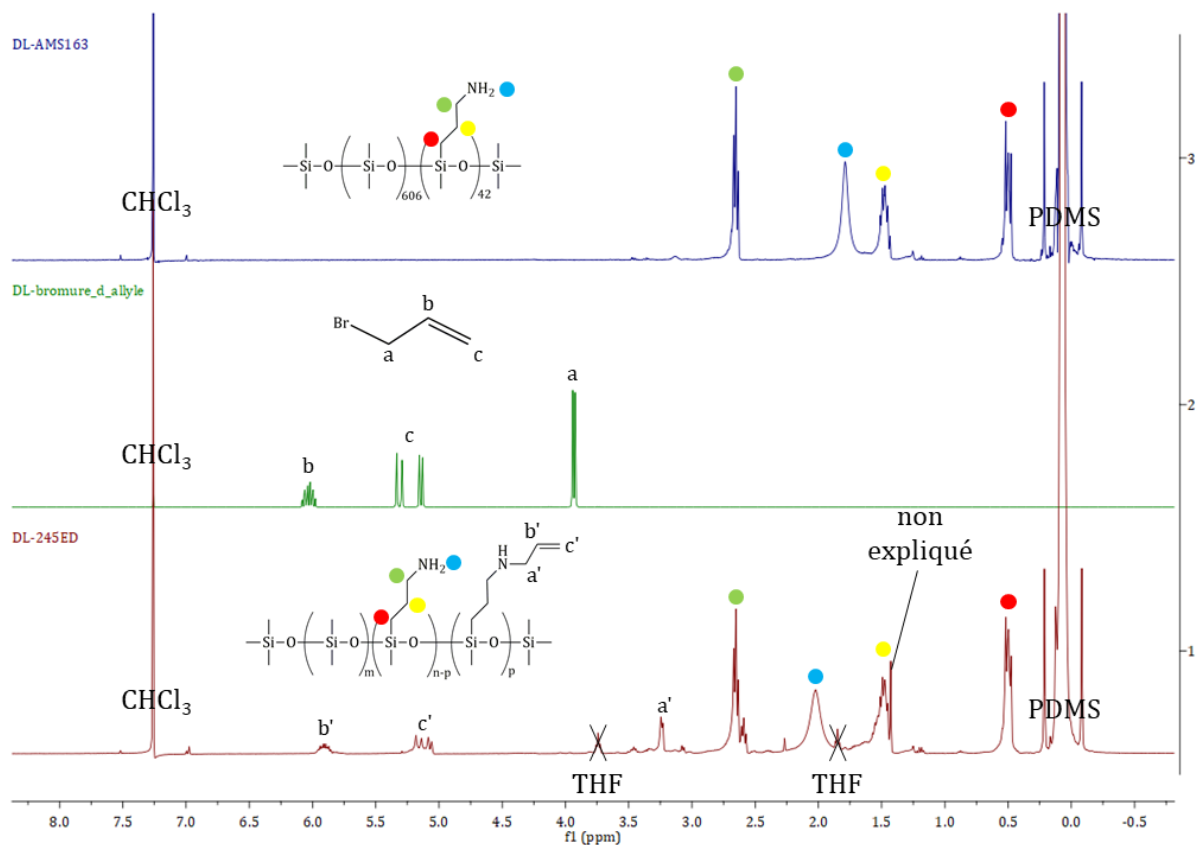


Figure IV-4 : Spectres de RMN ^1H du précurseur commercial AMS-163 (en bleu), du bromure d'allyle (en vert) et d'un des polymères synthétisés (en rouge).

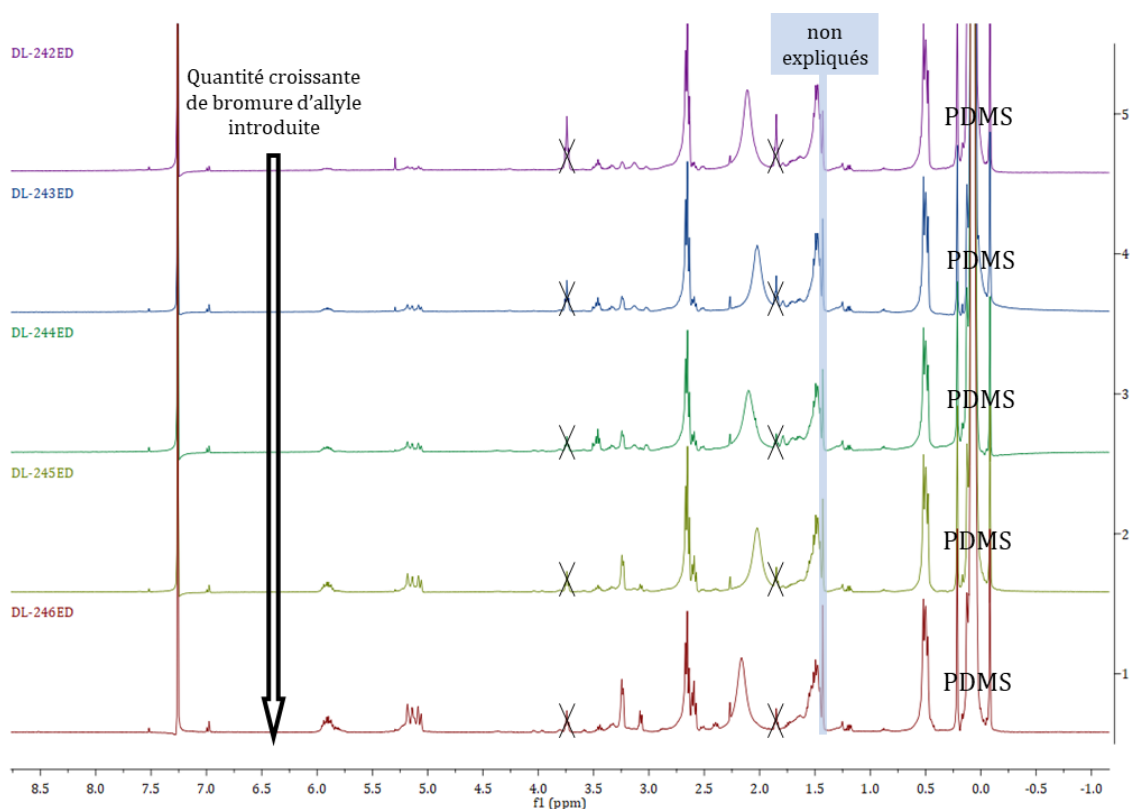


Figure IV-5 : Spectres RMN ^1H des polymères synthétisés avec la présence d'une quantité croissante de fonctions allyle pendantes.

Tableau IV-1 : Conversions de la réaction de N-allylation obtenues par intégration des signaux correspondant en spectroscopie de RMN ^1H .

Échantillon	Quantité relative introduite (%)	Quantité relative dosée par spectroscopie de RMN ^1H (%)	Taux de conversion (%)
1 (DL-242)	10	5	50
2 (DL-243)	20	8	40
3 (DL-244)	30	11	38
4 (DL-245)	50	16	32
5 (DL-246)	75	32,5	43

3.2.2.2. Introduction des motifs furane dans la base

Une fois cette première étape achevée, les motifs furane ont été introduits par réaction de chlorure de 2-furoyle sur les amines pendantes restantes (Schéma IV-7).

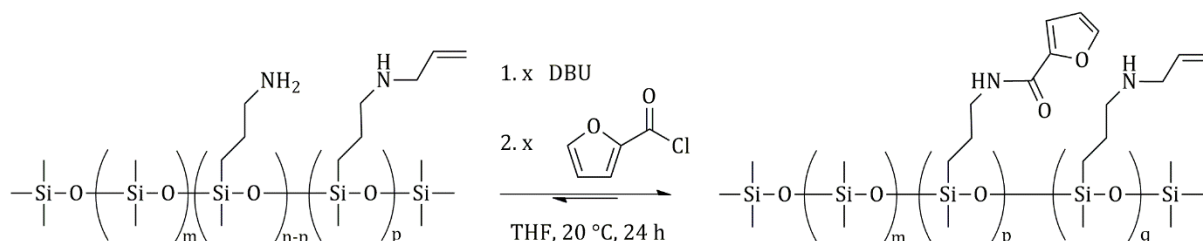


Schéma IV-7 : Amidification du polymère intermédiaire par réaction d'un chlorure d'acyle sur une amine primaire. Cette réaction permet l'introduction de motifs furane pendants le long de la chaîne principale.

L'introduction des motifs furane dans la base a été réalisée selon le Protocole 8 (Chapitre V, § 8.1.2.). Il a été décidé de tenter de saturer les fonctions amine pendantes le long de la base car les fonctions amine primaire sont connues pour être des poisons du catalyseur de Karstedt utilisé pour la formation des nœuds de réticulation permanents de la résine. Ainsi le DBU a été introduit dans le mélange en léger excès (1,1 équivalent) tandis que le chlorure de 2-furoyle l'a été dans les proportions stœchiométriques, soit à $8,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$.

Attention : bien que non représentées sur le Schéma IV-7, d'autres réactions peuvent avoir lieu : les amines secondaires formées dans cette étape ainsi que dans l'étape précédente sont elles aussi réactives, et rien n'indique *a priori* qu'elles n'attaqueront pas le chlorure de 2-furoyle nouvellement introduit. À noter qu'un polymère ne contenant que des fonctions furane a été synthétisé pour servir de référence.

Une fois les polymères lavés, ces derniers ont été analysés par spectroscopie de RMN ¹H dans le chloroforme deutéré. Les résultats de ces analyses sont montrés Figures IV-6 et IV-7. On peut observer tout d'abord le maintien des signaux correspondant aux fonctions allyle précédemment ajoutées, signe que l'introduction des motifs furane n'a pas entraîné leur modification. La bonne introduction des motifs furane est démontrée par la présence

des pics à 6,47, 7,09 et 7,40 ppm. Leur intégration permet leur dosage relatif par rapport au nombre de fonctions amine comme précédemment réalisé pour les fonctions allyle.

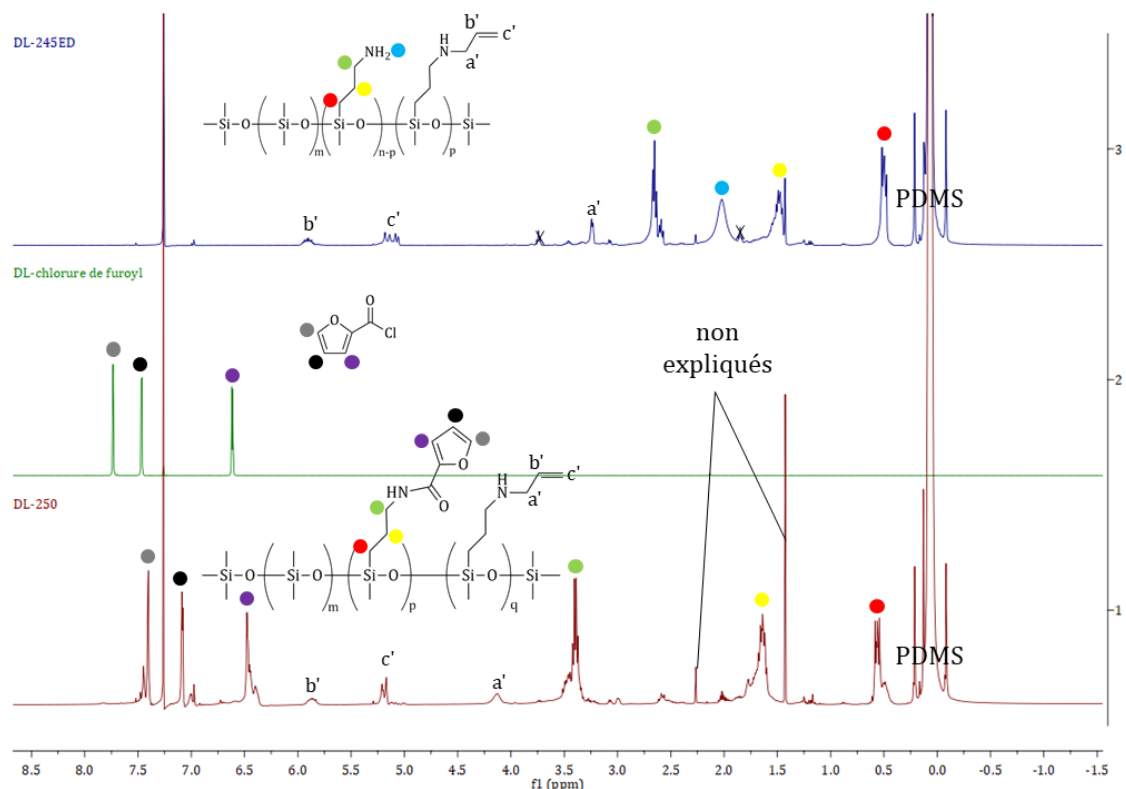


Figure IV-6 : Spectres de RMN 1H du polymère contenant une fraction de ses amines pendantes changées en allyle (en bleu), du chlorure de furoyle (en vert) et d'une des bases synthétisées (en rouge).

On peut observer la formation de petits massifs aux pieds des pics correspondant aux fonctions furane (à 6,47, 7,09 et 7,40 ppm) et de ceux des CH₂ en alpha, beta et gamma des fonctions amine (à 0,56, 1,65 et 3,40 ppm). Ces massifs sont issus des réactions entre des amines secondaires et du chlorure de 2-furoyle. Ainsi il existe au moins 6 motifs pendants différents dans les bases synthétisées :

- 1) des amines primaires qui n'ont pas réagit
- 2) des motifs allyle liés à des amines secondaires
- 3) des motifs furane liés à des amines secondaires
- 4) des motifs allyle liés à des amines tertiaires

- 5) des motifs furane liés à des amines tertiaires
- 6) des motifs allyle et furane liés ensemble à des amines tertiaires

La trop faible proportion des motifs 4 à 6 ne permet pas de les caractériser de manière satisfaisante par spectroscopie de RMN. Le polymère synthétisé ne contenant que des fonctions furane (sans allyle) ne présente quant à lui pas ces petits massifs, ce qui conforte l'idée de la présence de motifs double allyle + furane sur la même amine tertiaire (Figure IV-8)

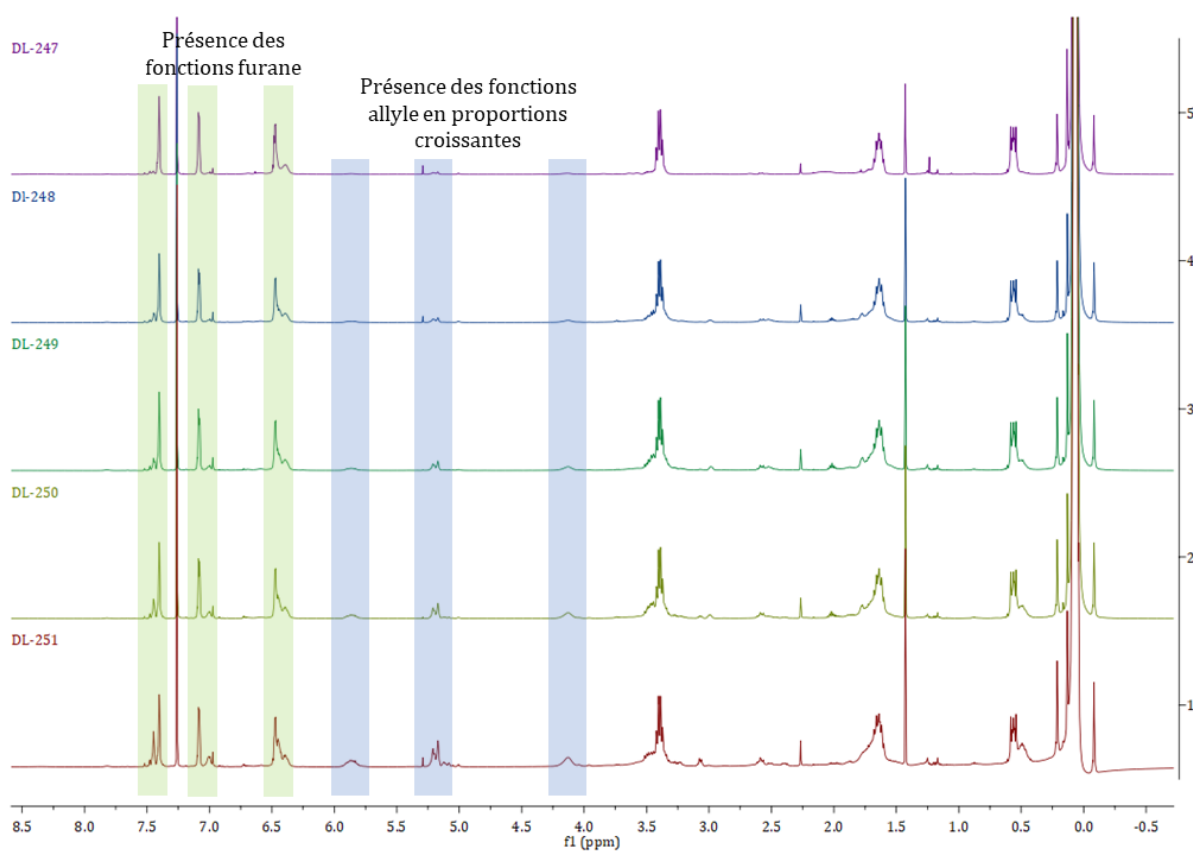


Figure IV-7 : Spectres RMN ¹H des bases synthétisées avec la présence d'une quantité croissante de fonctions allyle pendantes et une quantité stable de fonctions furane pendantes.

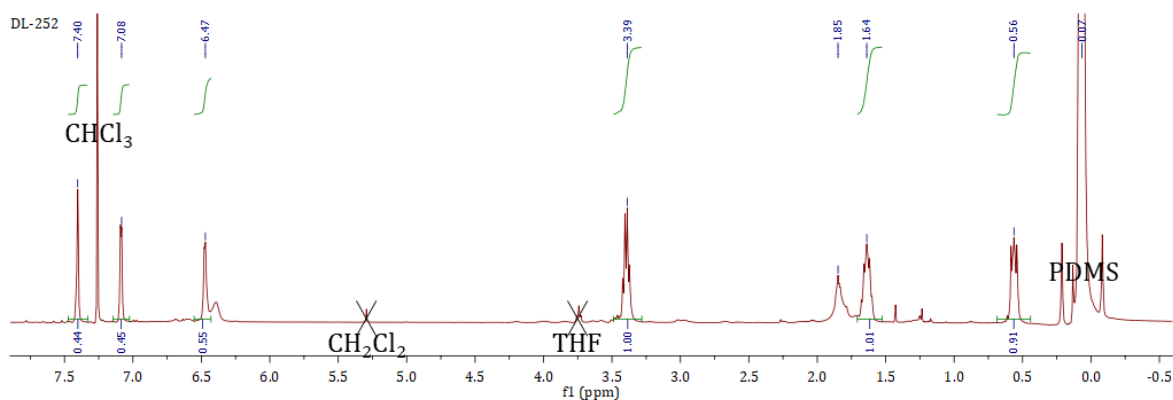


Figure IV-8 : Spectre de RMN ^1H de la base DL-252 ne contenant pas de fonctions allyle.

On observe alors que la réaction n'est pas là non plus quantitative : environ 70 à 90 % du chlorure de 2-furoyle introduit dans le réacteur a effectivement été incorporé à la base.

Les intégrations des fonctions furane et allyle permettent de considérer un rapport du nombre de fonctions allyle sur le nombre fonctions vinyle. Ce rapport permet de calculer la quantité de nœuds de réticulation permanents par rapport au nombre de nœuds de réticulation réversible. C'est ce rapport qui a été varié dans cette étude, comme indiqué dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Récapitulatif des compositions des différentes bases synthétisées en fonctions allyle et furane par rapport au nombre d'amines primaires initialement présentes dans le précurseur commercial et taux de réticulation permanent en cas de réticulation complète de la résine.

Échantillon	Amines primaires initialement présentes converties en allyle (%)	Amines primaires initialement présentes converties en furane (%)	Taux de réticulation permanent potentiel (%)
DL-247	5	92	5,5
DL-248	8	71	11,5
DL-249	11	68	17
DL-250	16	70	23
DL-251	32,5	78	42
DL-252	0	97	0

4. Analyses et caractérisation pré-irradiation

Des suites des travaux présentés dans la partie 3 de ce chapitre, tous les précurseurs nécessaires à la synthèse de résines silicones sont obtenus. D'une part les bases ont été synthétisées et caractérisées, permettant de connaître les proportions relatives de fonctions furane et allyle pendantes ainsi que leurs concentrations en moles par gramme. D'autre part on dispose de deux durcisseurs : l'un est disponible commercialement et permet la réticulation permanente du réseau, l'autre a été synthétisé et permet la réticulation réversible du réseau.

La suite de ce paragraphe concerne l'élaboration des matériaux finaux, c'est-à-dire le mélange en proportion stœchiométrique des différents éléments constitutifs des résines silicones ainsi que leur réticulation. Les trois polymères obtenus précédemment (la base et les deux durcisseurs) doivent être mélangés dans les proportions stœchiométriques afin d'obtenir un matériau réticulé. Le Tableau IV-3 rassemble les informations concernant les concentrations en fonctions réactives relatives des bases synthétisées et

des deux durcisseurs. Ces valeurs ont été obtenues par intégration des signaux de spectroscopie de RMN ^1H discutés précédemment.

Tableau IV-3 : Concentration des différentes fonctions d'intérêt pour chaque polymère nécessaire à la préparation des matériaux étudiés.

Échantillon	[allyle] (mol.g ⁻¹)	[furane] (mol.g ⁻¹)	[hydrogénosilane] (mol.g ⁻¹)	[maléimide] (mol.g ⁻¹)
DL-247	4,22.10 ⁻⁵	7,41.10 ⁻⁴	N/A	N/A
DL-248	6,65.10 ⁻⁵	5,80.10 ⁻⁴	N/A	N/A
DL-249	9,32.10 ⁻⁵	5,56.10 ⁻⁴	N/A	N/A
DL-250	1,29.10 ⁻⁴	5,71.10 ⁻⁴	N/A	N/A
DL-251	2,62.10 ⁻⁴	6,29.10 ⁻⁴	N/A	N/A
DL-252	0	8,34.10 ⁻⁴	N/A	N/A
Durcisseur réversible	N/A	N/A	N/A	1,46.10 ⁻³
Durcisseur permanent	N/A	N/A	1,96.10 ⁻³	N/A

Afin de synthétiser les matériaux, une certaine masse de base a été prélevée et déposée dans un pilulier. Les deux durcisseurs ont alors été rajoutés en proportions stœchiométriques par pesée. La réticulation permanente par réaction d'hydrosilylation nécessitant la présence de catalyseur de Karstedt, ce dernier a été rajouté au dernier moment dans le pilulier. Du fait de la présence d'amines primaires résiduelles dans la base et dans le durcisseur réversible, le catalyseur de Karstedt a été ajouté en excès par rapport à ce qui peut être recommandé dans la littérature car les fonctions amine sont connues pour être de potentiels poison du catalyseur.

Le mélange des différents composants de la pré-résine a été réalisé à la main en tentant d'homogénéiser au maximum le contenu du pilulier (Protocole 10, Chapitre V, § 8.3.). Le nom de la base utilisée a été gardé pour nommer les résines réticulées. Après avoir passé

48 h dans une étuve à 70 °C, les échantillons sont réticulés et facilement décollables de leurs moules.

Des clichés des échantillons posés sur leur porte-échantillon avant irradiation proton sont visibles sur la Figure IV-9. Ces échantillons présentent tous des couleurs assez intenses allant du jaune à l'orangé. Du fait de leur épaisseur micrométrique et de leur couleur, ces échantillons ne se prêtent pas à une étude spectrophotométrique en transmission directe comme cela a été fait dans les chapitres précédents. C'est pourquoi cette analyse a été réalisée en trois temps : d'abord une analyse en transmission diffuse à l'aide d'un module de sphère intégrante, puis en réflexion diffuse, toujours à l'aide de ce même module. Enfin, une étude par spectroscopie FTIR-ATR a été réalisée.

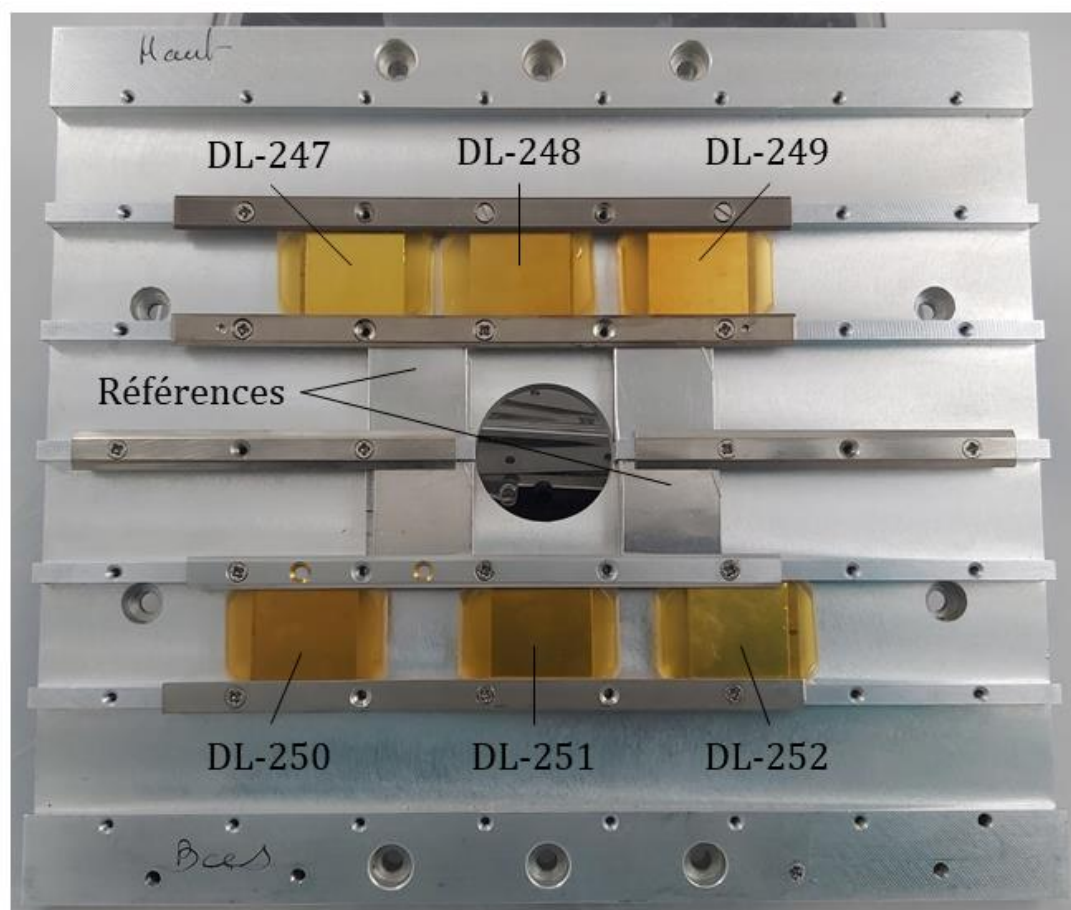


Figure IV-9 : Échantillons disposés sur leur porte-échantillon avant irradiation proton.

4.1. Analyses spectroscopiques

4.1.1. UV-Vis-PIR

Les résultats de ces analyses à l'état initial est donné Figure IV-10. Ce mode d'analyse permet le calcul des propriétés thermo-optiques des matériaux au sens de la norme ECSS-Q-ST-70-06C puisqu'aucune approximation n'est nécessaire ; ce n'est donc pas la transmittance simple mais la somme de la transmittance et de la réflectance des matériaux que l'on peut observer sur cette figure. Les matériaux synthétisés préservent une transparence dans le proche infrarouge similaire à ce qui pouvait être observé dans les résines transparentes de référence. Cependant, une bande d'absorption intense dans le visible est observée pour tous les échantillons, ainsi qu'une coupure UV très prononcée. En effet la somme de la transmittance et de la réflectance des matériaux chute fortement dans l'intervalle 250-600 nm. Ceci est en accord avec le fait que les matériaux apparaissent jaune-orangé, synonyme d'absorption dans le bleu.

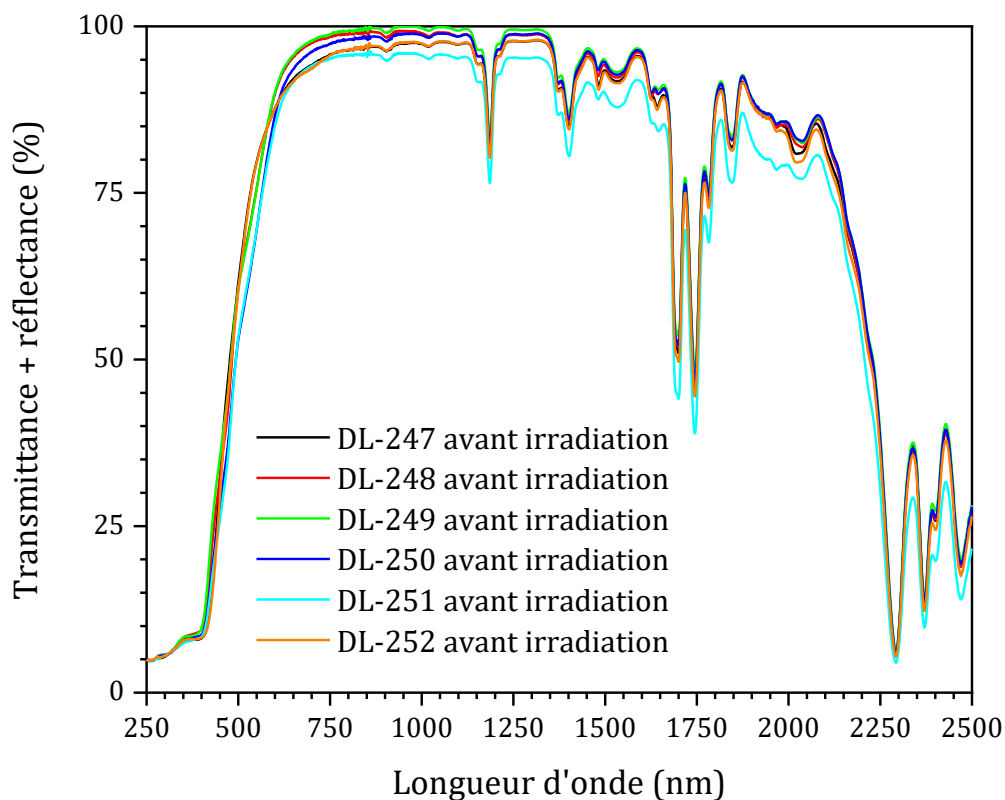


Figure IV-10 : Spectres UV-Vis-PIR des échantillons avant irradiation proton.

4.1.2. FTIR-ATR

Des analyses de spectroscopie FTIR-ATR ont été réalisées sur tous les précurseurs ainsi que sur les échantillons réticulés avant leur vieillissement accéléré. Ces spectres sont visibles sur les Figures IV-11 à IV-13.

On peut observer sur la Figure IV-11 les spectres FTIR-ATR des deux durcisseurs qui ont été utilisés pour la synthèse des résines. Le durcisseur permanent étant un PDMS terminé par des fonctions hydrogénosilane, la signature spectrale classique d'un PDMS est observée à laquelle s'ajoute deux bandes d'absorption à 2125 et 908 cm^{-1} attribuées à des modes de vibration de la liaison Si-H. Concernant le durcisseur réversible, celui-ci est aussi un PDMS, mais terminé cette fois-ci par des fonctions maléimide. On peut observer une bande assez intense à 1709 cm^{-1} attribué aux carbonyles de la fonction maléimide. À ceci s'ajoutent trois bandes d'absorption situées respectivement à 1365, 1407 et 1442 cm^{-1} . Les deux dernières correspondent respectivement au mode de cisaillement des fonctions méthylène ($\delta(\text{CH}_2)$) et des liaisons C-H du maléimide ($\delta(\text{CH})$). Bien que n'ayant pas été formellement identifiée, la bande à 1365 cm^{-1} a été considérée comme provenant des motifs maléimide puisqu'elle n'a été retrouvée dans aucun autre échantillon de PDMS.

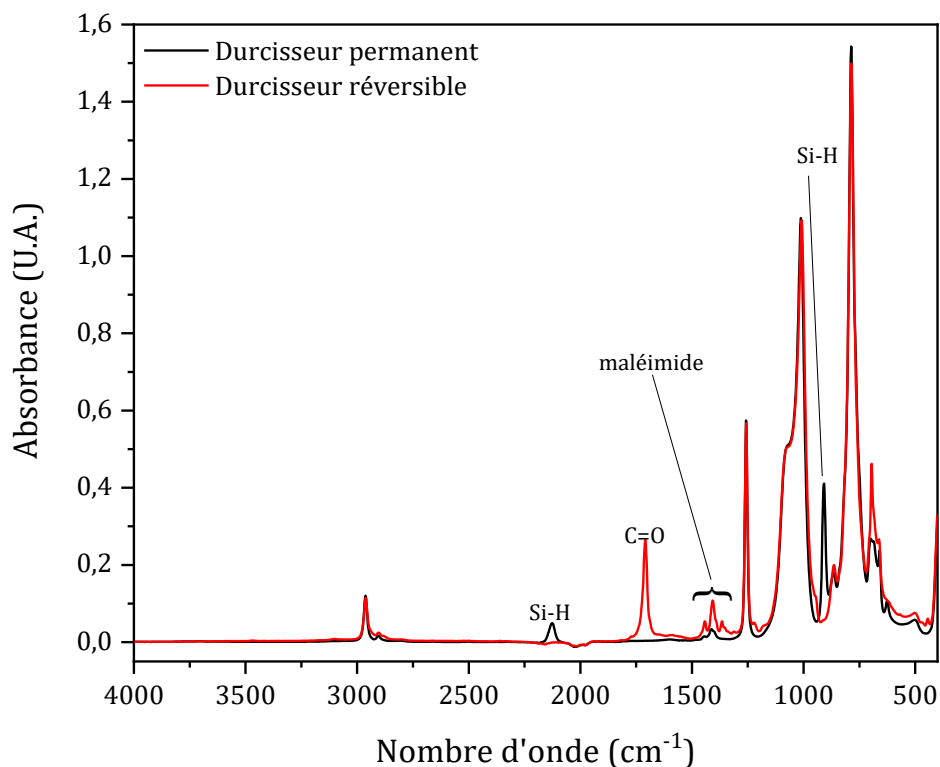


Figure IV-11 : Spectres FTIR-ATR des deux durcisseurs utilisés dans l'élaboration des résines.

Les 6 bases synthétisées ont aussi été analysées par spectroscopie FTIR-ATR avant d'être réticulées. Leurs spectres sont visibles Figure IV-12. La similarité entre tous ces spectres est très forte puisque seules les proportions de leurs divers constituants varient. La quantité de fonctions furane dans les bases étant du même ordre pour les six, c'est sur la proportion de fonctions allyle monosubstituées que la différence entre les bases peut s'observer le plus facilement. La bande d'absorption correspondant à l'étirement des liaisons C=C de la fonction allyle est visible vers 1627 cm⁻¹. L'intensité de cette bande est en accord avec la proportion relative de fonctions allyle pendants le long du polymère. La présence des fonctions furane est cependant démontrée par les bandes d'absorption suivantes : à 3304 cm⁻¹ (ν (N-H)), à 3120 cm⁻¹ (ν (C-H)), 1650 cm⁻¹ (ν_{as} (C=O)) et à 1528 cm⁻¹ attribué cette fois au mode de cisaillement des amines secondaires (δ (NH)). Les autres bandes intenses observées sont caractéristiques du PDMS, comme cela a été vu dans les deux chapitres précédents.

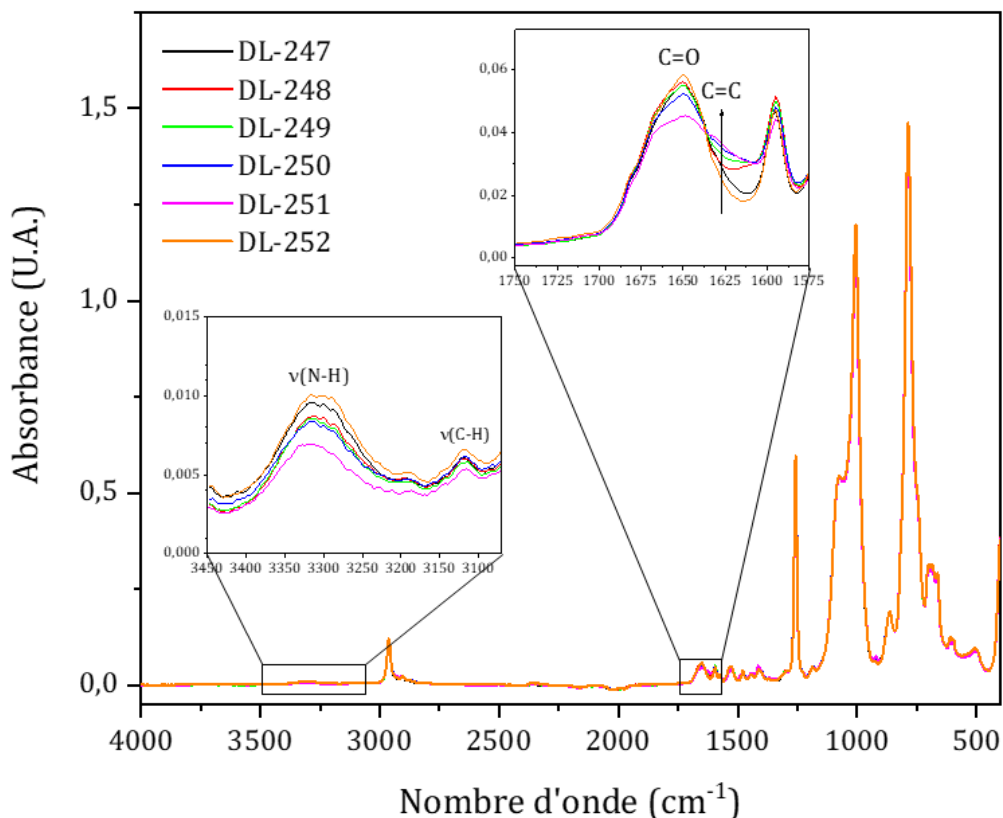


Figure IV-12 : Spectres FTIR-ATR des 6 bases utilisées lors de l'élaboration des matériaux et agrandissement des zones d'intérêt.

Les matériaux réticulés ont été soumis aux mêmes analyses et sont visibles sur la Figure IV-13. La première chose que l'on remarque est la quasi-disparition des bandes d'absorption à 2125 ou 908 cm^{-1} quel que soit l'échantillon. Ceci indique que la réticulation permanente est presque complète et qu'il ne subsiste presque plus de fonctions hydrogénosilane dans les résines réticulées. En revanche, bien qu'il n'y ait plus de trace des fonctions furane du durcisseur réversible, il reste des bandes caractéristiques des maléimides dans les matériaux réticulés. Ceci indique très certainement que les fonctions furane ont été introduites en très léger défauts dans les formulations.

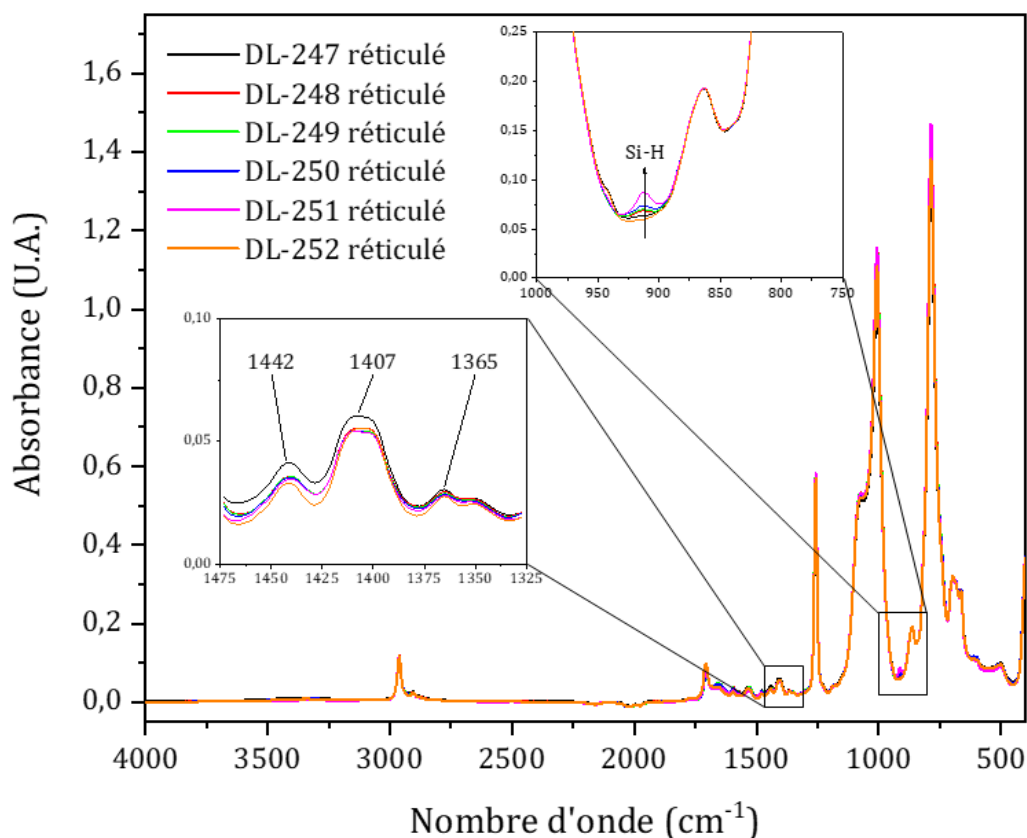


Figure IV-13 : Spectres FTIR-ATR des résines avant irradiation proton et agrandissement des zones d'intérêt

Afin d'avoir une idée du taux de réticulation des matériaux préparés, des tests de gonflements ont été réalisés selon le Protocole 11 (Chapitre V, § 8.4.).

4.2. Tests de gonflements

Des tests de gonflements ont été réalisés et leurs résultats sont compilés dans le Tableau IV-4. Par rapport au matériau référence MAPSIL® QS11223, les échantillons qui ont été préparés ont des taux de réticulation beaucoup plus faibles, en témoignent les rapports de gonflements beaucoup plus élevés (de l'ordre de 3 à 4 fois plus élevés). Ceci est dû au faible nombre de fonctions chimiques par molécule de base autorisant la réticulation. Ainsi les réseaux formés sont beaucoup plus lâches et peuvent être gonflés avec beaucoup plus de solvant. Il faut noter que lors de ces tests, tous les matériaux sont restés cohésifs :

aucun n'a été solvatoé entièrement dans le THF, démontrant au passage qu'une réticulation a bel et bien eu lieu en son sein.

Tableau IV-4 : Calcul des rapports de gonflement et des fractions insolubles des matériaux synthétisés.

Échantillon	Masse initiale (mg)	Masse gonflé (mg)	Masse séché (mg)	Rapport de gonflement	Fraction insoluble
Référence_1	112,2	272	109,5	1,42	0,98
Référence_2	92,8	230	90,4	1,48	0,97
Référence_3	102,6	251	100,8	1,45	0,98
247_1	62,3	333	50	4,35	0,80
247_2	89,3	478	68,8	4,35	0,77
247_3	81,9	456	68,3	4,57	0,83
248_1	101,8	616	85,1	5,05	0,84
248_2	113,6	707	97,2	5,22	0,86
248_3	101,6	621	85,9	5,11	0,85
249_1	103,8	712	86,6	5,86	0,83
249_2	103,2	701	84,7	5,79	0,82
249_3	85,4	588	70,4	5,89	0,82
250_1	97,6	658	80	5,74	0,82
250_2	105,5	712	86,2	5,75	0,82
250_3	98,9	666	81,2	5,73	0,82
251_1	91,4	608	71,3	5,65	0,78
251_2	108,9	724	85,7	5,65	0,79
251_3	80,1	519	61,8	5,48	0,77
252_1	91,6	463	76,6	4,05	0,84
252_2	101,8	507	85	3,98	0,84
252_3	94,8	478	80,3	4,04	0,85

L'autre paramètre à étudier dans ce tableau est la fraction insoluble de polymère, qui traduit l'efficacité de la réaction de réticulation. Alors que le polymère référence est presque entièrement réticulé (avec des fractions insolubles très proches de 1), ce n'est pas le cas des polymères préparés ici puisque la plupart ont des fractions insolubles de

l'ordre de 0,78 à 0,86. Deux aspects permettent de justifier ces taux *a priori* bas de fractions insolubles : d'une part les durcisseurs réversibles ne disposent pas tous de deux fonctions maléimide en bouts de chaîne (voir les intégrations du paragraphe 3.2.1) ; d'autre part, il est probable que les temps de passage à l'étuve pour la réticulation des matériaux a été insuffisant. Ceci explique pourquoi les matériaux tout juste réticulés présentaient un aspect collant qui a en grande partie disparu à mesure que les échantillons ont mûri à température ambiante. Ainsi nous disposons d'un premier retour sur le protocole utilisé lors de la réticulation : les échantillons doivent réticuler pendant une durée plus importante.

4.3. Reformation du réseau après rupture mécanique

Dans le but de montrer la réversibilité des nœuds de réticulation contenus dans les matériaux, ces derniers ont été découpés en une multitude de petits morceaux tel que l'on peut le voir sur la Figure IV-14. Ces derniers ont été recompressés dans des moules en PTFE cylindriques. A l'aide d'une presse chauffante, ils ont été soumis à une pression de 40 bar à 130 °C pendant une heure. Cette étape doit permettre la rupture des adduits de Diels-Alder. Les moules et leurs contenus ont ensuite été placés dans une étuve à 70 °C pendant 24 h pour permettre la reformation des adduits (Protocole 12, Chapitre V, § 8.5.). Comme on peut le voir sur la Figure IV-14, les matériaux ont été au moins partiellement reformés, preuve de la réversibilité de la réticulation.

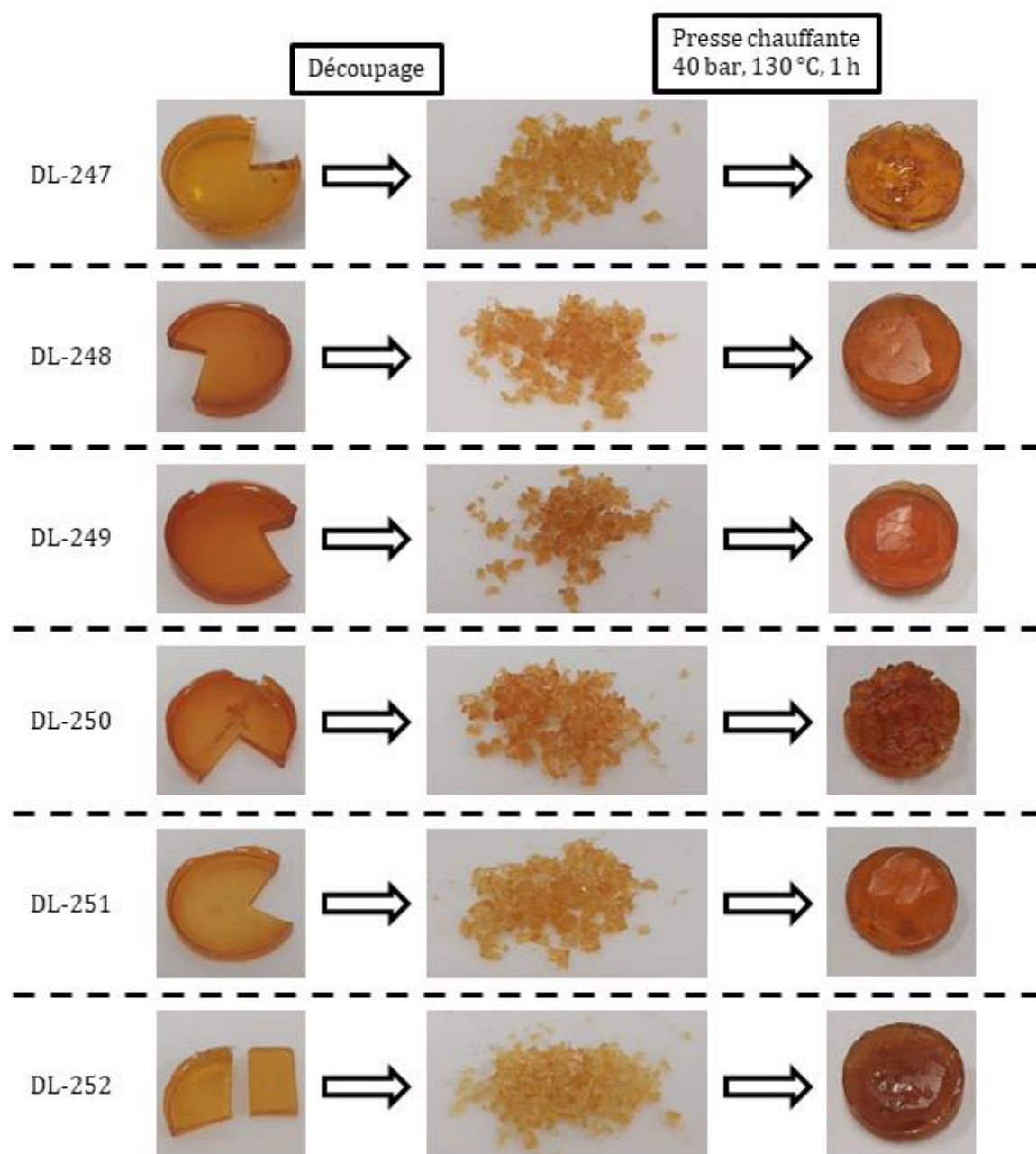


Figure IV-14 : Démonstration du potentiel auto-cicatrisant des résines synthétisées. La première étape correspond au découpage des échantillons, la seconde à leur remoulage sous presse chauffante.

Des analyses mécaniques de type analyse mécanique différentielle ou essais de traction doivent être réalisés dans une prochaine étude afin de connaître le taux de recouvrement exact des propriétés mécaniques des matériaux

5. Caractérisation post-irradiation

Contrairement à ce qui a été fait jusque-là, les matériaux ont été irradiés avec des protons de plus faible énergie. Des difficultés de stabilisation du faisceau issu de l'accélérateur de Van de Graaff dues à un défaut d'alimentation au moment prévu de l'irradiation n'ont pas pu être surmontées. Cependant, il a été possible d'utiliser une alimentation externe permettant d'irradier les matériaux avec des protons mais d'énergie inférieure (à savoir 90 keV). Ces protons de moindre énergie ne pénètrent pas la matière aussi profondément que précédemment. Une simulation numérique réalisée à l'ONERA prédit alors à ces protons une profondeur de pénétration d'environ 900 nm. Le temps d'irradiation et le courant du faisceau ont été ajusté de telle manière que la dose reçue par les matériaux sur les 900 premiers nanomètres de la matière soit équivalente à ce qui a été fait jusque-là.

Des clichés des échantillons ont été pris à leur sortie de la chambre d'irradiation et sont visibles Figure IV-15. Comme on peut le voir sur ces clichés, les échantillons ont très peu fissuré, voire pas du tout dans le cas des échantillons contenant très peu ou pas de réticulation permanente (à savoir DL-247 et DL-252). Ce résultat est très encourageant pour la suite puisque l'objectif principal de ce chapitre est la réduction du taux de fissuration des résines, leur jaunissement étant déjà acté à l'état initial.

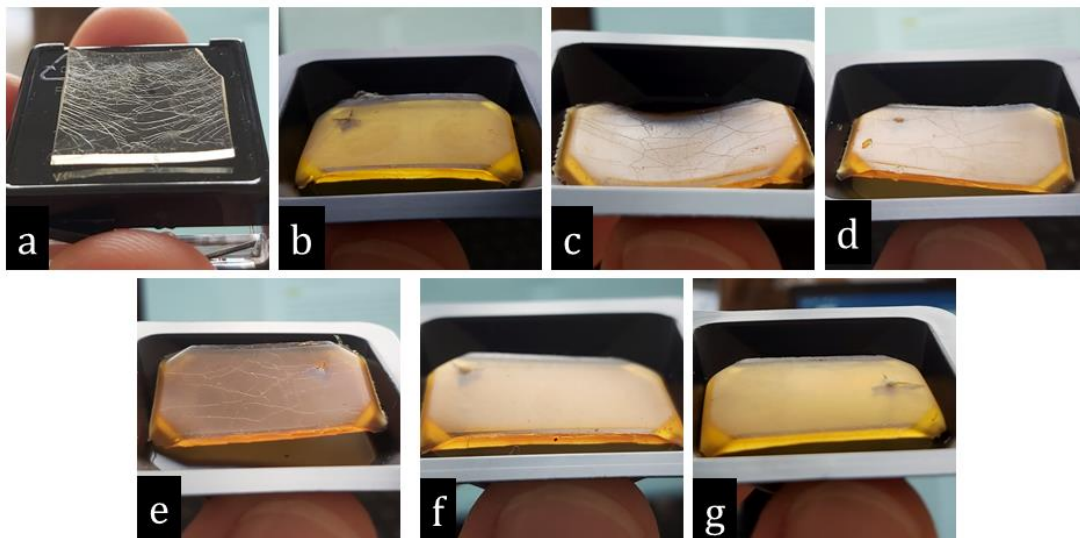


Figure IV-15 : Clichés des échantillons après irradiation avec des protons de 90 keV : a) Référence MAPSIL® QS11223, b) DL-247, c) DL-248, d) DL-249, e) DL-250, f) DL-251, g) DL-252.

Il semble que les échantillons ne présentant que peu voire pas de réticulation permanente (Figures IV-15b et IV-15g) ne présentent aucune fissure à leur surface contrairement à ceux en contenant une proportion plus élevée. Ceci est vrai à l'exception notable de l'échantillon DL-251 (Figure IV-15f), qui, bien qu'étant *a priori* le matériau le plus réticulé de façon permanente, ne présente pas non plus de fissures à sa surface. Ainsi, tous les matériaux comportant des nœuds de réticulation réversible se comportent mieux lors de l'irradiation proton. Des études spectroscopiques complémentaires réalisées sur les échantillons après le vieillissement accéléré doivent permettre de mieux comprendre les mécanismes permettant cette résistance accrue à l'irradiation proton.

5.1. Analyses spectroscopiques

À leur sortie du porte-échantillons, les matériaux irradiés ont été de nouveau analysés par spectroscopie UV-Vis-PIR. Les spectrogrammes des échantillons sont disponibles Figures IV-16 et IV-17. Les spectres des matériaux ayant été irradiés sont presque superposables à ceux réalisés avant irradiation. On n'observe pas de coupure UV plus prononcée qu'elle ne l'est déjà comme cela s'observe classiquement sur les résines transparentes servant de référence. Ainsi, bien que présentant initialement des absorbances plus importantes que les matériaux de référence, les matériaux présentés dans ce chapitre n'évoluent que très faiblement après avoir été irradiés avec des protons de 90 keV.

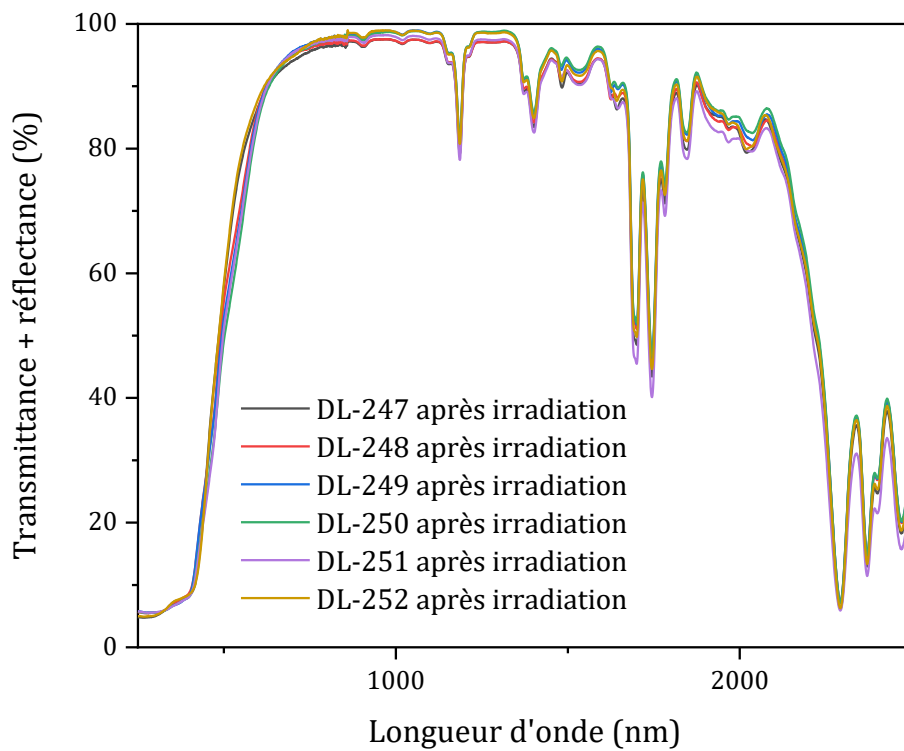


Figure IV-16 : Spectres UV-Vis-PIR des échantillons après irradiation proton.

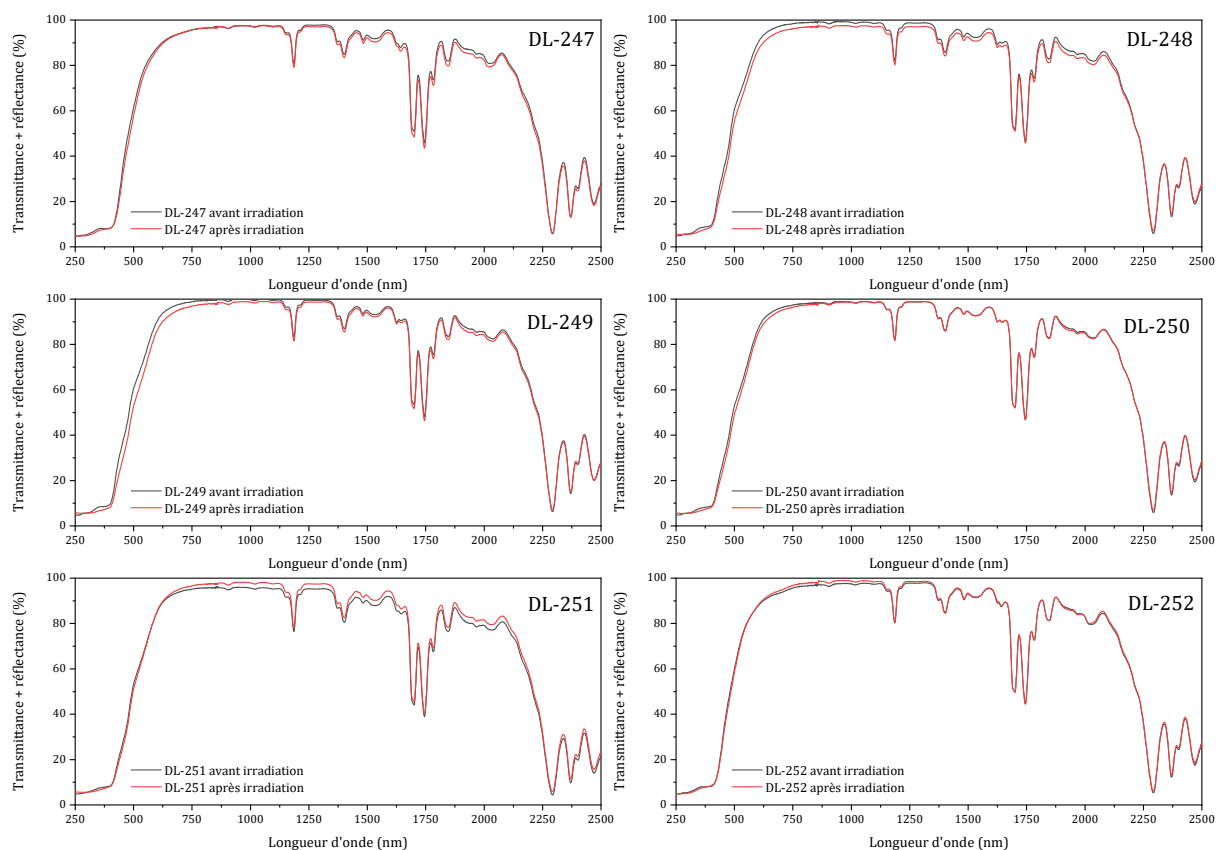


Figure IV-17 : Spectres UV-Vis-PIR de chaque échantillon permettant la comparaison avant-après irradiation.

Des analyses complémentaires de spectroscopie FTIR-ATR ont été menées sur les matériaux dont les résultats sont visibles Figure IV-18. On observe tout d'abord la présence d'une large bande d'absorption centrée sur 3350 cm^{-1} attribuée à la présence de fonctions silanol en surface des résines. Ceci est en accord avec la littérature sur les PDMS soumis à des irradiations proton. La rupture des liaisons dans la chaîne principale et la perte des fonctions organiques latérales (méthyle) entraîne la formation d'une couche d'oxyde de silicium proche de la silice (SiO_x). Il semble y avoir une relation de corrélation entre la présence de fissures à la surface du matériau et l'intensité relative de cette bande d'absorption puisque les matériaux n'ayant pas fissuré (DL-247, DL-251 et DL-252) sont ceux dont la bande à 3350 cm^{-1} est la moins intense. À titre de comparaison, les spectres avant et après irradiation d'un matériau de référence MAPSIL® QS11223 ont été superposé à ceux de l'échantillon DL-248 (Figure IV-19). Cet échantillon a beaucoup moins fissuré que la référence et cela est confirmé lors des analyses de spectroscopie : la

formation de SiO_x est bien moindre dans ce matériau que dans la référence. Ceci est d'ailleurs le cas au niveau de toutes les bandes qui avaient au préalable été attribuées à la formation de silice : 1120-1240, 860-985 et 430-500 cm^{-1} . On peut donc déduire de ces premières analyses que la réduction du taux de fissuration est directement liée à la formation de silice en surface des matériaux.

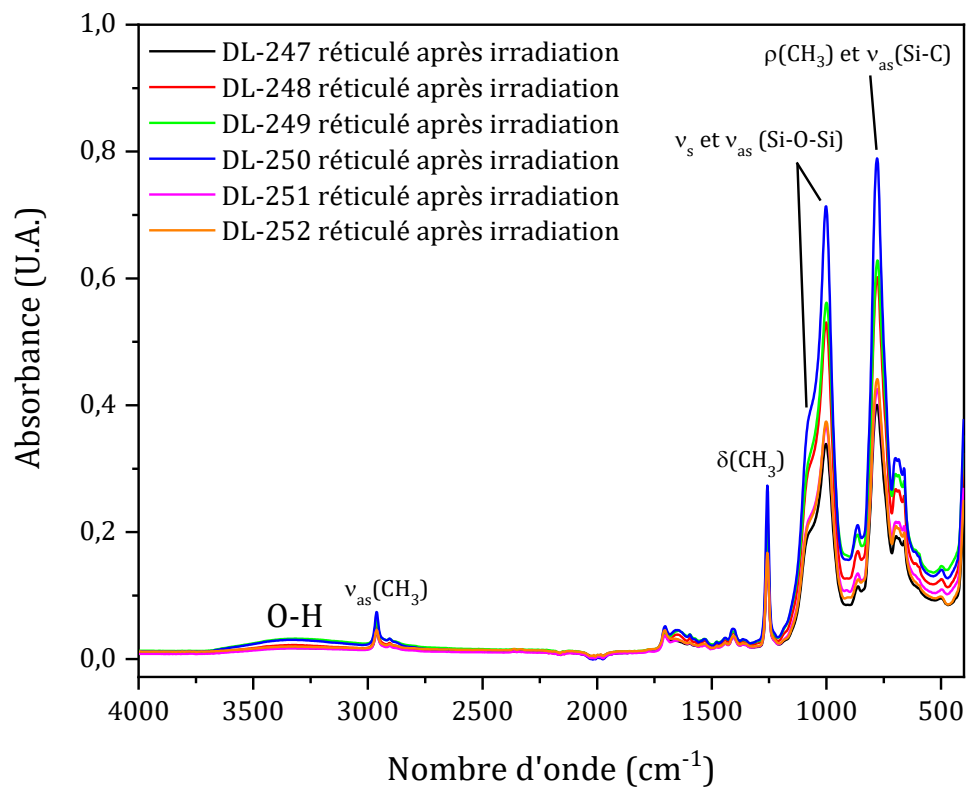


Figure IV-18 : Spectres FTIR-ATR des échantillons après irradiation.

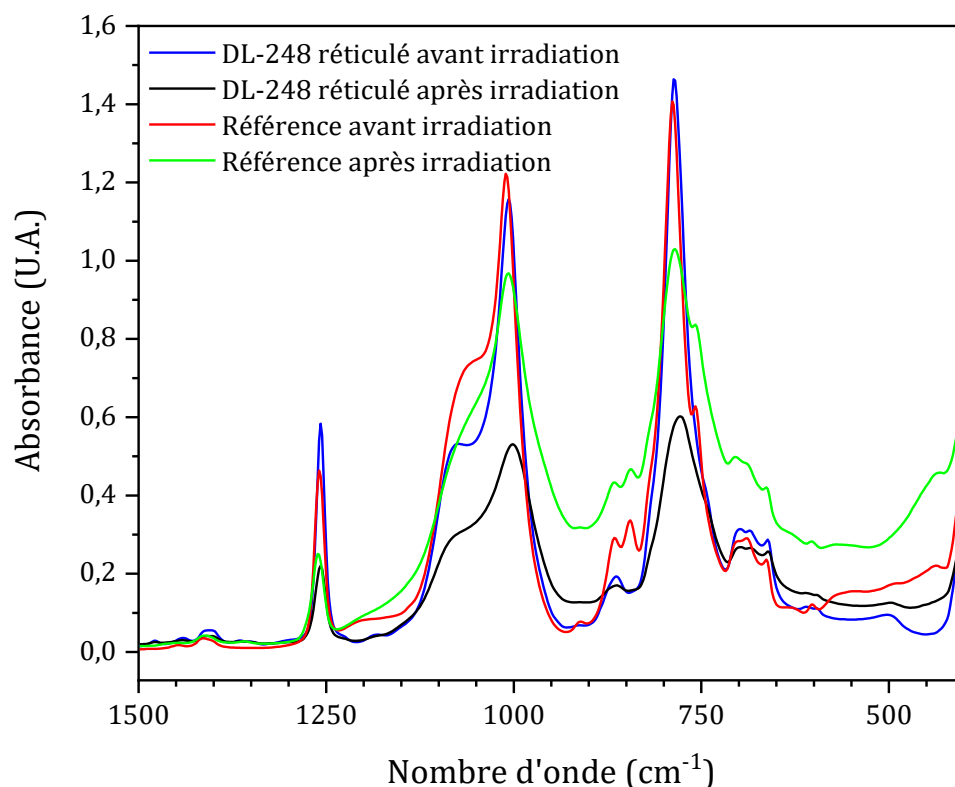


Figure IV-19 : Superposition des spectres FTIR-ATR avant et après irradiation de l'échantillon DL-248 et de la référence MAPSIL® QS1123 dans l'intervalle 1500-500 cm^{-1} .

En ce qui concerne les mécanismes autorisant la moindre formation de silice, seule des suppositions peuvent être faites à ce stade. En effet, il n'existe que très peu de changements dans les spectres avant et après irradiation des matériaux présentant des nœuds de réticulation réversibles en comparaison avec les matériaux de référence. Si d'ordinaire l'irradiation proton entraîne la perte des parties organiques du PDMS (voir les chapitres précédents), il semble qu'ici ces dernières aient été quelque peu épargnées. Une hypothèse à ce stade est que l'irradiation proton provoque la rupture de l'adduit de Diels-Alder au lieu rompre d'autres liaisons chimiques dans le matériau. Ceci serait dû au fait que l'adduit de Diels-Alder a une énergie de liaison beaucoup plus faible que les autres liaisons covalentes dans le matériau et serait donc le premier à se rompre lorsque les protons déposent leur énergie dans la matière. Or du fait de la réversibilité de ce processus, les adduits sont susceptibles de se reformer ce qui explique que les matériaux présentés dans ce chapitre semblent avoir été moins impactés par l'irradiation proton que les matériaux de référence.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des résines PDMS dont tout ou partie des nœuds de réticulation du réseau sont réversibles, exploitant la réversibilité de la réaction de Diels-Alder entre des fonctions furane et maléimide. Dans une première partie, les synthèses des différents pré-polymères nécessaires à la formation de la résine ont été présentées. Après mélange des différents constituants dans les proportions stœchiométriques, des résines orangées ont été formées. Après caractérisation spectroscopique des résines et de leurs constituants, les matériaux ont été soumis à une irradiation avec des protons de 90 keV. Bien que le protocole d'irradiation ait été légèrement différent de ce qui avait été fait jusque-là, celui-ci permet tout de même une comparaison entre les différents matériaux et les résines de référence MAPSIL® QS11223. Il a été observé que les matériaux réticulés au moins partiellement de façon réversible présentent une résistance accrue à l'irradiation proton. Des analyses de spectrométrie UV-Vis-PIR et FTIR-ATR laissent supposer que cette résistance accrue est due à la plus faible proportion de polymère qui a été modifiée en oxyde de silicium SiO_x . Les analyses menées ne permettent pas de déceler les mécanismes exacts qui sont mis en jeu pendant ce processus. Cependant, il est permis de penser que cela est dû à la faible énergie de liaison de l'adduit de Diels-Alder en comparaison avec les autres liaisons chimiques existantes dans la résine. Lors de l'irradiation proton, l'énergie déposée par ces derniers provoquerait essentiellement la rupture des adduits dont la reformation peut même se faire à température ambiante. Les résultats obtenus dans cette étude sont encourageants pour la suite, car après une meilleure compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu, il serait possible de concevoir de nouveaux matériaux présentant une résistance encore meilleure à ce type d'irradiation. Comme cela a été montré dans le chapitre bibliographique de ce manuscrit, de nombreux types de liaisons réversibles existent et il serait très intéressant d'observer ce qu'ils ont à offrir en termes de résistance aux irradiations. Ce chapitre, qui se veut être un chapitre d'ouverture, a ainsi permis de montrer le potentiel des résines réticulées de façon réversible dans la protection des matériaux en milieux radiatif.

7. Références

- [1] « Northrop Grumman's MEV-1 servicer docks with Intelsat satellite », *SpaceNews*, févr. 26, 2020. <https://spacenews.com/northrop-grummans-mev-1-servicer-docks-with-intelsat-satellite/> (consulté le oct. 13, 2020).
- [2] J. Zhao, R. Xu, G. Luo, J. Wu, et H. Xia, « A self-healing, re-moldable and biocompatible crosslinked polysiloxane elastomer », *J. Mater. Chem. B*, vol. 4, n° 5, p. 982-989, 2016, doi: 10.1039/C5TB02036K.

Chapitre V - Matériel et Méthodes

Durant ces travaux de thèse, de nombreuses synthèses, techniques de vieillissement accéléré simulant partie de l'environnement radiatif spatial, et moyens de caractérisation ont été utilisés. Ce chapitre sera consacré dans un premier temps à la description des moyens d'irradiation permettant le vieillissement accéléré des résines puis à celle des moyens de caractérisation utilisés. Dans un second temps, la résine MAPSIL® QS1123 fournie par l'entreprise MAP coatings et utilisée dans l'élaboration des matériaux hybrides des chapitres 2 et 3 sera présentée. Enfin l'ensemble des protocoles d'élaboration des matériaux et les produits chimiques nécessaires à leur fabrication seront détaillés dans la dernière partie de ce chapitre.

1. Moyens d'irradiation pour le vieillissement accéléré des matériaux

Tous les tests de vieillissement accéléré des matériaux ont été réalisés au département physique (DPHY) de l'ONERA à Toulouse. Dans ce centre sont mis à disposition des chercheurs et des industriels des moyens d'irradiation permettant de simuler une partie de l'environnement électromagnétique et particulaire que l'on peut retrouver en orbite. Différents moyens d'irradiation existent pour simuler respectivement des irradiations protons, électrons, ou UV.

1.1. Irradiations proton, UV et 3 ans GEO dans le laboratoire AXCEL

Durant ces travaux de thèse, plusieurs irradiations ont été conduites en utilisant le laboratoire AXCEL composé de générateur de particules et de rayonnements couplés à des enceintes d'irradiations nommées SEMIRAMIS et MIRAGE 5 (Figure V-1).

Ces deux enceintes sont similaires dans leur fonctionnement. SEMIRAMIS consiste en une enceinte dans laquelle un vide poussé peut être atteint ($< 10^{-6}$ mbar) et composée de deux parties :

- La partie basse consiste en une chambre d'irradiation pouvant recevoir trois types de faisceaux, un de protons, un d'électrons et un d'UV. Les UV et les électrons arrivent sur le porte-échantillon avec une incidence de 30° tandis que les protons arrivent à incidence normale.
- La partie haute est constituée d'une chambre dans laquelle le porte-échantillon peut être déplacé et permettant de réaliser des analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR *in situ*.

L'enceinte MIRAGE quant à elle ne dispose pas d'une seconde chambre permettant les mesures *in situ*.

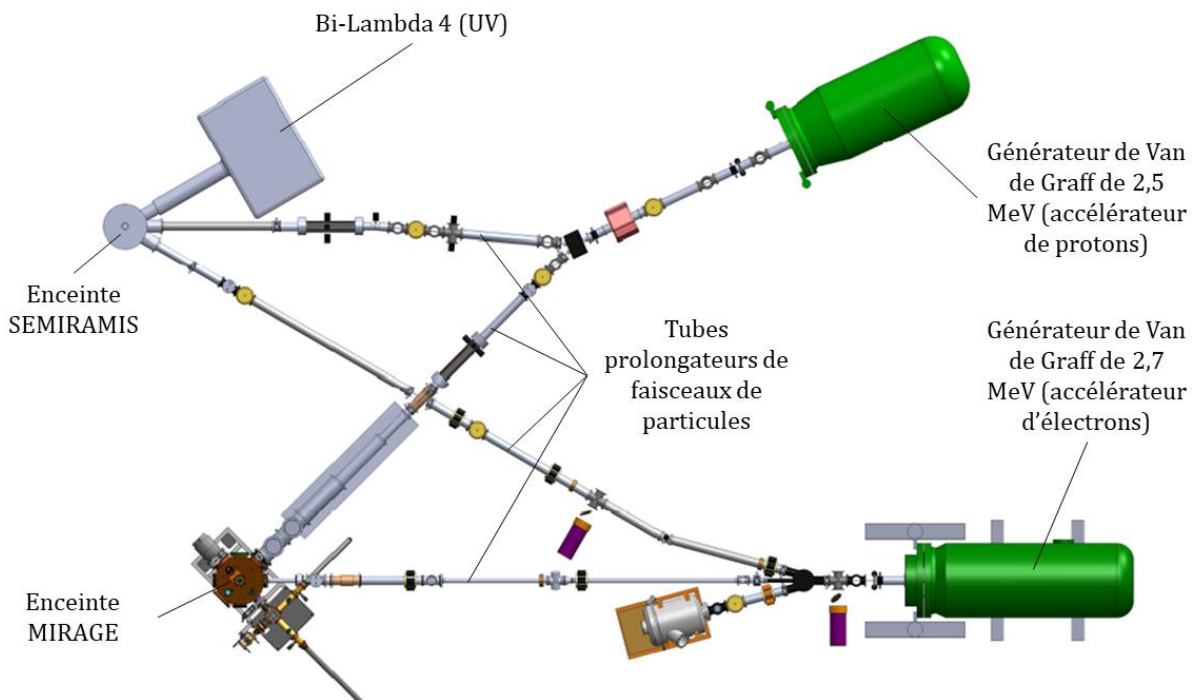


Figure V-1 : Vue de dessus du laboratoire AXCEL.

1.1.1. Protons

Le faisceau de protons est issu d'un accélérateur de Van de Graaff de 2,5 MeV. Dans cet accélérateur, les protons sont obtenus à partir d'un plasma d'hydrogène pur et sont séparés des autres espèces chargées par un analyseur de masse magnétique après avoir été accélérés à l'énergie souhaitée. À la sortie de l'accélérateur, les particules forment un faisceau qui se propage dans un tube prolongateur. Le faisceau est dévié au choix vers une des deux enceintes décrites ci-dessus. Le passage dans le tube prolongateur permet de centrer le faisceau au milieu de la cible (porte-échantillon). Les échantillons sont ensuite irradiés en balayant la surface du porte-échantillon. L'énergie des protons peut être définie dans une gamme de 45 keV à 350 keV.

1.1.2. Électrons

Le faisceau d'électrons est issu d'un accélérateur de Van de Graaff de 2,7 MeV. Le passage dans le tube prolongateur se fait de façon similaire à celui des protons. Ici, le passage des électrons à travers une fine fenêtre en aluminium permet de régler le diamètre du faisceau de quelques millimètres à près de 15 millimètres. L'énergie des électrons est définie dans une gamme de 400 keV à 2 MeV et le flux d'électrons peut varier de 5 à 70 nA.cm⁻².

1.1.3. UV

Le simulateur Bi-Lambda 4 permet de reproduire une partie du spectre UV reçu par les matériaux en orbite. Il est basé sur une source à arc court au Xénon associé à une série de filtres interférentiels permettant la sélection des UV de longueurs d'ondes inférieures à 400 nm. La puissance maximale de cette lampe est de 6500 W.

1.2. Irradiation électron dans le moyen ALCHIMIE

Un autre moyen d'irradiation aux électrons a été utilisé dans ces travaux. Ce dernier a été utilisé pour deux raisons, d'une part le canon à électron monté sur l'appareil permet d'obtenir des particules dont l'énergie cinétique est inférieure à 30 keV et d'autre part car

il dispose d'un appareil permettant de réaliser des analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS) *in situ*.

Ce moyen se nomme ALCHIMIE et consiste en une chambre d'irradiation dans laquelle un ultra-vide peut être maintenu (avec des pressions inférieures à 10^{-9} mbar). Sur la Figure V-2 est représenté un schéma du dispositif expérimental.

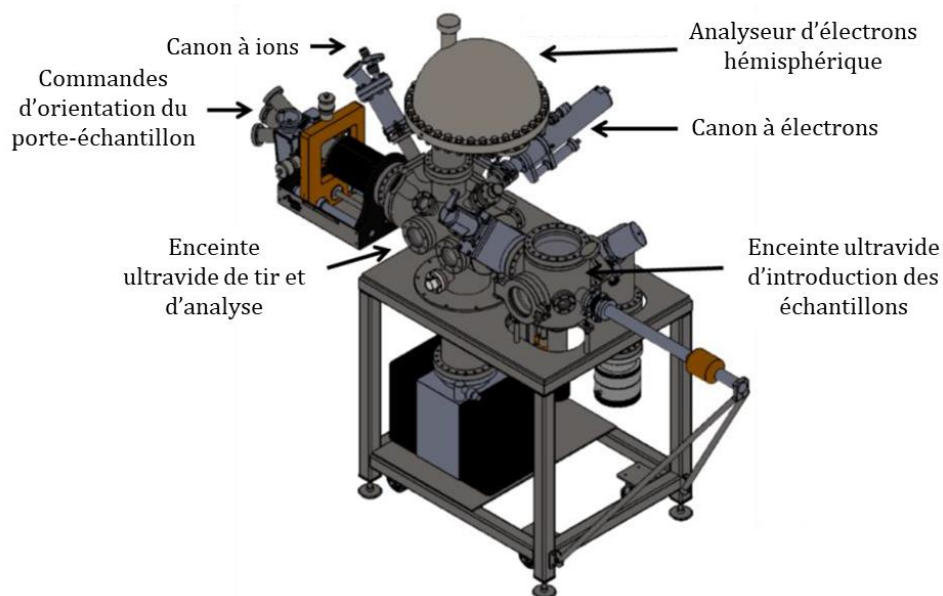


Figure V-2 : Schéma du dispositif ALCHIMIE.

2. Caractérisation spectroscopique

2.1. Spectroscopie UV-Vis-PIR

Les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 1050 à double faisceau soit en transmission directe dans le cas des échantillons transparents, soit associé à une sphère intégrante de 150 mm de diamètre, recouverte de spectralon (le fluoropolymère possédant la plus grande réflexion diffuse parmi les matériaux connus), dans une gamme spectrale allant de 250 à 2500 nm pour les autres échantillons. Un prisme monochromateur, situé entre la source lumineuse et l'échantillon, permet de sélectionner et de faire varier la longueur d'onde d'irradiation, puis un miroir semi réfléchissant divise le faisceau monochromatique en deux faisceaux identiques dont l'un

traverse l'échantillon tandis que l'autre sert de référence. Deux photo-détecteurs situés en aval de l'échantillon et de la référence permettent de quantifier l'intensité lumineuse transmise pour chaque faisceau. Les spectres ont été obtenus avec une vitesse de balayage de $400 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ et une résolution d'acquisition de 1 nm par pas de mesure. Les courbes de calibration ont été obtenues avec échantillon spectralon standard.

Pour les mesures in-situ réalisées dans le cas des irradiations 3 ans GEO, le système de mesure est constitué d'une sphère intégrante sous vide de 50 mm , recouverte de spectralon associée à un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050 permettant d'obtenir les mesures de réflexion totale de 250 à 2500 nm .

2.2. Spectroscopie FTIR-ATR

Les analyses ont été réalisées avec un spectrophotomètre Bruker FTIR (VERTEX 70) équipé d'un détecteur DLaTGS MIR et d'un accessoire ATR (Pike GladiATR, cristal de diamant). Les spectres ont été obtenus sur une plage de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} par accumulation de 64 scans.

2.3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton

Les analyses de spectroscopie de RMN du proton ont été réalisées avec un spectromètre Bruker Avance 400 (400 MHz). Les échantillons ont été préparés dans le chloroforme deutérié (CDCl_3).

2.4. Diffusion dynamique de la lumière

La taille des nanoparticules de silice synthétisées a été évaluée après avoir été dialysées contre de l'eau par des analyses de diffusion dynamique de la lumière à 90° sur un appareil Malvern Zetasizer Nano ZS90.

3. Analyses de microscopie

3.1. Microscopie optique

Les clichés de microscopie optique ont été obtenus avec un microscope Karl Zeiss équipé d'un appareil photo Canon PowerShot A 640 muni d'un capteur de 10 mégapixels.

3.2. Microscopie électronique à balayage

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été obtenus au Bordeaux Imaging Center (BIC) avec un appareil Zeiss GeminiSEM300 en mode haut-vide après métallisation des échantillons avec du platine.

4. MAPSIL® QS1123

Le PDMS utilisé pour la synthèse des nanocomposites étudiés dans les chapitres 3 et 4 est fourni par l'entreprise MAP coatings. Ce polymère se présente sous la forme de deux composants, nommés « base » et « durcisseur » à mélanger afin d'obtenir une résine transparente après réticulation.

4.1. La base

Le premier composant de la MAPSIL® QS1123 est constitué principalement d'un PDMS α,ω -divinyltélechélique (Figure V-3). Des analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) obtenues dans le toluène avec des standards polysiloxanes montrent que ce polymère a une masse molaire comprise entre 20000 et 30000 g.mol⁻¹ et une dispersité d'environ 1,4. Cette base contient également le catalyseur de Karstedt indispensable à la réaction d'hydrosilylation permettant la réticulation de la résine.

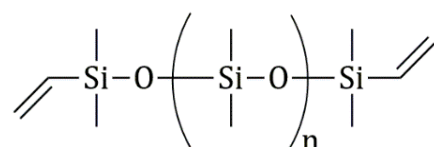


Figure V-3 : PDMS terminé vinyle employé comme base de la résine MAPSIL® QS1123.

4.2. Le durcisseur

Le second composant de la MAPSIL® QS1123 est nommé « durcisseur ». Il s'agit d'un copolymère poly(méthylhydrosiloxane-co-diméthylsiloxane) (Figure V-4) de masse molaire 2500 g.mol⁻¹ pour une dispersité de 1,01. Ce polymère contient également un inhibiteur de catalyseur de Karstedt qui permet la manipulation de la pré-résine avant son passage à l'étuve.

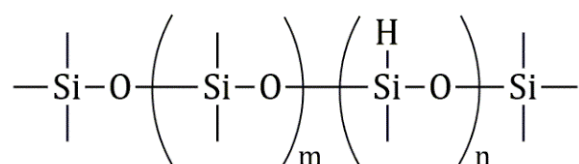


Figure V-4 : copolymère poly(méthylhydrosiloxane-co-diméthylsiloxane) employé comme durcisseur dans la résine MAPSIL® QS1123.

4.3. MAPSIL® QS1123 réticulée

4.3.1. Obtention d'une résine

Selon les données fournies par MAP coatings, l'obtention d'un PDMS réticulé se fait en mélangeant la base et le durcisseur selon un rapport 10:1 massique à l'aide d'une pale mécanique et en plaçant le mélange obtenu à l'étuve à 70 °C pendant 15 h. L'inhibiteur du catalyseur de Karstedt permet de fortement diminuer la vitesse de réticulation du mélange à température ambiante, permettant la manipulation de la pré-résine (dégazage, moulage, enduction, etc.).

L'introduction d'air dans la résine étant inévitable lors du mélange, il est nécessaire de dégazer ce dernier pour ôter les bulles d'air de la résine. Ceci est effectué en plaçant le mélange dans un dessiccateur relié à une pompe à vide à palettes rotatives jusqu'à l'obtention d'un fluide visqueux dénué de bulles d'air contrôlé visuellement.

4.3.2. Analyses thermiques

Lors de sa thèse de doctorat, Mikael Planes a été amené à travailler avec la MAPSIL® QS1123. Il a placé la pré-résine dans une capsule en aluminium pour une étude des propriétés thermodynamique de la réticulation par analyse de calorimétrie différentielle à balayage. On peut observer lors de la première montée en température un pic exothermique, sur un intervalle d'environ 70 à 90 °C et présentant un maximum aux alentours de 80 °C, témoignant de la réticulation du matériau (Figure V-5). Ces analyses confirment les recommandations de MAP coatings concernant la température de réticulation.

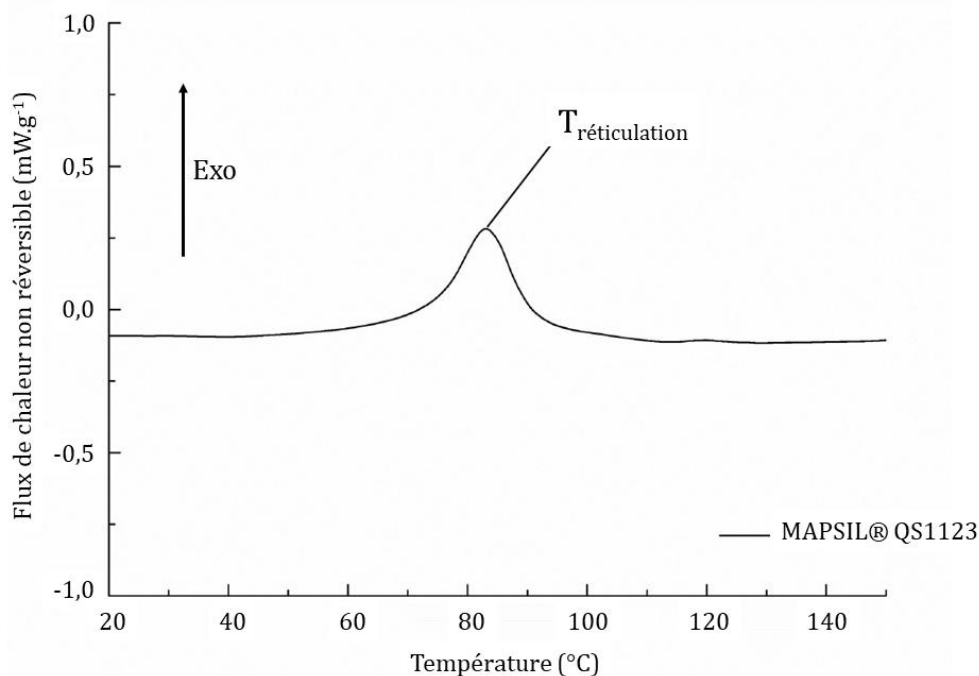


Figure V-5 : Exotherme de réticulation de la résine MAPSIL® QS1123 mesuré par DSC –
Thèse Mikaël Planes, Bordeaux (2016).

Un échantillon de résine a également été placé sur une nacelle en platine afin d'évaluer la température de dégradation de la résine par analyse thermogravimétrique (TGA). Le thermogramme associé à cette analyse est visible Figure V-6. On peut observer la haute température de dégradation de la résine commerciale sous atmosphère inerte, aux alentours de 400 °C.

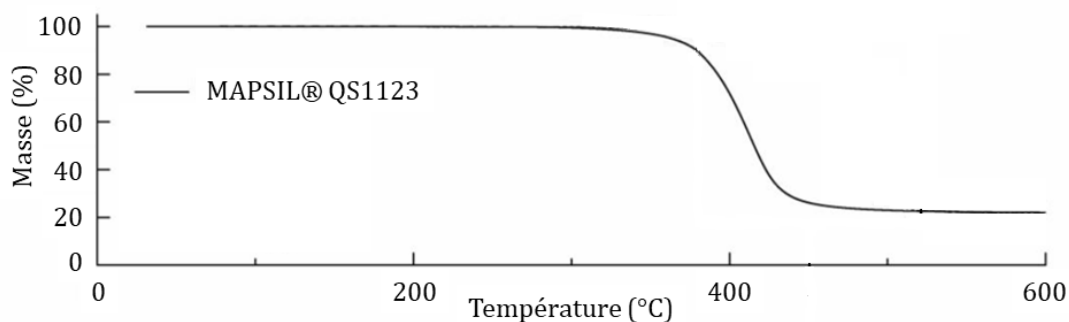


Figure V-6 : Thermogramme de la résine MAPSIL® QS1123 obtenu par analyse thermogravimétrique.

5. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules de silice

5.1. Synthèse de germes de silice

Protocole 1 : Dans un ballon de 250 mL équipé d'une colonne réfrigérante et d'un barreau aimanté sont introduits 100 mL d'eau ultrapure et 100 mg de L-arginine. Le ballon est placé dans un bain d'huile à 60°C sous agitation à 300 rpm. Après 15 min d'homogénéisation, un volume de 10 mL de TEOS est ajouté lentement au centre du vortex pour former une phase organique au-dessus de la phase aqueuse. On suppose que la réaction est terminée lorsque la phase organique a disparu (environ 48-72 h). Le diamètre hydrodynamique des particules est mesuré par des analyses de diffusion dynamique de la lumière à 90° et la concentration massique de germes est évaluée par la réalisation d'un extrait sec sur 2 mL de solution.

5.2. Synthèse de nanoparticules de silice par croissance ensemencée

Protocole 2 : Dans un ballon d'un litre équipé d'un barreau aimanté sont introduits 455 mL d'éthanol absolu, 35 mL d'ammoniaque (28 %) et un volume connu de la suspension aqueuse de germes obtenus selon le Protocole 1, puis homogénéisés à 400 rpm. Le diamètre final moyen des nanoparticules est évalué par le calcul du volume de TEOS à ajouter selon l'Équation 6 (Chapitre 2). Cette équation est donnée à titre indicatif seulement car il est nécessaire de posséder des informations sur le diamètre vrai des germes et des nanoparticules pour que cette dernière s'avère exacte. Ici nous ne disposons que du diamètre hydrodynamique des particules. C'est pourquoi l'Équation 6 n'est qu'un guide vers le choix du bon volume de TEOS à rajouter. Le TEOS est ajouté à l'aide d'un pousse-seringue automatique ($0,5 \text{ ml.h}^{-1}$) et l'agitation est maintenue 2 h après l'arrêt de l'ajout de TEOS. Le diamètre hydrodynamique des particules est mesuré par des analyses de diffusion dynamique de la lumière à 90° et la concentration massique de germes est évaluée par la réalisation d'un extrait sec sur 2 mL de solution.

$$V_{\text{TEOS}} = \frac{M_{\text{TEOS}} \times \rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} \times \rho_{\text{TEOS}}} \times N_{\text{germes}} \times \frac{\pi}{6} \times (D_{\text{SiO}_2}^3 - D_{\text{germes}}^3) \quad (6)$$

5.3. Fonctionnalisation des nanoparticules de silice avec du triéthoxyvinylsilane

Protocole 3 : Dans un ballon de 250 mL équipé d'une colonne réfrigérante et d'un barreau aimanté est introduit un volume de solution de nanoparticules de diamètre et de concentration connus. Un volume de triéthoxyvinylsilane calculé avec l'équation suivante et dilué dans de l'éthanol absolu est ajouté à la solution :

$$V_{\text{AF}} = \frac{6 \times d_{\text{AF}} \times M_{\text{AF}} \times V_{\text{SiO}_2} \times C_{\text{SiO}_2}}{N_{\text{A}} \times \rho_{\text{AF}} \times \rho_{\text{SiO}_2} \times D_{\text{SiO}_2}} \quad (10)$$

Avec :

- d_{AF} la densité nominale d'agent de fonctionnalisation en m^{-2}
- M_{AF} la masse molaire de l'agent de fonctionnalisation en $kg.mol^{-1}$
- V_{SiO_2} le volume de solution de nanoparticules à fonctionnaliser en m^3
- C_{SiO_2} la concentration massique de la solution de nanoparticules à fonctionnaliser en $kg.m^{-3}$
- N_A le nombre d'Avogadro en mol^{-1}
- ρ_{AF} la masse volumique de l'agent de fonctionnalisation
- ρ_{SiO_2} la masse volumique de la silice en $kg.m^{-3}$
- D_{SiO_2} le diamètre des nanoparticules à fonctionnaliser en m

Après avoir laissé la solution sous agitation pendant 3h, le mélange est porté à reflux pendant une heure. La solution est laissée refroidir puis utilisée telle quelle sans purification supplémentaire.

Typiquement, pour fonctionnaliser à une densité de greffage de $0,5 \text{ vinyle.nm}^{-2}$ 50 mL d'une solution de nanoparticules de diamètre hydrodynamique égal à 247 nm et de concentration massique de $10,0 \text{ g.L}^{-1}$, 4,6 mL d'une solution alcoolique à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de triéthoxyvinylsilane sont ajoutés au milieu réactionnel.

6. Formation d'un cristal colloïdal de silice

Protocole 4 : Dans une boîte de Pétri de rayon r préalablement rincée à l'acide chlorhydrique fumant est versé un volume V_{SiO_2} d'une solution de nanoparticules de silice de concentration massique C_{SiO_2} . Afin d'obtenir un cristal d'épaisseur h , le volume V_{SiO_2} se calcule avec la formule suivante :

$$V_{SiO_2} = \frac{\rho_{SiO_2} \times 0,74 \times \pi r^2 h}{C_{SiO_2}} \quad (3)$$

Une fois ce volume transféré dans la boîte de Pétri, cette dernière est placée dans une étuve reliée à une pompe à vide à travers un piège à azote liquide. Le contenu de la boîte

de Pétri est alors porté à 70 °C sous vide dynamique jusqu'à évaporation totale du solvant. Le cristal colloïdal repose alors au fond de la boîte de Pétri.

7. Inclusion d'un cristal colloïdal à la surface d'une résine de PDMS

7.1. Formation de la pré-résine

Protocole 5 : Comme mentionné plus tôt dans le paragraphe 4 de ce chapitre, la résine MAPSIL® QS1123 se présente sous la forme d'un produit bi-composant. La base et le durcisseur sont mélangés vigoureusement dans un rapport massique 10 :1. Le récipient contenant la pré-résine est alors dégazé pendant une vingtaine de minutes afin d'ôter les bulles d'air introduite pendant le mélange. On récupère alors une pré-résine transparente et dénuée de bulles.

7.2. Coulée de la pré-résine sur le cristal colloïdal, réticulation et coulage

Protocole 6 : Une masse de PDMS est coulée sur le cristal colloïdal obtenu au fond de sa boîte de Pétri. La boîte est manipulée à la main de telle sorte que le PDMS recouvre intégralement le cristal colloïdal de la façon la plus homogène en épaisseur possible. À mesure que le PDMS pénètre le cristal, ce dernier perd sa couleur structurelle et le contenu de la boîte de Pétri devient transparent. La boîte est alors laissée reposer une vingtaine de minutes à l'horizontale, temps nécessaire à la résine pour aplanir sa surface. La boîte de Pétri est alors déposée dans une étuve à 70 °C pendant 15 heures pour permettre la réticulation de la résine. À la sortie de l'étuve, le matériau est découpé en carré de (20 x 20) mm² puis pelé à l'aide d'une pince.

8.Synthèse de polymères auto-cicatrisants

8.1. Synthèse de la base

8.1.1. Introduction des fonctions allyle

Protocole 7 : Typiquement, dans un Schlenk de 100 mL muni d'un barreau aimanté et préalablement flammé sous vide et taré sont introduits 10,53 g de polymère commercial AMS-163 (Gelest) sous flux d'argon. Ceci correspond à $9,06 \cdot 10^{-3}$ mol de fonctions amine pendants. Ce polymère est ensuite solubilisé avec 70 mL de tétrahydrofurane (THF) issu d'un système de purification des solvants (SPS). Lorsque le polymère est bien solubilisé dans le THF, 1,1 équivalent de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) par rapport aux fonctions amine est introduit dans le Schlenk toujours sous flux d'argon, soit $9,97 \cdot 10^{-3}$ mol (1,49 mL). Le contenu du Schlenk est laissé sous agitation pendant 30 minutes pour permettre son homogénéisation. 0,3 équivalent de bromure d'allyle par rapport aux fonctions amine est introduit dans le Schlenk sous flux d'argon, soit $2,99 \cdot 10^{-3}$ mol (258 μ L). Le Schlenk est alors porté à 65 °C et laissé sous agitation pendant 15 h. Le contenu du Schlenk devient progressivement blanc à mesure que des sels de DBU se forment.

Au bout de 15 h, le contenu du Schlenk est filtré sur fritté pour ôter la plupart des sels avant d'évaporer le solvant de réaction à l'évaporateur rotatif. Le polymère récupéré est alors resolubilisé dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) puis lavé 3 fois avec une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl). La solution de polymère est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium MgSO_4 puis filtrée de nouveau. Après évaporation du solvant, le polymère est séché une nuit à la rampe à vide puis un aliquot est prélevée pour une analyse de spectroscopie de RMN du proton.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) : 0,07 (4168H, Si-CH₃), 0,50 (92H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 1,49 (86H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 2,65 (84H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 3,24 (18H, -CH₂-CH=CH₂, allyle), 5,14 (21H, -CH₂-CH=CH₂, allyle), 5,90 (10H, -CH₂-CH=CH₂, allyle).

8.1.2. Introduction des fonctions furane

Protocole 8 : Typiquement, le polymère récupéré à la fin du Protocole 7 est redissout dans un faible volume de CH_2Cl_2 pour permettre son transfert dans un Schlenk de 100 mL muni

d'un barreau aimanté, préalablement flamé sous vide et taré. Le solvant est évaporé à la rampe pour permettre une pesée du polymère. Une masse 8,58 g de polymère est contenue dans le ballon puis redissoute dans 70 mL de THF issu d'un SPS. La quantité de fonctions amine (primaires ou secondaires) est estimée à $7,38 \cdot 10^{-3}$ mol. 1,1 équivalent de DBU sont alors introduits dans le Schlenk sous flux d'argon, soit $8,12 \cdot 10^{-3}$ mol (1,22 mL). Le contenu du Schlenk est laissé sous agitation pendant 30 minutes pour permettre son homogénéisation. 1 équivalent de chlorure de 2-furoyle par rapport aux fonctions amine est ajouté au mélange refroidi dans un bain de glace au goutte à goutte sous flux d'argon, soit $7,38 \cdot 10^{-3}$ mol (724 μ L). Le contenu du Schlenk devient très rapidement turbide et blanc. La réaction est poursuivie pendant 24 h à 20 °C au cours desquelles le mélange réactionnel devient progressivement orangé. Le contenu du Schlenk est filtré sur fritté pour ôter la plupart des sels avant d'évaporer le solvant de réaction à l'évaporateur rotatif. Le polymère récupéré est alors resolubilisé dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) puis lavé 3 fois avec une solution saturée de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) puis deux fois avec une solution saturée de chlorure de sodium (NaCl). La solution de polymère est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium MgSO_4 puis filtrée de nouveau. Après évaporation du solvant, le polymère est séché une nuit à la rampe à vide puis un aliquot est prélevé pour une analyse de spectroscopie de RMN du proton.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , δ [ppm]) : 0,07 (2496H, Si-CH₃), 0,56 (60H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 1,65 (98H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 3,40 (84H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 4,13 (12H, -CH₂-CH=CH₂, allyle), 5,17 (19H, -CH₂-CH=CH₂, allyle), 5,87 (7H, -CH₂-CH=CH₂, allyle), 6,47 (32H, O=C-C=CH-CH-CH-O, furane), 7,09 (28H, O=C-C=CH-CH-CH-O, furane), 7,40 (28H, O=C-C=CH-CH-CH-O, furane)

8.2. Synthèse du durcisseur réversible

Protocole 9 : Dans un ballon monocol de 250 mL préalablement taré est introduit 12,17 g de polymère commercial AMS-A12 (Glelest), soit $2,71 \cdot 10^{-2}$ mol de fonctions amine. Le polymère est alors dissous dans 120 mL d'acide acétique glacial. 5 équivalents d'anhydride maléique fraîchement broyé sont alors rajouté au milieu réactionnel sous agitation vigoureuse. Après homogénéisation du ballon, le milieu réactionnel est porté à reflux à 140 °C. Au fur et à mesure de la réaction, le contenu du ballon devient orange

foncé-marron. Après 6 h de reflux, l'acide acétique est ôté à l'évaporateur rotatif puis le polymère est redissout dans du dichlorométhane pour être lavé 3 fois avec une solution saturée de chlorure de sodium. La solution de polymère est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium $MgSO_4$ puis filtrée de nouveau. Après évaporation du solvant, le polymère est séché une nuit à la rampe à vide puis une aliquote est prélevé pour une analyse de spectroscopie de RMN du proton.

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, δ [ppm]) : 0,06 (126H, Si-CH₃), 0,49 (4H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 1,59 (4H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 3,47 (4H, Si-CH₂-CH₂-CH₂), 6,67 (3,3H, CH=CH, maléimide).

8.3. Élaboration d'un matériau auto-cicatrisant présentant un double réseau réversible/permanent

Protocole 10 : Après dosage des fonctions furane et allyle introduites dans le polymère commercial par intégration des signaux correspondants par spectroscopie de RMN 1H , 2,92 g de base sont introduits dans un pilulier. Sont alors ajoutés 1,11 g de durcisseur réversible et 0,140 g de durcisseur permanent (mélange stœchiométrique d'après les intégrations de spectroscopie de RMN 1H). Un large excès de catalyseur de Karstedt en solution dans le xylène (2,1-2,4 % Pt) est ajouté aux polymères en présence. Après agitation manuelle vigoureuse, le pilulier est placé dans un dessiccateur pour ôter les bulles introduites lors du mélange et la faible quantité de xylène apportée par le catalyseur. Lorsque le contenu du pilulier est parfaitement dénué de bulles, 1 mL de pré-résine est déposé dans une nacelle de pesée en poly(styrène) qui sert de moule pour la formation de film épais, dans le but d'être irradié par des protons. Les deux moules sont alors déposés dans une étuve à 70 °C pour permettre la formation de nœuds de réticulation. 48 h plus tard, les échantillons sont sortis de l'étuve et démoulés à l'aide d'une spatule. Ils sont translucides et de couleur orange et très légèrement collants.

8.4. Tests de gonflement

Protocole 11 : Trois morceaux de résine de masses comprises entre 50 et 150 mg ont été prélevés, pesés puis immergés complètement dans un pilulier contenant du THF pendant au minimum 18 h. Les échantillons sont alors sortis du pilulier puis très légèrement

tapotés avec du papier absorbant pour ôter le THF présent à leur surface. Les échantillons sont alors de nouveau pesés. Pour chaque échantillon, un rapport de gonflement a été calculé grâce à l'équation suivante :

$$\text{Rapport de gonflement} = \frac{m_{\text{gonflé}} - m_{\text{initiale}}}{m_{\text{initiale}}} \quad (11)$$

Les échantillons ont ensuite été replacés dans une étuve à 70 °C pendant 24 h pour les sécher complètement puis pesés de nouveau ($m_{\text{séché}}$). La fraction insoluble des résines a alors été calculée grâce à l'équation suivante :

$$\text{Fraction insoluble} = \frac{m_{\text{séché}}}{m_{\text{initiale}}} \quad (12)$$

8.5. Remoulage des résines

Protocole 12 : Un morceau de résine est découpé en petits morceaux d'environ 1 à 2 mm de côté. Ces derniers sont placés dans un moule cylindrique en poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) de 15 mm de diamètre. Une cale en PTFE de même diamètre est disposée par-dessus l'échantillon puis le moule et son contenu sont disposés dans une presse chauffante où une pression de 40 bar et une température de 130 °C sont appliqués pendant une heure. Pendant cette période, les adduits de Diels-Alder sont autorisés à être rompus. Consécutivement, le moule et son contenu **sont** laissés dans une étuve à 70 °C pendant 24 h pour permettre la reformation des adduits. Les échantillons sont ensuite démoulés à l'aide d'une pince.

9. Produits chimiques

9.1. Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules de silice

L'éthanol absolu (VWR), le TEOS et la L-Arginine (tous deux Fluka), le vinyltriéthoxysilane (ABCR) et l'ammoniaque (28 % NH₃, Alfa Aesar) ont tous été utilisés sans purification préalable.

9.2. Synthèse des polymères auto-cicatrisants

L'AMS-163, le DMS-A12 et le DMS-H11, tous trois fournis par Gelest, ont été utilisés sans purification préalable. Le dichlorométhane utilisé pour la solubilisation des polymères avant lavage est fourni par VWR et utilisé tel quel. Le THF utilisé pour les synthèses est issu d'un bar à solvant (Solvant Purification System, SPS) dans lequel il est passé à travers des colonnes desséchantes. Le bromure d'allyle (Fluka, 99,5 %), le chlorure de 2-furoyle (Alfa Aesar, 98 %) et le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (Aldrich) ont tous été utilisés sans purification particulière, tout comme le sulfate de magnésium anhydre (Sigma Aldrich) et l'anhydride maléique (Sigma).

Conclusion générale

L'objectif premier de ces travaux de thèse était la stabilisation de résines PDMS soumises à des irradiations proton. Pour arriver à cette fin, une première approche étudiée a été l'incorporation d'une couche compacte de nanoparticules de silice à la surface des résines irradiées. Une première partie de cette étude a montré que des nanoparticules d'un diamètre d'environ 250 nm permettaient de conserver la transparence à l'état initial. La question de l'épaisseur de la couche de silice a ensuite été posée. Des simulations ont montré qu'une couche de silice de 3 μm devait être en mesure de stopper un faisceau de protons de 240 keV, ce qui a été partiellement confirmé par les résultats expérimentaux. Certains matériaux contenant des couches de 3 μm d'épaisseur n'ont pas été stabilisés car cette valeur représente un seuil. C'est pourquoi une épaisseur de 7 μm a été retenue pour l'élaboration des matériaux. Cette dernière représente un compromis idéal entre la préservation de la transparence initiale des résines à stabiliser et l'amélioration du vieillissement des suites de l'irradiation. Les résines silicones utilisées pour la fabrication de ces matériaux étant réticulées par hydrosilylation *via* l'emploi d'un catalyseur au platine (le catalyseur de Karstedt), l'ancrage covalent des nanoparticules de silice à la matrice PDMS a été rendu possible. Par l'utilisation de triéthoxyvinyldisilane, il a été possible de greffer à la surface des nanoparticules des fonctions vinyle pouvant réagir avec les fonctions hydrogénéosilane contenu dans le PDMS avant réticulation. Ainsi, la densité de greffage de ces fonctions a été discutée et les résultats expérimentaux ont montré qu'un taux théorique de 1 fonction vinyle par nanomètre carré permettait d'obtenir le meilleur gain en termes de fissuration des matériaux et de stabilité des propriétés thermo-optiques. Cette première partie de l'étude a donc permis de montrer que l'incorporation d'une couche de 7 μm d'épaisseur de nanoparticules de silice de 250 nm de diamètre présentant des fonctions vinyle à leur surface à hauteur d'une fonction par nanomètre carré permettaient un gain non négligeable de stabilité à la fois en termes de fissuration que de propriétés thermo-optiques. Des analyses complémentaires ont permis de montrer que le gain apporté était dû à la plus faible quantité de matière polymère à dégrader dans les premiers microns de la matière, du fait de la présence des

Conclusion générale

nanoparticules occupant près de 70 % du volume à proximité de la surface. Les nanoparticules ancrées de façon covalente à la matrice permettent une stabilisation accrue par rapport à leurs homologues non fonctionnalisées car elles autorisent la formation d'un matériau plus cohésif et donc moins propice à la propagation des fissures, lieux privilégiés de diffusion de la lumière. Les calculs des taux de variation de différentiel d'absorptivité solaire par rapport à la référence MAPSIL® QS1123 montrent ainsi un gain de 13 % en moyenne pour les matériaux contenant des nanoparticules non fonctionnalisées de 250 nm de diamètre assemblées en une couche de 7 μm d'épaisseur et de 48 % pour leurs homologues dont les nanoparticules sont fonctionnalisées à un taux théorique de 1 fonction vinyle par nanomètre carré.

Fort de ces premiers résultats, ces matériaux ont été irradiés avec d'autres rayonnements constitutifs de l'environnement géostationnaire afin de vérifier que l'incorporation des nanoparticules ne provoquait pas un vieillissement plus important que ce qui avait pu être rapporté jusque-là. Une irradiation avec des UV correspondant à 1112 équivalent heures solaires (1 an GEO) ont montré une dégradation des matériaux composites légèrement plus prononcée que la référence. Bien que ce phénomène ne soit pas complètement compris, cette évolution des propriétés thermo-optiques est restée suffisamment faible ($\Delta(\alpha_s) = 0,03$) pour ne pas être problématique. Des irradiations avec des électrons de 20 keV ont été menées et ont montré une meilleure résistance des matériaux composites par rapport à la référence en termes de fissuration. Tout comme dans le cas des irradiations protons, il a été montré que la résistance accrue des matériaux composites provenait de la plus faible proportion de polymère susceptible d'être dégradée. Les conséquences de ces dégradations ont été analysées et se sont avérées très proches de celles observées dans le cas d'irradiations proton. À la suite de ces irradiations, une qualification « 3 ans GEO » a été entreprise. Il s'agit d'un protocole de vieillissement accéléré au cours duquel les matériaux ont été soumis à des irradiations successives avec des UV, des électrons de 400 keV, des protons de 240 keV puis des protons de 40 keV servant à reproduire les contraintes radiatives de l'environnement géostationnaire. Les matériaux composites testés ont montré une meilleure résistance en termes de fissuration et de jaunissement que la référence. Ceci est dû au fait que la majorité de la dose de surface déposée est apportée par les protons et que les matériaux testés ont été conçus pour leur être résistants. Des analyses supplémentaires ont montré que les dégradations subies étaient dépendantes de la dose absorbée, un léger effet de palier dans

Conclusion générale

l'évolution des absorptivités solaires des matériaux étant aussi observé. En guise de perspective, il serait très intéressant d'exposer ces matériaux à l'oxygène atomique tel qu'on le trouve en orbite basse, puisque ce dernier a tendance à oxyder les matériaux avec lesquels il interagit. Le produit de l'oxydation du PDMS étant la silice, il est possible que la présence des nanoparticules de silice permette une meilleure résistance de ces matériaux comparés à une résine PDMS simple. Il semblerait néanmoins que les limites de cette solution particulière soient atteintes pour conserver la souplesse et la transparence initiales du PDMS, bien que les meilleurs matériaux synthétisés (260_F1_7) aient été sélectionnés pour être installés à la surface de la station spatiale internationale en 2022 pour un test grandeur nature en orbite basse. Les perspectives sont certainement ailleurs, notamment dans le développement de PDMS auto-cicatrisants.

La dernière partie de ces travaux de thèse a ainsi été consacrée à la synthèse et au vieillissement accéléré de résines PDMS réticulées de façon totale ou partielle avec des liaisons chimiques réversibles de type Diels-Alder, permettant l'auto-cicatrisation des résines. La synthèse des PDMS a été réalisée à partir de précurseurs commerciaux et l'élaboration des matériaux a permis la formation de résines aux propriétés auto-cicatrisantes. L'objectif a été de former un réseau double, réticulé d'une part par hydrosilylation, d'autre part par la formation d'adduits de Diels-Alder entre des fonctions maléimide introduites en bouts de chaîne d'un durcisseur et de fonctions furane introduites le long de la chaîne de la base. Le taux de réticulation permanent a été varié en maintenant un taux de réticulation réversible quasi-constant. Après avoir démontré la formation du double réseau, les matériaux ont été soumis à des irradiations par des protons de 90 keV. Bien que ce chapitre ait pour vocation initiale la démonstration de la faisabilité du concept, les résultats obtenus ont été très encourageants puisque les matériaux préparés ont tous très bien résisté à la fissuration, 50 % des matériaux testés ne présentant même aucune fissure. À ce stade, l'hypothèse la plus probable est qu'une partie de l'énergie déposée par les protons lors de l'irradiation entraîne la rupture de l'adduit de Diels-Alder au lieu d'autres liaisons, ce dernier se reformant spontanément, même à température ambiante. Ces résultats prometteurs sont amenés à être explorés plus avant dans une prochaine étude. D'abord, les propriétés thermo-mécaniques des résines synthétisées doivent être explorées plus en profondeur pour confirmer le phénomène d'auto-guérison, notamment par le calcul des taux de recouvrement des propriétés mécaniques (modules d'élasticité et de perte, élongation à la rupture etc.). De

Conclusion générale

plus, bien que les systèmes réversibles basés sur la réaction de (rétro) Diels-Alder aient fait leurs preuves, de nombreux autres systèmes existent et méritent d'être explorés. On peut citer parmi eux les réticulations basées sur des additions photochimiques réversibles sous irradiation UV à base de coumarine ou d'anthracène. Ces systèmes robustes présentent néanmoins le désavantage d'introduire des chromophores dans la matrice, dégradant la transparence initiale des PDMS. Dans une approche complémentaire, des vitrimères PDMS sans métaux ni catalyseurs semblent une voie prometteuse dans le sens où ils autoriseraient la fabrication de résines PDMS transparentes et auto-cicatrisantes.

Titre : Stabilisation de résines poly(diméthylsiloxane) en environnement spatial radiatif

Résumé : Les satellites placés en orbite à proximité de la Terre doivent faire face à des conditions radiatives qui dégradent fortement les matériaux qui les constituent. En orbite géostationnaire en particulier, de nombreux rayonnements électromagnétiques ou particulaires réduisent la durée de vie de ces matériaux. Les résines poly(diméthylsiloxane) sont largement utilisées sur les satellites comme adhésifs ou isolants et sont dégradées par ces rayonnements, ce qui se traduit par une perte de leur transparence et l'apparition de fissures. Les travaux présentés dans cette thèse ont pour but de limiter les dégradations subies par ces résines lorsque ces dernières sont soumises à un environnement spatial simulé, en particulier sous irradiation proton. Une première approche a été l'incorporation d'une couche de nanoparticules de silice assemblées de manière compacte à la surface des résines silicones. La taille des nanoparticules, l'épaisseur de la couche ainsi que l'ancrage covalent de ces particules à la matrice ont été étudiés. Une autre approche a été de synthétiser une résine poly(diméthylsiloxane) dont tout ou partie des nœuds de réticulation sont réversibles thermiquement, via une réaction de (rétro-)Diels-Alder.

Mots clés : Environnement spatial – Protons – Poly(diméthylsiloxane) – Orbite géostationnaire – Nanoparticules – Auto-cicatrisation

Title : Stabilization of poly(dimethylsiloxane) resins in space radiative environment

Abstract : Satellites on orbit near Earth have to face a radiative environment, which strongly degrades materials that constitute them. In particular, in geostationary orbit, many electromagnetic radiations and particles shorten the lifespan of such materials. Poly(dimethylsiloxane) resins are used in large amounts on satellites as binders or insulators and are degraded by these radiations, which translates into a loss of transparency and the formation of cracks at their surface. The work presented herein aims at limiting the degradations suffered by the resins when they undergo simulated ageing, especially through proton irradiation. In a first approach, the embedding of a layer of silica nanoparticles assembled in a compact way at the surface of the resins was studied. The size of the nanoparticles, their diameter, as well as their covalent binding to the matrix were investigated. A second approach was to synthesize a poly(dimethylsiloxane) resin in which all or part of the crosslinking is achieved via a thermally reversible (retro-)Diels-Alder reaction.

Keywords : Space environment – Protons – Poly(dimethylsiloxane) – Geostationary orbit – Nanoparticles – Self-healing
