



**HAL**  
open science

# Matériaux hybrides polyvinyliques thermoréparants

Aude Duhamel

► **To cite this version:**

Aude Duhamel. Matériaux hybrides polyvinyliques thermoréparants. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS066 . tel-03354942

**HAL Id: tel-03354942**

**<https://theses.hal.science/tel-03354942>**

Submitted on 27 Sep 2021

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

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

# Sorbonne Université

École doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)*

## **Matériaux hybrides polyvinyliques thermoréparants**

Par Aude DUHAMEL

Thèse de doctorat de Physico-Chimie des matériaux

Dirigée par le Professeur Laurence ROZES

Présentée et soutenue publiquement le 25 septembre 2019

Devant un jury composé de :

M. Jean-François Chailan	Professeur - Université de Toulon	Rapporteur
M. Fabien Szmytka	Professeur - ENSTA ParisTech	Rapporteur
M. Philippe Guegan	Professeur - Sorbonne Université	Examineur
Mme Nathalie Donnat	Directrice opérationnelle - Expiris	Examinatrice
M. Pierre Bonnardel	Chef de Projet - Seqens	Examineur
Mme Laurence Rozes	Professeur - Sorbonne Université	Directrice de thèse



# Introduction générale

Dans notre monde fortement industrialisé, les matériaux polymères qui doivent leur essor à leur large gamme de propriétés, sont utilisés dans de nombreuses applications qui vont du produit de grande consommation, comme le sac plastique jetable, à des produits techniques de haute performance pour l'aéronautique en passant par des constituants d'appareils électroniques qui font maintenant partie intégrante de notre quotidien. Cependant, au XXI<sup>e</sup> siècle, il est clairement établi que les ressources fossiles, dont la majorité des monomères sont issus, tendent à s'épuiser et que les polymères de synthèse contribuent largement à la pollution de notre planète. C'est pourquoi, dans une démarche de développement durable, il est nécessaire de penser non seulement à augmenter la durée de vie des matériaux polymères mais aussi à les recycler. Néanmoins, si le recyclage d'un grand nombre de matériaux thermoplastiques tels que le poly(téréphtalate d'éthylène), principal constituant de nos bouteilles en plastique, est aujourd'hui en France entré dans les mœurs, les élastomères et les thermodurcissables, utilisés pour leurs performances techniques pour des applications principalement dans le domaine des transports, posent quant à eux deux problèmes majeurs : la difficulté à pouvoir les recycler et leur incapacité à pouvoir être thermoformés, et ce à cause de leur structure (ou réseau) tridimensionnelle permanente.

Parmi les nombreuses stratégies qui sont développées pour augmenter la durée de vie des polymères, l'une d'elles consiste en la création de matériaux auto-réparants. Aussi, après un endommagement, les propriétés d'auto-réparation permettent au matériau de recouvrer ses propriétés mécaniques de façon autonome ou *via* l'application d'un stimulus comme la température ou une irradiation UV. Ainsi, un matériau auto-réparant évite la fracture macroscopique rédhibitoire à son utilisation ce qui a pour conséquence d'augmenter significativement sa durée de vie. Deux classes de matériaux auto-réparants se distinguent. La première, dite extrinsèque, repose sur la polymérisation d'une nouvelle matrice au niveau de l'endommagement. Si le matériau subit un nouvel endommagement dans une région précédemment endommagée et réparée, ce processus de réparation irréversible ne permet pas de le réparer de nouveau puisque la capsule d'agent actif a déjà été consommée. La seconde classe de matériaux auto-réparants, dite intrinsèque, s'appuie majoritairement sur la réversibilité ou l'échange de liaisons chimiques au sein du polymère. Cette stratégie, conduisant *a priori* à une réparation infinie, permet en outre d'obtenir, dans certains cas, des matériaux thermoformables, propriété qui sera définie dans le cadre de cette étude comme la capacité qu'a le matériau à être remodelé sans l'utilisation d'un moule.

Ce travail de thèse s'inscrit dans une collaboration, issue d'un projet Rapid DGA, entre Sorbonne Université *via* le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris et les entreprises Seqens (anciennement PCAS) et Expiris. L'objectif est de synthétiser des polymères nanocomposites auto-réparants.

Les matériaux nanocomposites ou matériaux hybrides peuvent être définis comme le mélange « intime » d'une composante organique et d'une composante inorganique, dans lequel au moins une des composantes est de taille nanométrique.<sup>1</sup> A l'instar des matériaux composites, exacerbée par l'échelle sub-micronique des constituants, la nanostructuration de ces systèmes permet dans la majorité des cas d'obtenir des propriétés accrues, voire supplémentaires, par rapport aux composants isolés. En effet, des charges de taille nanométrique peuvent conduire à une nette amélioration des propriétés mécaniques et ce, même à de faibles taux de charge, de par la quantité d'interfaces générée entre les renforts et la matrice organique. De plus, combiner des composantes organiques et inorganiques sous forme de réseaux interpénétrés polymères/oxydes ou isolées et dispersées dans une matrice continue peut offrir aux matériaux hybrides des propriétés supplémentaires inhérentes à chacune des composantes ou à la nature de l'interface hybride. Les matériaux sont alors multifonctionnels ou adaptatifs. Ces derniers se retrouvent dans l'élaboration de matériaux sur mesure, sous forme de matériaux massifs ou de revêtements, pour de nombreuses applications telles que l'optique, l'énergie, les revêtements anti-rayures, autonettoyants et anticorrosifs, ou encore pour la détection d'impacts.<sup>2,3</sup>

Parmi les différentes classes de polymères, les métalpolymères peuvent présenter des propriétés de réparation basées sur des échanges de liaisons. Un métalpolymère ou polymère de coordination, considéré comme un matériau hybride, est un polymère qui contient des ions métalliques soit au sein des unités monomères du squelette macromoléculaire, soit au niveau des groupements latéraux des chaînes macromoléculaires. La liaison métal-ligand est une liaison chimique de moins forte énergie que la liaison covalente mais plus forte que la liaison hydrogène. Les interactions ions métalliques-ligands organiques peuvent donc former des points de réticulation inter-chaînes afin de conduire à la formation de réseaux macromoléculaires avec la capacité de se rompre sous contrainte plus facilement que des liaisons covalentes. De plus, ce sont des liaisons qui peuvent être cinétiquement labiles et qui peuvent donc se reformer sur des échelles de temps courtes : les constantes de dissociation sont faibles alors que les constantes d'association sont élevées.<sup>4,5</sup> Les liaisons métal-ligands sont en outre fortement directionnelles ce qui permet d'obtenir des organisations hiérarchiques.<sup>6,7</sup> Enfin, ces matériaux répondent à des stimuli, comme le pH ou la température, impulsant des réorganisations de liaisons métal-ligands lors de processus de réparation. Comme développé dans le premier chapitre de ce manuscrit, l'état de l'art montre que les

métallopolymères de synthèse sont de bons candidats pour obtenir des matériaux auto-réparants. Pour définitivement s'en convaincre, le meilleur exemple de métallopolymère auto-réparant nous est fourni par le monde du vivant à travers le byssus de mollusques bivalves comme le byssus de moule. En effet, lors d'un endommagement, la réparation des filaments qui le constituent n'est nullement liée à un processus biologique mais s'appuie sur un processus purement chimique qui suit des réactions d'échange de liaisons métal-ligands au sein du matériau.

Le byssus est un ensemble de fibres secrétées par certains mollusques, qui, en marge des propriétés d'auto-réparation, ont un pouvoir adhésif permettant aux mollusques de s'accrocher à un substrat (rocher, piquet en bois, coque de bateau...) (Figure 1 a). Les fibres sont constituées de protéines appelées preCols à base de collagène pouvant s'apparenter à des copolymères à blocs. La composition et l'organisation des fibres leur confèrent à la fois rigidité et extensibilité. Les domaines riches en collagène semi-cristallins hautement organisés et peu déformables apportent la rigidité, alors que les domaines semblables à l'élastine confèrent le comportement élastique. La propriété de réparation trouve son origine dans la présence de domaines riches en ions métalliques et en fonctions histidines formant des liaisons métal-ligands (Figure 1 b). De plus, la présence d'un centre métallique n'est pas étrangère à la formation de structure particulière dans ce biomatériau<sup>8-10</sup> mais est également très importante pour comprendre les propriétés mécaniques du byssus.

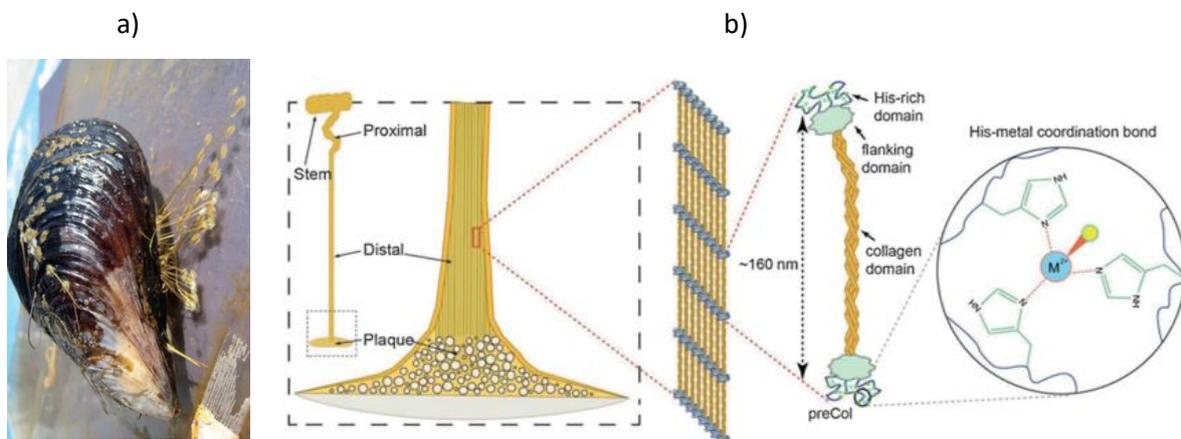


Figure 1 : a) La moule accrochée à son rocher à l'aide de ses byssus et b) composition d'un byssus de moule<sup>11</sup>

La première fonction de la liaison métal-ligand est le renfort mécanique pour des parties non minéralisées : elle permet en effet de réticuler les macromolécules. Les liaisons métal-ligands se trouvent dans le byssus de moule mais également dans les mâchoires de certains invertébrés.<sup>12,13</sup> Ces dernières ont un module d'Young de l'ordre de 10 GPa, ce qui est comparable à des polymères synthétiques de type époxy utilisés dans l'aéronautique (Figure 2). En outre, le byssus de moule a un module d'Young certes plus faible (0,1 GPa) mais se distingue par une importante déformation à rupture (environ 100 %).<sup>14,15,16</sup>

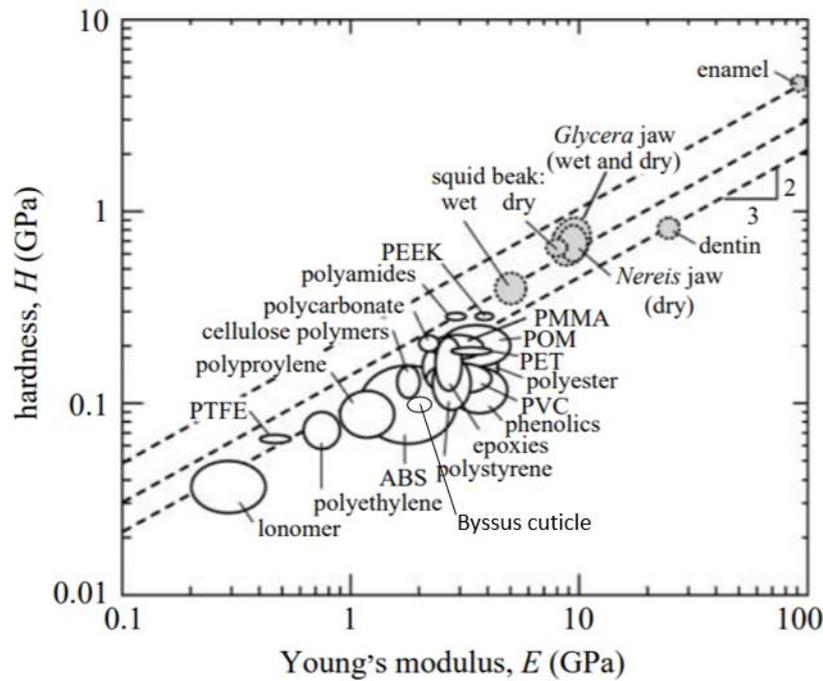


Figure 2 : Rigidité en fonction du module d'Young de polymères d'usage et de bio-métallopolymères <sup>16-18</sup>

Le fait que ces matériaux soient à la fois rigides et extensibles s'explique par la fonction de domaines sacrificiels assurée par les liaisons métal-ligands mais aussi par la microarchitecture du byssus de moule. Des études ont en effet montré que les cuticules du byssus sont constituées d'une matrice dans laquelle sont dispersées des granules.<sup>16,18</sup> Ces microdomaines ont une concentration importante en liaisons métal-ligands ce qui limite les mouvements des macromolécules et les rendent donc rigides. Ainsi, sous compression, les granules en contact permettent d'obtenir de hauts modules, alors qu'à forte déformation, la matrice, avec une densité de réticulation moins importante, prend le relais.

De plus, la faible densité de liaisons métal-ligands permet à la matrice d'avoir des propriétés de réparation. Ainsi, lorsque le byssus subit une déformation importante, les liaisons métal-ligands se rompent avant les liaisons covalentes. Après un retour élastique, elles se reforment conférant ainsi au matériau des propriétés d'auto-réparation et augmentent ainsi sa durée de vie. Ces mécanismes de reformation du réseau macromoléculaire sont lents puisque le byssus de moule recouvre ses propriétés mécaniques en termes de rigidité en une semaine.<sup>19</sup>

L'exemple du byssus de moule permet de mettre en évidence les différents points clés dans l'étude des métallopolymères auto-réparants. Les liaisons métal-ligands permettent de réticuler des macromolécules et donc d'obtenir des réseaux 3D. La concentration en centres métalliques permet de moduler les propriétés mécaniques et induit une micro-ségrégation de phases conférant aux fibres de remarquables propriétés en termes de rigidité mais aussi d'élongation à rupture. Enfin, le caractère non covalent mais dynamique de la liaison métal-ligand permet d'obtenir des propriétés de réparation.

Le rôle des liaisons métal-ligands dans les propriétés du byssus permet d'énoncer les objectifs de ce travail de thèse. En effet, *via* une approche bio-inspirée, nous avons élaboré dans des conditions de chimie douce de nouveaux matériaux polymères nanocomposites auto-réparants. Pour ce faire, nous avons d'une part mis à profit la facilité de polymérisation des polymères polyvinyliques à partir de monomères commerciaux, ainsi que leur richesse en termes de variété de fonctions accessibles. D'autre part, la versatilité de la chimie de coordination, qui permet de moduler les forces de liaison à l'interface hybride par différents modes de complexation des ligands présents sur les groupements latéraux du squelette organique macromoléculaire et des cations métalliques, nous a permis d'obtenir de nouveaux réseaux chimiques permanents avec les propriétés dynamiques désirées.

Le système étudié dans ce travail est un réseau chimique hybride de type élastomère, constitué d'un copolymère avec des fonctions pendantes. Cette composante organique forme des liaisons métal-ligands avec une composante inorganique qui est un oxo-oligomère de titane. Ainsi, l'élastomère est réticulé *via* la formation de complexes de coordination à l'interface hybride organique/inorganique. La synthèse des copolymères hybrides ainsi que les caractérisations structurales et thermomécaniques, en particulier la mise en évidence de la réticulation des chaînes macromoléculaires et l'étude de l'impact de la composante inorganique sur la rigidité et la déformation des polymères, sont présentées dans le chapitre 2. Nous avons choisi d'étudier trois types de groupements latéraux pouvant former des liaisons métal-ligands : un groupement imidazole, ligand monodentate du titane ; une fonction carboxylate, ligand bidentate pontant et un  $\beta$ -cétoester, ligand bidentate chélatant du cation métallique étudié.

La liaison métal-ligand doit rendre les points de réticulation dynamiques afin d'apporter les propriétés d'auto-réparation, voire de thermoformage grâce à la redistribution des liaisons métal-ligands et la ré-organisation concomitante du réseau tridimensionnel après endommagement. Aussi, le chapitre 3 du manuscrit expose la mise en évidence des propriétés de réparation thermo-stimulée et de thermoformabilité, apportées par le caractère dynamique de la liaison métal-ligand. Les différents paramètres clefs influençant l'efficacité de réparation des élastomères hybrides, déterminés majoritairement par des essais mécaniques à fortes déformations (essais de traction), y sont présentés ainsi qu'une proposition du mécanisme qui conduit aux propriétés ciblées grâce à des expériences de fluage et de relaxation de contrainte.

## Références

1. IUPAC, *Compendium of chemical terminology*. (1997).
2. Nicole, L., Laberty-Robert, C., Rozes, L. & Sanchez, C. Hybrid materials science: A promised land for the integrative design of multifunctional materials. *Nanoscale* **6**, 6267–6292 (2014).
3. Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. & Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 696–753 (2011).
4. Yount, W. C., Juwarker, H. & Craig, S. L. Orthogonal Control of Dissociation Dynamics Relative to Thermodynamics in a Main-Chain Reversible Polymer. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 15302–15303 (2003).
5. Yount, W. C., Loveless, D. M. & Craig, S. L. Strong means slow: Dynamic contributions to the bulk mechanical properties of supramolecular networks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **44**, 2746–2748 (2005).
6. Ishizu, K.-I. *et al.* Roles of Disulfide Linkage and Calcium Ion-Mediated Interactions in Assembly and Disassembly of Virus-Like Particles Composed of Simian Virus 40 VP1 Capsid Protein. *J. Virol.* **75**, 61–72 (2001).
7. Brodin, J. D. *et al.* Evolution of metal selectivity in templated protein interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8610–8617 (2010).
8. Alies, B., Hureau, C. & Faller, P. The role of metal ions in amyloid formation: General principles from model peptides. *Metallomics* **5**, 183–192 (2013).
9. Tainer, J. A., Roberts, V. A. & Getzoff, E. D. Metal-binding sites in proteins. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2**, 582–591 (1991).
10. Sanghamitra, N. J. M. & Ueno, T. Expanding coordination chemistry from protein to protein assembly. *Chem. Commun.* **49**, 4114–4126 (2013).
11. Degtyar, E., Harrington, M. J., Politi, Y. & Fratzl, P. The Mechanical Role of Metal Ions in Biogenic Protein-Based Materials. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53**, 12026–12044 (2014).
12. Lichtenegger, H. C., Schöberl, T., Bartl, M. H., Waite, H. & Stucky, G. D. High abrasion resistance with sparse mineralization: Copper biomineral in worm jaws. *Science* **298**, 389–392 (2002).
13. Broomell, C. C., Mattoni, M. A., Zok, F. W. & Waite, J. H. Critical role of zinc in hardening of Nereis jaws. *J. Exp. Biol.* **209**, 3219–3225 (2006).

14. Harrington, M. J., Masic, A., Holten-Andersen, N., Waite, J. H. & Fratzl, P. Iron-clad fibers: A metal-based biological strategy for hard flexible coatings. *Science* **328**, 216–220 (2010).
15. Holten-Andersen, N. *et al.* Metals and the integrity of a biological coating: The cuticle of mussel byssus. *Langmuir* **25**, 3323–3326 (2009).
16. Holten-Andersen, N., Zhao, H. & Waite, J. H. Stiff coatings on compliant biofibers: The cuticle of *Mytilus californianus* byssal threads. *Biochemistry* **48**, 2752–2759 (2009).
17. Broomell, C. C. *et al.* Mineral minimization in nature's alternative teeth. *J. R. Soc. Interface* **4**, 19–31 (2007).
18. Holten-Andersen, N., Fantner, G. E., Hohlbauch, S., Waite, J. H. & Zok, F. W. Protective coatings on extensible biofibres. *Nat. Mater.* **6**, 669–672 (2007).
19. Harrington, M. J., Gupta, H. S., Fratzl, P. & Waite, J. H. Collagen insulated from tensile damage by domains that unfold reversibly: In situ X-ray investigation of mechanical yield and damage repair in the mussel byssus. *J. Struct. Biol.* **167**, 47–54 (2009).



# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>9</b>
<b>Abréviations</b> .....	<b>11</b>
<b>Chapitre 1 : Métallopolymères auto-réparants</b> .....	<b>13</b>
I. Les différents phénomènes de réparation .....	18
II. La réparation intrinsèque de métallopolymères.....	25
<b>Chapitre 2 : Matériaux hybrides polyvinyliques</b> .....	<b>49</b>
I. La composante organique : synthèse et caractérisations .....	55
II. Description de la composante inorganique et interaction avec les fonctions complexantes ....	70
III. Synthèse et caractérisations de matériaux hybrides .....	97
<b>Chapitre 3 : Propriétés de thermoréparation de matériaux hybrides</b> .....	<b>139</b>
I. Approche qualitative de la dynamique au sein de matériaux hybrides.....	144
II. Quantification des propriétés de thermoréparation .....	150
III. Mise en évidence de la dynamique des points de réticulation.....	187
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>213</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>217</b>



# Abréviations

<b><u>Abréviation</u></b>	<b><u>Nom complet</u></b>
Abu	acrylate de butyle
AEt	acrylate d'éthyle
AIBN	azo-bisisobutyronitrile
ATG	analyse thermogravimétrique
BuOH	1-butanol
CDCl <sub>3</sub>	chloroforme deutéré
diMH	1,6-hexanediol diméthacrylate
DMTA	analyse dynamique mécanique en température
E'	module de stockage en tension
E''	module de perte en tension
G'	module de stockage de cisaillement
G''	module de perte de cisaillement
IR	infrarouge
MAA	acide méthacrylique
MEAA	2-(méthacryloyloxy)éthyl acétoacétate
Melm	1-méthylimidazole
M <sub>n</sub>	masse molaire moyenne en nombre
M <sub>w</sub>	masse molaire moyenne en masse
PAbu	poly(acrylate de butyle)
PdBTi	polydibutyltitanate
PMAA	poly(acide méthacrylique-co-acrylate de butyle)
PMEAA	poly(2-(méthacryloyloxy)éthyl acétoacétate-co-acrylate de butyle)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PVIm	poly(1-vinylimidazole-co-acrylate de butyle)
RMN	résonance magnétique nucléaire
SEC	chromatographie par exclusion stérique
tanδ	facteur de perte
T <sub>g</sub>	température de transition vitreuse
THF	tétrahydrofurane
T <sub>v</sub>	température de réarrangement topologique
T <sub>α</sub>	température de transition α
VIm	1-vinylimidazole
ε <sub>b</sub>	déformation à rupture
σ <sub>b</sub>	contrainte à rupture



## **Chapitre 1 :**

# **Métallopolymères auto-réparants**



## Table des matières

Introduction.....	17
I. Les différents phénomènes de réparation .....	18
I. A. La réparation extrinsèque .....	18
I. B. La réparation intrinsèque.....	20
II. La réparation intrinsèque de métallopolymères.....	25
II. A. Définition des métallopolymères et voies de synthèse .....	25
II. B. Les différents points clefs dans la réparation de métallopolymères .....	28
Conclusion .....	40
Références.....	43



## Introduction

Une des stratégies suivie pour augmenter la durée de vie des matériaux polymères consiste à éliminer les endommagements qu'ils peuvent subir en élaborant des matériaux auto-réparants. Un matériau auto-réparant est un matériau qui peut recouvrer ses propriétés mécaniques après un endommagement sans apport de matière supplémentaire (Figure 1 - 1). Par abus de langage, un matériau est dit auto-réparant alors même que la réparation peut être déclenchée par un stimulus (température, UV, *etc.*). Les matériaux se réparant sans stimulus externe sont alors parfois appelés « matériaux auto-réparants autonomes ». L'efficacité de réparation est définie comme le rapport de la grandeur mécanique du matériau réparé sur la grandeur mécanique du matériau brut avant endommagement.<sup>1</sup>

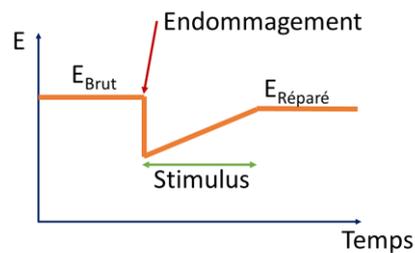


Figure 1 - 1 : Recouvrance des propriétés mécaniques (par exemple le module élastique  $E$ ) d'un matériau auto-réparant au cours du temps<sup>2</sup>

Le thermoformage est quant à lui défini comme la capacité qu'a un matériau massif à changer et à conserver plusieurs formes. Dans le cadre de polymères réticulés, l'auto-réparation et le thermoformage reposent tous les deux sur la création, généralement thermostimulée, d'un nouveau réseau topologique sans apport extérieur de matière et donc sans modification chimique du matériau.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons aux principales stratégies décrites dans la littérature afin de concevoir des réseaux chimiques avec des propriétés de réparation stimulée. Puis, nous nous focaliserons sur les métallopolymères, dont les propriétés de réparation s'appuient sur le caractère dynamique de la liaison métal-ligand.

## I. Les différents phénomènes de réparation

Il existe deux grandes stratégies de réparation stimulée des réseaux de polymères. La première consiste à combler les défauts issus de l'endommagement subi par le matériau *via* la polymérisation d'agents réparants introduits dans le matériau au moment de sa mise en œuvre. Cette stratégie est appelée **réparation extrinsèque** (Figure 1 - 2 a) et b). La seconde méthode consiste à introduire des points de réticulation dynamiques dans la matrice polymère (Figure 1 - 2 c). Cette stratégie est dite **intrinsèque** car elle ne suppose pas l'ajout de matière dans la matrice. Nous détaillerons ici les avantages et les inconvénients de ces méthodes.

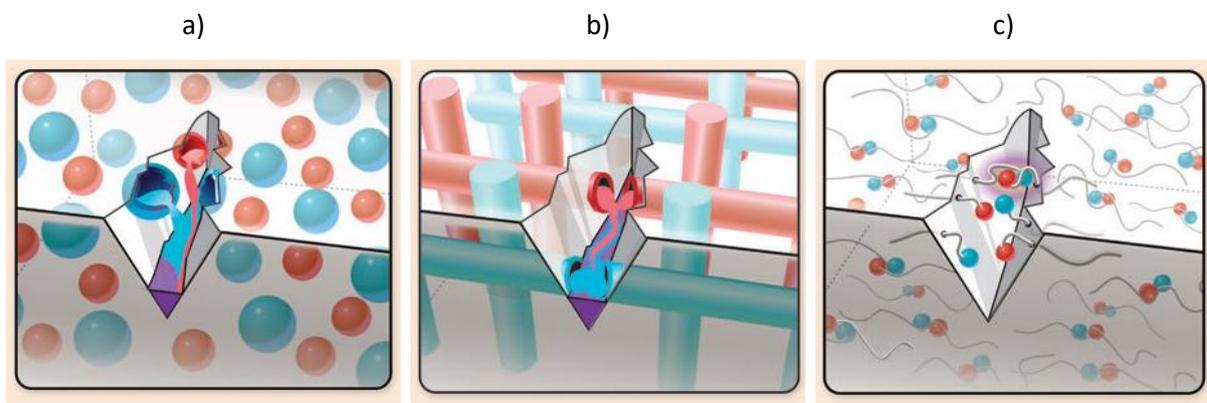


Figure 1 - 2 : Représentation schématique de la réparation extrinsèque a) par l'encapsulation d'agents réparants dans des microcapsules isolées, b) par l'encapsulation d'agents réparants dans un réseau de fibres creuses et c) de la réparation intrinsèque<sup>3</sup>

### I. A. La réparation extrinsèque

Dans le cadre d'une réparation extrinsèque, le phénomène de réparation a lieu *via* la libération d'agents réparants lors de l'endommagement (Figure 1 - 3). Ces agents sont répartis dans la matrice de polymère ainsi qu'un catalyseur et/ou qu'un agent réticulant. Lorsqu'une fissure se propage, les capsules (ou les fibres) se brisent et libèrent les agents réparants qui polymérisent comblant ainsi la fissure. Les propriétés mécaniques du matériau sont donc recouvrées.

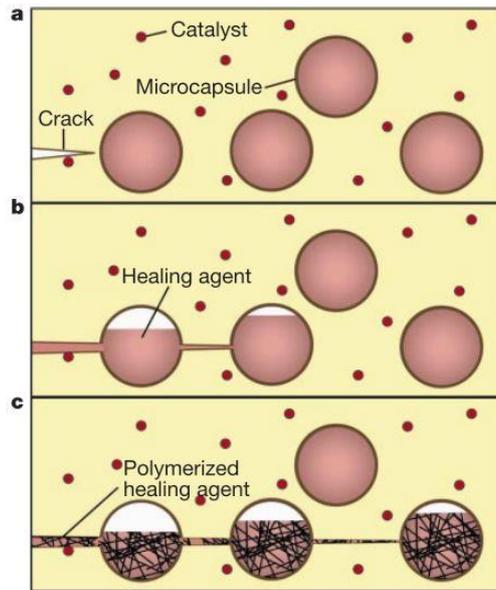


Figure 1 - 3 : Représentation schématique d'une réparation extrinsèque : a) la fissure se propage, b) la propagation de la fissure casse les microcapsules et relargue les agents réparants dans la fissure et c) l'agent réparant polymérise au contact d'un catalyseur<sup>4</sup>

Les capsules peuvent être composées d'une coquille de poly(urea-formaldéhyde) et sont réalisées par des procédés d'émulsion.<sup>5,6</sup> Elles se doivent d'être suffisamment fragiles pour être rompues lors de la propagation de la fissure. Elles doivent également avoir une stabilité de l'ordre du temps de vie du matériau<sup>7</sup> et ne pas être poreuses à l'agent réparant. En ce qui concerne les fibres creuses, il peut s'agir de « pipettes de verre »<sup>8</sup> dans lesquelles est introduit l'agent réparant. Ces réservoirs d'agents réparants doivent être stables thermiquement et dans le temps.

Lors de la réparation, la réaction de polymérisation doit avoir lieu rapidement à la température d'utilisation du matériau. Les premiers composites auto-réparants basés sur des microcapsules ont été introduits dans les années 2000 par White *et al.*<sup>4</sup> Dans une matrice époxy, ils ont introduit des microcapsules de monomères (dicyclopentadiène, DCPD) et des microcapsules de catalyseur de Grubbs (Figure 1 - 4 a). Le DCPD présente l'avantage de ne pas s'auto-polymériser, d'être stable dans le temps et de pouvoir se déverser dans la fissure. L'analyse du matériau ainsi réparé montre une recouvrance de ses propriétés mécaniques en traction de l'ordre de 75 % en termes de contrainte à rupture (Figure 1 - 4 b). D'autres systèmes ont également été étudiés, se basant sur la polymérisation de polysiloxane<sup>9</sup> ou sur la polymérisation radicalaire d'époxydes vinyliques.<sup>10</sup>

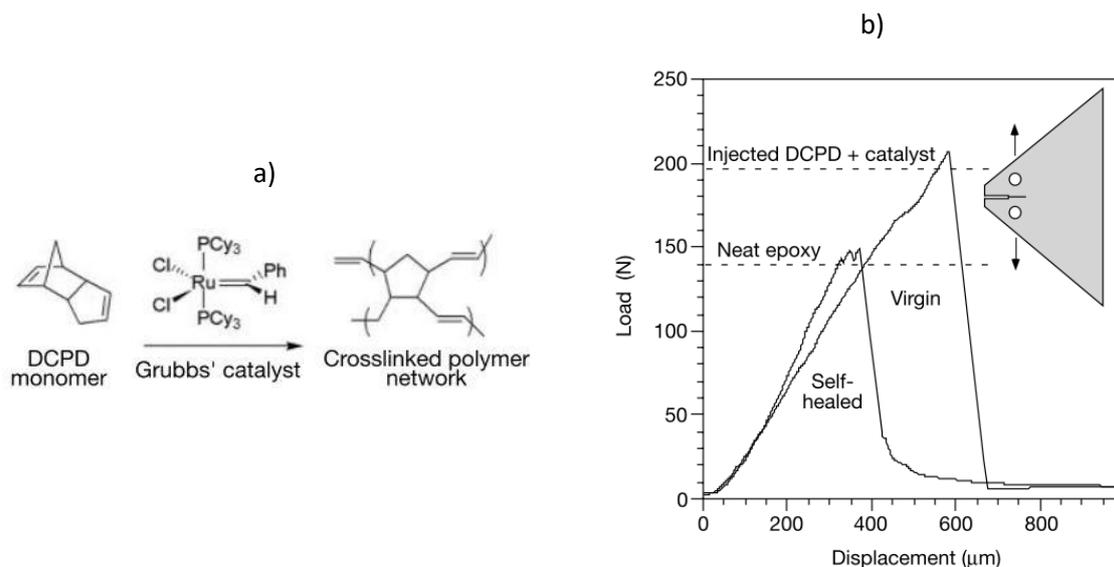


Figure 1 - 4 : a) Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse du dicyclopentadiène initiée par un catalyseur de Grubbs et b) courbes de charges d'un matériau vierge et d'un matériau fissuré-réparé<sup>4</sup>

Les procédés de réparation extrinsèque présentent de bonnes performances concernant l'efficacité de réparation. Cependant, la réparation est unique dans la mesure où elle est liée à la quantité d'agents réparants introduite. En effet, si un endommagement se produit une seconde fois au même endroit, il ne sera pas possible d'envisager une nouvelle réparation puisque l'agent réparant aura été préalablement consommé.

### I. B. La réparation intrinsèque

Les propriétés de réparation intrinsèque, dans le cas de réseaux tridimensionnels, reposent sur la réversibilité des liaisons au niveau des points de réticulation dans une matrice polymère. Il peut s'agir de liaisons supramoléculaires telles que des liaisons hydrogènes<sup>11</sup> ou des interactions  $\pi$ - $\pi$ ,<sup>12</sup> de liaisons covalentes<sup>13-15</sup> ou encore de liaisons de coordination métal-ligands. Lors d'un endommagement, le caractère réversible ou dynamique de ces liaisons permet de réarranger le réseau tridimensionnel de manière à réparer le matériau. Cette réparation est donc *a priori* illimitée contrairement aux procédés de réparation extrinsèque, car elle ne repose que sur la composition chimique du matériau.

L'un des premiers exemples de réparation intrinsèque de réseaux de polymère s'appuie sur la réversibilité en fonction de la température de la réaction de Diels-Alder (Figure 1 - 5). Les points de réticulation de la matrice polymère sont, en effet, issus de la cycloaddition d'un alcène et d'un diène présents sur les groupements latéraux des chaînes macromoléculaires. Par la réaction inverse, l'ouverture des cycles conduit à la dé-réticulation des chaînes, la matrice polymère peut donc ainsi être remoulée et réparée par reconstitution du réseau.<sup>14,16-18</sup>

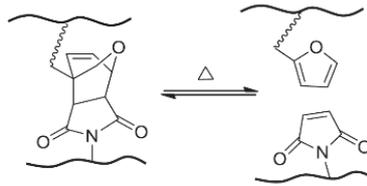


Figure 1 - 5 : Exemple de réticulation dynamique s'appuyant sur la réaction de Diels-Alder<sup>16</sup>

Dans ce type de polymère thermo-réparant, les points de réticulation peuvent donc se redistribuer au sein du matériau en faisant appel à des mécanismes dissociatifs ; il y a donc une chute brutale de la viscosité lors du processus de réparation.<sup>19</sup> Ce type de matériau est alors nommé réseau covalent adaptable à mécanisme dissociatif. Ils peuvent être mis en regard avec les réseaux covalents à mécanisme associatif (Figure 1 - 6). Pour ces derniers, le mécanisme permet de garder une densité de réticulation constante tout au long du processus de réparation. Une mise en œuvre par thermoformage sans l'utilisation d'un moule peut donc être envisagée.

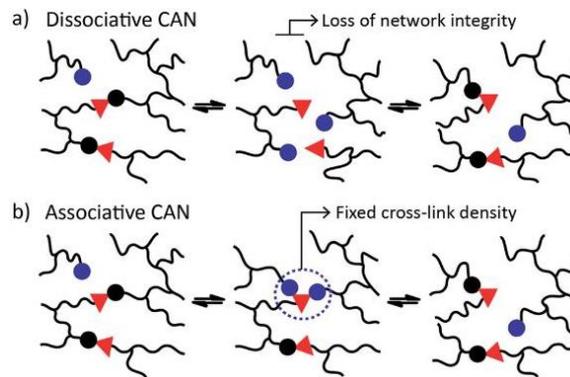


Figure 1 - 6 : Représentation schématique de réseau covalent adaptable à mécanisme a) dissociatif et b) associatif<sup>20</sup>

L'un des exemples de polymères réticulés de manière dynamique *via* un mécanisme associatif est basé sur la réaction de transestérification (Figure 1 - 7 a).<sup>15</sup> La liaison covalente au point de réticulation est rompue uniquement quand une nouvelle liaison est formée. Ainsi, ce mécanisme nécessite qu'il y ait toujours des fonctions libres dans la matrice et permet que le nombre de points de réticulation reste constant à tout moment. C'est pourquoi il n'y a pas de chute de la viscosité lors des processus de réparation. Ainsi, la stabilité dimensionnelle de l'échantillon permet le thermoformage sans moule (Figure 1 - 7 b).

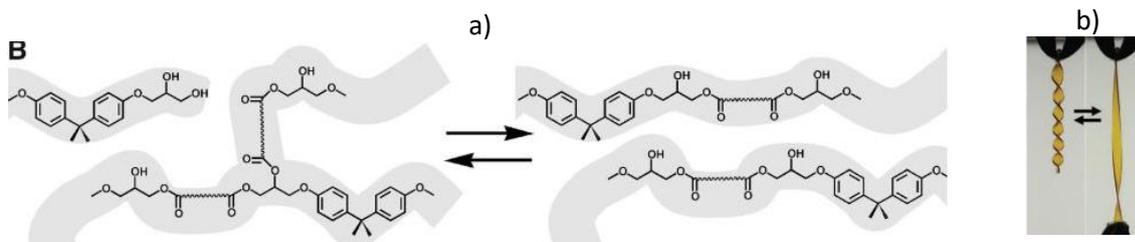


Figure 1 - 7 : a) Réarrangement topologique *via* des réactions d'échange associatif basées sur une transestérification et b) thermoformage d'un thermodur<sup>15</sup>

D'autres types de réactions peuvent être mises à profit afin d'introduire des liaisons covalentes réversibles dans un réseau polymère, avec un comportement de vitrimère, comme la transcarbamylation,<sup>21</sup> la transcarbonation,<sup>22</sup> la transalkylation des liaisons C-N,<sup>23</sup> ou encore l'échange d'amines et d'uréthanes vinylogues.<sup>24</sup>

L'utilisation de radicaux permet également d'obtenir des polymères réticulés de façon dynamique *via* des mécanismes associatifs (Figure 1 - 8).

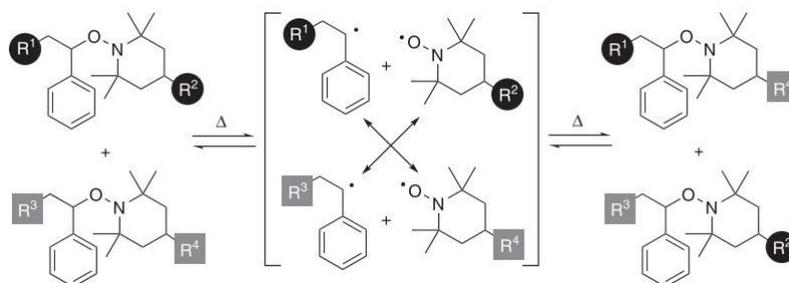


Figure 1 - 8 : Exemple de réticulation dynamique s'appuyant sur des réactions radicalaires<sup>25</sup>

Par exemple, Scott *et al.*<sup>26</sup> utilisent un copolymère à base de pentaérythritol tétrakis(3-marcoptopropionate) (PETMP, Figure 1 - 9 a) et de tri(éthylène glycol) divinyle éther (TEGDVE, Figure 1 - 9 a) auquel ils ajoutent un cycle à base de soufre, le 2-méthyl-7-méthylène-1,5-dithiacyclooctane (MDTO, Figure 1 - 9 a). Ce cycle permet d'induire des réactions de transfert de chaîne par addition-fragmentation photo-activées (Figure 1 - 9 b). Ces réactions entraînent une réorganisation du réseau de chaînes et donc elles permettent au matériau de relâcher les contraintes. La Figure 1 - 9 c) montre ainsi qu'un échantillon peut être reformé de manière permanente *via* l'application d'un photo-stimulus.

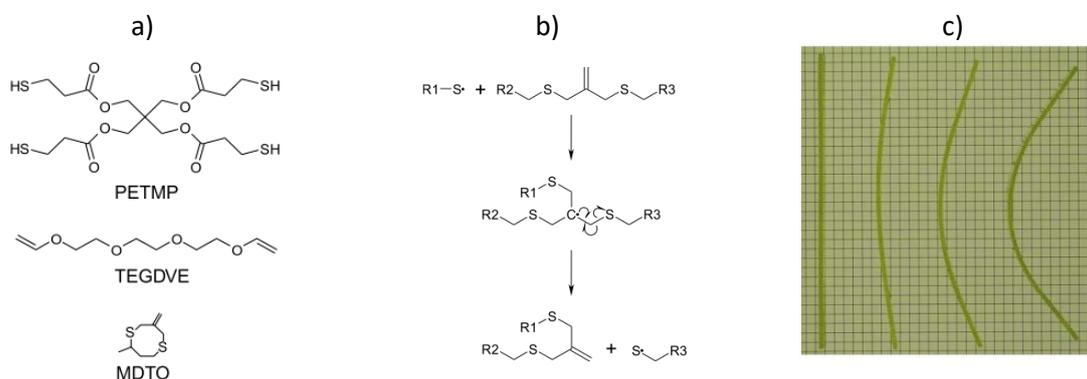


Figure 1 - 9 : a) Monomères utilisés, b) mécanisme de transfert de chaîne entre squelettes de polymère et c) échantillons soumis à une irradiation contenant de droite à gauche 0 %, 25 %, 50 % et 75 % de MDTO<sup>26</sup>

Des matériaux présentant des réticulations dynamiques peuvent également s'obtenir en utilisant des interactions non covalentes. Alors, lorsqu'une contrainte est appliquée, les liaisons les plus faibles sont les premières à se rompre. De plus, de par leur caractère dynamique, elles peuvent se reformer lors d'essai de traction et donc permettre d'atteindre des déformations à rupture plus importantes<sup>27</sup> comme il l'a été montré sur le byssus de moule (Figure 1 - 10).

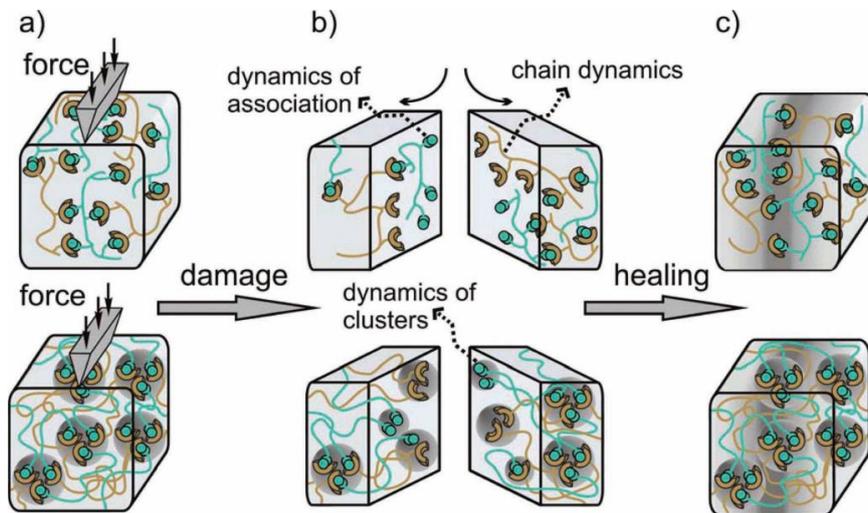


Figure 1 - 10 : Mécanisme d'auto-réparation pour un matériau supramoléculaire : a) lorsque le matériau est coupé, les liaisons supramoléculaires se rompent préférentiellement, b) les liaisons peuvent se reformer à la surface de la fracture et c) lorsque les surfaces de fissures sont mises en contact, un nouveau réseau se forme<sup>28</sup>

La mise à profit de la réversibilité des liaisons hydrogènes dans des architectures supramacromoléculaires a été l'une des premières à être utilisée dans le cadre de polymères auto-réparants. Dans la mesure où la liaison hydrogène est une liaison faible, les liaisons hydrogènes sont hautement dynamiques et permettent donc de créer des réseaux physiques pouvant être réarrangés après un endommagement. La difficulté consiste à construire des motifs très cohésifs pour créer un réseau physique permettant d'apporter une rigidité importante au système. Comme le montre la Figure 1 - 11, ces motifs s'appuient souvent sur des fonctions urées ou pyridines. Le principal inconvénient de l'utilisation de liaisons hydrogènes pour la réparation de polymères supramoléculaires est la « passivation » de la surface endommagée : la surface de l'échantillon laissée libre après un endommagement reforme des liaisons hydrogènes dans la masse si la mise en contact des deux surfaces endommagées se fait tardivement.<sup>11,29</sup> De plus, une ségrégation de phases entre des domaines riches en liaisons hydrogènes et des domaines moins riches semble être un critère déterminant pour obtenir des réseaux auto-réparants.<sup>30-32</sup>

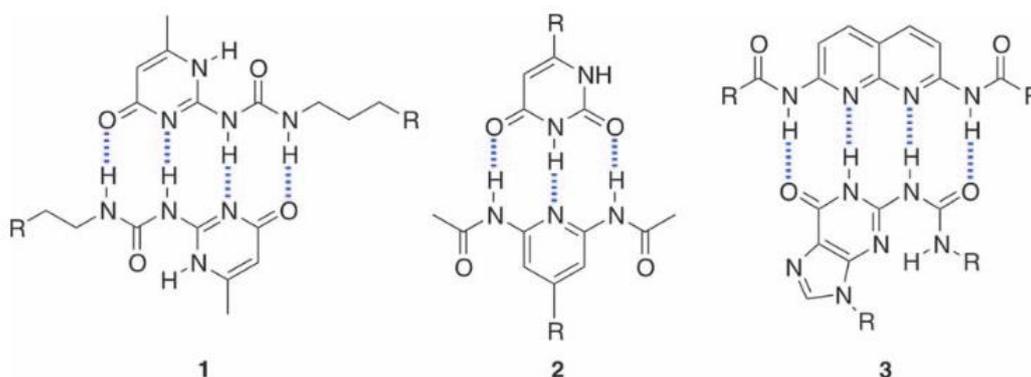


Figure 1 - 11 : Exemples de dimères formés par des liaisons hydrogènes<sup>33-35</sup>

Concernant les approches établies sur une dynamique de réseaux non covalents, les systèmes supramoléculaires basés sur des liaisons hydrogènes sont les plus décrits dans la littérature. Toutefois, il existe d'autres matériaux polymères utilisant des interactions  $\pi$ - $\pi$  ou encore des liaisons métal-ligands qui font l'objet d'un développement dans la seconde partie de ce chapitre.

Ainsi, pour obtenir des matériaux auto-réparants, la réparation extrinsèque repose sur la formation d'un nouveau réseau au niveau des fissures. Cette stratégie ne permet pas d'obtenir des propriétés de thermoformage puisque le réseau 3D est conservé. De plus, elle est de plus limitée par la quantité d'agents réparants introduite. La réparation intrinsèque est, quant à elle, basée sur la réversibilité de liaisons chimiques (liaisons covalentes comme liaisons supramoléculaires) au sein de la matrice et donc sur un réarrangement du réseau pour obtenir des propriétés de réparation voire de thermoformage. Elle est donc considérée comme illimitée. L'utilisation de mécanismes d'échange associatif permet de conserver la densité de liaisons lors des processus de remise en forme. Le matériau conserve donc son intégrité macroscopique tridimensionnelle. De plus, dans le cas de réactions d'échange thermostimulées, la viscosité du polymère varie graduellement, ce qui permet une manipulation plus aisée des matériaux et donc une remise en forme par des procédés classiques de l'industrie plasturgique comme l'injection-moulage.<sup>15</sup> C'est pourquoi cette stratégie semble particulièrement pertinente pour obtenir des réseaux de polymères auto-réparants et thermoformables. Nous nous concentrons par la suite sur des réseaux dont la dynamique est apportée par des liaisons métal-ligands dans la mesure où les propriétés de thermoformabilité semblent plus facilement ajustables de par la versatilité qu'offre la chimie de coordination aux matériaux dits dynamiques.

## II. La réparation intrinsèque de métallopolyères

### II. A. Définition des métallopolyères et voies de synthèse

Un métallopolyère, ou polyère de coordination, peut être défini comme un polyère qui contient des ions métalliques au sein des unités monomères, du squelette macromoléculaire ou au niveau de groupements latéraux des chaînes macromoléculaires. Les centres métalliques, métaux de transition ou métalloïdes, lanthanides ou actinides, lorsqu'ils sont associés à un édifice macromoléculaire, permettent aux polyères de présenter des propriétés inhérentes à la présence des ions comme l'électrochromisme,<sup>36</sup> la luminescence<sup>37</sup> ou la conductivité.<sup>38</sup> De plus, les centres métalliques présentent l'intérêt de pouvoir répondre à différents stimuli extérieurs comme la température, le pH ou encore l'irradiation UV. Cette famille de matériaux est particulièrement intéressante dans le contexte de la recherche de propriétés de réparation ou de thermoformage dans la mesure où la nature des liaisons qui lient l'ion métallique à la composante polyère permettent d'induire des échanges de liaisons métal-ligands avec l'utilisation d'un stimulus.

De plus, la nature des liaisons qui lient la composante polyère au centre métallique joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés des métallopolyères, cela aussi bien en termes de fonctionnalité inhérente à la nature même de l'ion métallique que lorsque l'objectif est d'atteindre des propriétés dynamiques. En effet, alors que des liaisons métal-ligands fortes (à fort caractère covalent) conduisent à des liaisons statiques ou irréversibles ; des liaisons faibles et labiles, non-covalentes, de coordination conduisent à des liaisons réversibles, dynamiques ou métallosupramoléculaires.<sup>39</sup> Typiquement, des associations de type acide/base de Lewis sont utilisées pour former des supramacromolécules. L'avantage est alors de combiner la chimie de coordination et la chimie des polyères qui permet d'envisager de nombreux ligands organiques susceptibles de réagir avec des ions métalliques. Il existe ainsi un large choix de couples ligand/centre métallique qui permet de fabriquer sur mesure des blocs avec une stabilité cinétique et thermodynamique appropriée.

Ciardelli, dès les années 1960, propose une classification des métallopolyères en fonction de leur architecture et de la force des liaisons (Figure 1 - 12).<sup>40</sup> Dans le cas des métallopolyères de type I, le complexe ion métallique est lié chimiquement au polyère *via* une fonction pendante. La nature des liaisons des complexes métal-organiques peuvent être de simples interactions électrostatiques, des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. Dans ceux de type II, le métal est lié chimiquement au squelette macromoléculaire. Pour ceux du type III, le centre métallique fait quant à lui partie de la matrice polyère sans liaison chimique, seulement *via* une interaction physique. Une diversité d'architecture plus large a été plus récemment décrite, issue du caractère polydentate des

ligands comme de par la versatilité qu'offre la chimie macromoléculaire. En marge des chaînes linéaires ou des groupements latéraux, il existe des métallopolymères sous forme d'étoiles, de systèmes hyperbranchés ou dendritiques (Figure 1 - 13).<sup>39</sup>

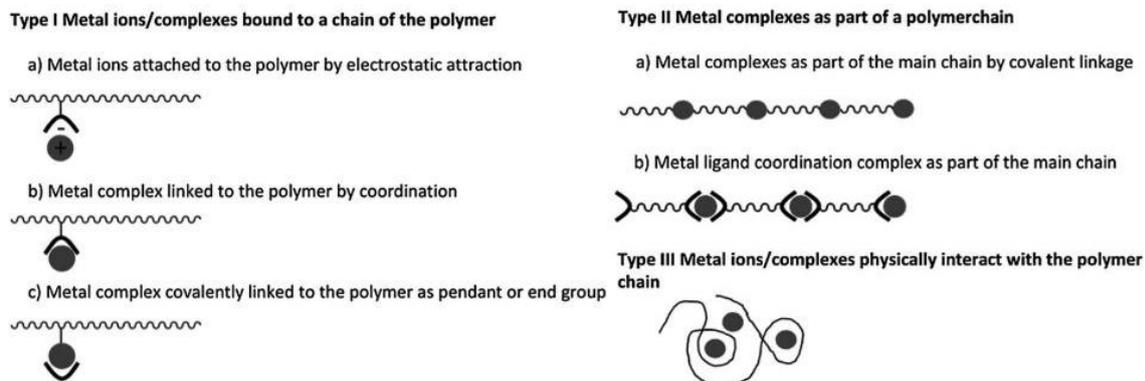


Figure 1 - 12 : Représentation schématique des architectures des métallopolymères au sens de Ciardelli<sup>41</sup>

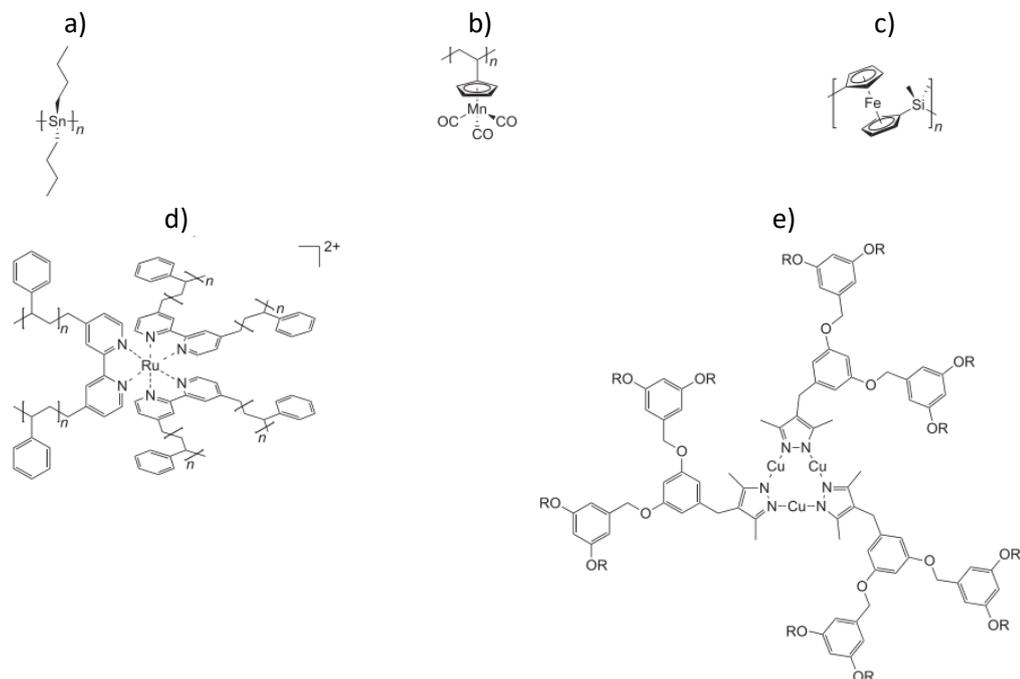


Figure 1 - 13 : Centre métallique a) dans la chaîne principale, b) sur un groupement latéral et métallopolymère c) linéaire, d) en étoile et e) dentritique<sup>39</sup>

Schubert<sup>42</sup> a rassemblé dans un article de revue les différentes voies de synthèse des métallopolymères afin d'obtenir l'architecture désirée (Figure 1 - 14) :

- Ib1 : Le complexe est pré-existant sur le monomère. Si le complexe est stable pendant la polymérisation, cette stratégie permet de s'assurer qu'il n'y a pas de ligand ou de métal libre dans le métallopolymère.
- Ib2 : Un polymère contenant un groupement fonctionnel est synthétisé dans un premier temps. Dans un second temps, le métallopolymère se forme par l'ajout du complexe organo-métallique *via* cette fonctionnalité.
- Ib3 : Un polymère contenant un ligand est synthétisé et le complexe se forme par l'ajout du composé métallique. Cette voie de synthèse permet de faire varier le taux de ligand/métal facilement.
- IIb1 : La synthèse se base sur des monomères cycliques qui permettent l'obtention de polymères linéaires par ouverture du cycle.
- IIb2 : Le métallopolymère est obtenu par polycondensation de monomères « complexes de coordination ».
- IIb3 : Il s'agit d'une polymérisation par étapes entre un oligomère qui porte deux ligands et le métal correspondant.

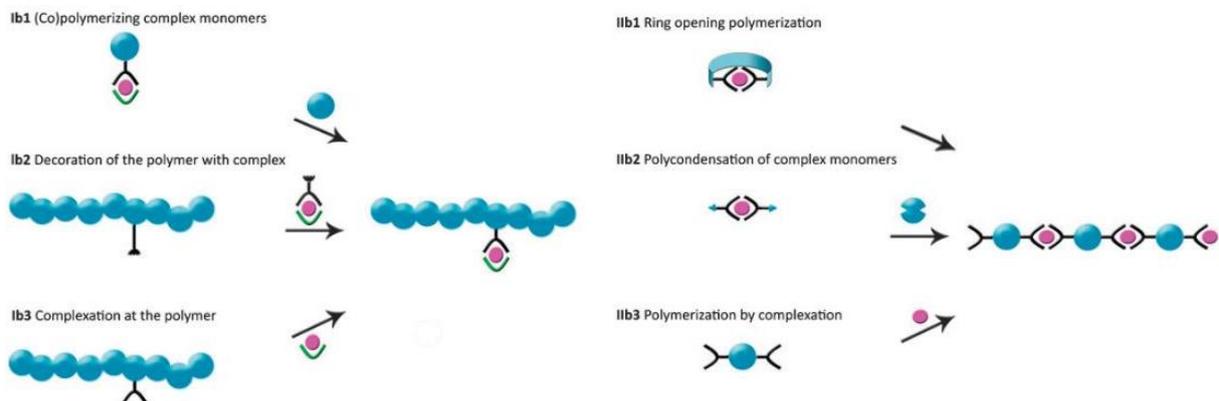


Figure 1 - 14 : Représentation schématique des différentes voies de synthèse de métallopolymères<sup>41</sup>

En résumé, deux grandes stratégies peuvent être suivies. La première, « grafting onto », consiste à synthétiser un polymère contenant un ligand *via* n'importe quelle voie de synthèse puis d'y attacher le centre métallique. La seconde, « grafting from », consiste en l'utilisation d'un monomère ou d'un oligomère, déjà en interaction avec le centre métallique, qui est dans un second temps polymérisé. Il est alors nécessaire, lorsque cette seconde stratégie est suivie, que le processus de polymérisation, en chaîne ou par étapes, ne soit pas affecté par la présence du centre métallique. Il peut, en effet, se produire des réactions secondaires ce qui limite l'obtention de fortes masses molaires. Dans la mesure où la liaison métal-ligand peut être réversible (en regard de la liaison

covalente), des processus de dépolymérisation peuvent avoir lieu.<sup>43,42</sup> Dans le cadre de l'étude de métallopolymères réparants, la voie de synthèse de type Ib3 est majoritairement suivie : par exemple, la synthèse de copolymères bien définis, de faible dispersité, est effectuée par polymérisation par voie RAFT et l'incorporation du métal se fait dans un second temps par voie solvant. Le solvant est ensuite éliminé lentement pour obtenir un matériau massif macroscopiquement homogène. Cette méthode permet de s'affranchir de réactions secondaires entre le métal et les différents agents RAFT utilisés, mais également de pouvoir caractériser le copolymère purement organique.

A l'instar des réseaux chimiques covalents, les interactions métal-ligands permettent la réticulation des chaînes de polymère, conduisant à des produits insolubles qui présentent une viscosité plus accrue.<sup>44,42</sup> Dans la mesure où la liaison métal-ligand peut être réversible, l'utilisation de réseaux métallopolymères se révèle appropriée pour atteindre la propriété de réparation intrinsèque. Les différents paramètres influençant les propriétés de réparation d'un métallopolymère sont discutés dans la partie suivante.

## II. B. Les différents points clefs dans la réparation de métallopolymères

La Figure 1 - 15 schématise le processus de réparation thermostimulée d'un métallopolymère. Sous l'effet d'un stimulus, les liaisons métal-ligands peuvent se réarranger afin de former un nouveau réseau ce qui permet de réparer un matériau ou de relâcher des contraintes dans le cadre d'un thermoformage. La température est le stimulus le plus souvent utilisé dans la réparation de métallopolymères mais certaines études font également appel à d'autres stimuli, comme la lumière,<sup>45-47</sup> le courant électrique<sup>48</sup> ou encore l'utilisation d'un solvant permettant de redistribuer les liaisons métal-ligands.<sup>49</sup>

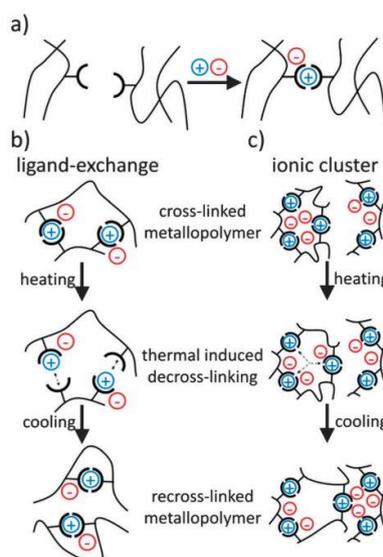


Figure 1 - 15 : Représentation schématique d'une réticulation réversible dans un métallopolymère : a) réticulation des chaînes macromoléculaires par un sel métallique, b) et c) redistribution des points de réticulation par échange de ligands sur le cation métallique<sup>50</sup>

Sauf mention contraire, les métallopolyères décrits dans la suite de ce chapitre sont constitués de chaînes organiques linéaires liées entre elles et donc réticulées par des liaisons métal-ligands *via* les groupements latéraux de la chaîne macromoléculaire. Cependant, dans certains exemples de métallopolyères auto-réparants, le complexe métallique fait partie de la chaîne principale<sup>45,51-54</sup> ou le ligand peut faire partie de la chaîne principale.<sup>55-57</sup> De plus, les centres métalliques utilisés dans les métallopolyères auto-réparants sont principalement sous forme de cations isolés. Il existe tout de même quelques exemples de matériaux dont les liaisons métal-ligands sont concentrées à la surface de nanoparticules fonctionnalisées.<sup>58</sup>

Les réseaux sont alors composés d'un polymère ou d'un oligomère organique ainsi que d'un complexe métal/ligand. On peut se demander dans quelle mesure chaque composante joue un rôle dans les propriétés de réparation stimulée. Cette partie permet de mettre en exergue les paramètres clés qui conduisent au phénomène de réparation, illustrés par différents exemples extraits de la littérature.

La nature chimique du métallopolyère, sa composition, et donc les propriétés mécaniques du matériau, sont les premiers critères qui permettent de moduler les propriétés de réparation stimulée. Par exemple, Bode *et al.*<sup>59</sup> synthétisent un copolymère linéaire constitué d'unités qui portent un ligand terpyridine et un comonomère (Figure 1 - 16) : le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de butyle (BMA) ou le méthacrylate de lauryle (LMA). Les copolymères ont tous le même pourcentage molaire d'unités contenant le ligand terpyridine (8 %) et leur température de transition vitreuse varie en fonction du comonomère : 74°C pour le MMA, -2°C pour le BMA et -65°C pour le LMA. Les différents copolymères sont réticulés par l'ajout de cadmium (II).

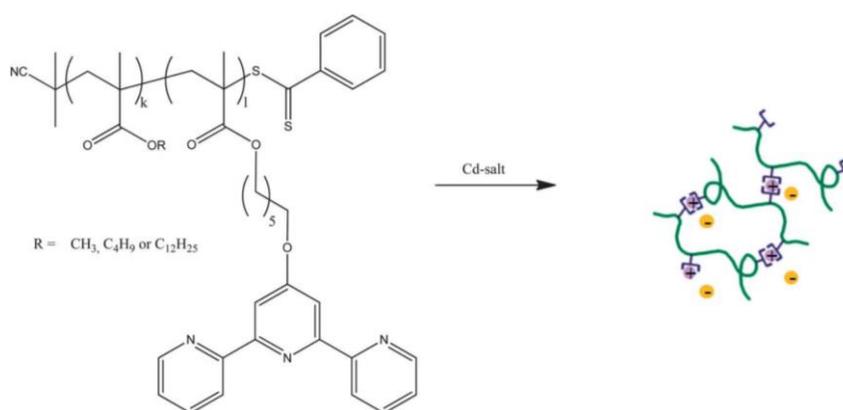


Figure 1 - 16 : Copolymère organique contenant un ligand terpyridine<sup>59</sup>

Les copolymères subissent un endommagement par la formation d'une fissure puis sont traités à chaud. La réparation est observée qualitativement au microscope optique. Le copolymère à base de MMA ayant la température de transition vitreuse la plus élevée ne se répare pas, le

copolymère avec du BMA se répare à 100°C en 2 minutes à au moins dix reprises et le copolymère avec du LMA se répare à des températures plus basses et sur des temps plus courts. **La mobilité des chaînes est donc un facteur clef dans les propriétés de réparation. Plus les segments de chaînes sont mobiles, ce qui se manifeste par des températures de transition vitreuses à basses températures, plus les échanges de liaisons métal-ligands sont aisés. La réparation a donc lieu sur des temps plus courts à des températures moins élevées.** Ces observations ont été confirmées par d'autres études sur des polyacrylates réticulés *via* des liaisons zinc-azote.<sup>60</sup>

L'architecture du copolymère peut également jouer un rôle dans les propriétés de réparation. Par exemple, Mozhdghi *et al.*<sup>61</sup> utilisent un copolymère en brosse contenant une fonction pendante imidazole (Figure 1 - 17 a). Ils synthétisent deux brosses avec une densité de 5 % ou 10 %. Ils y ajoutent du zinc (II) par voie solvant. Les deux polymères ne diffèrent que par l'architecture : le taux métal/ligand est de 4. Des analyses SAXS montrent que le complexe zinc/imidazole tend à s'agréger pour former des microdomaines. Les échantillons sont fissurés puis les deux surfaces sont mises en contact à l'ambiante. La réparation est quantifiée par des mesures de traction uniaxiale (Figure 1 - 17 b et c). La densité de branchement change les propriétés mécaniques du polymère : le module d'Young du métallopolymère avec une densité de 10 % de fonctions pendantes est de 9 MPa et celui avec une densité de 5 % est de 27 MPa. **Le matériau le plus rigide a alors une efficacité de réparation moindre que celui ayant une mobilité de chaînes plus importante.** Bose *et al.*<sup>62</sup> ont également montré l'impact de la rigidité du polymère organique sur les propriétés de réparation en utilisant un copolymère à bloc polystyrène-poly(acrylate de butyle) réticulé *via* des liaisons terpyridine-manganèse.

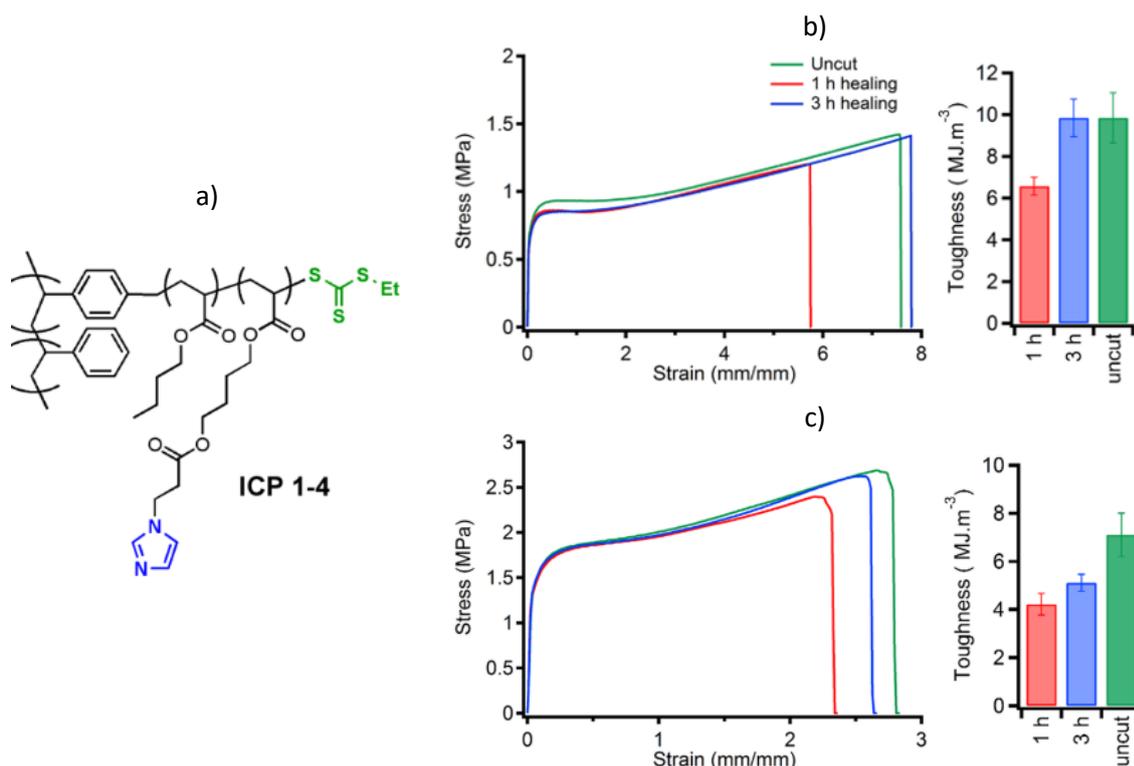


Figure 1 - 17 : a) Copolymère avec une fonction pendante imidazole et courbes de traction de polymères vierges et réparés avec une densité de branchement de b) 10 % et de c) 5 %<sup>61</sup>

Les propriétés mécaniques du métallopolyère peuvent également être modulées en changeant le taux de copolymérisation de la chaîne polymère. Par exemple, Wang *et al.*<sup>63</sup> synthétisent un copolymère statistique avec de l'acrylate de butyle (Abu), du méthacrylate de méthyle (MMA) et un monomère contenant un groupement pendant 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip, Figure 1 - 18). Les chaînes sont réticulées par la formation de complexes zinc-Mebip. Pour les trois matériaux, le taux métal : ligand est constant. Pour changer les propriétés mécaniques, le pourcentage molaire d'unités Mebip dans la chaîne est de 3,2 % (MSP-3), 5,3 % (MSP-5) ou 7,6 % (MSP-7).

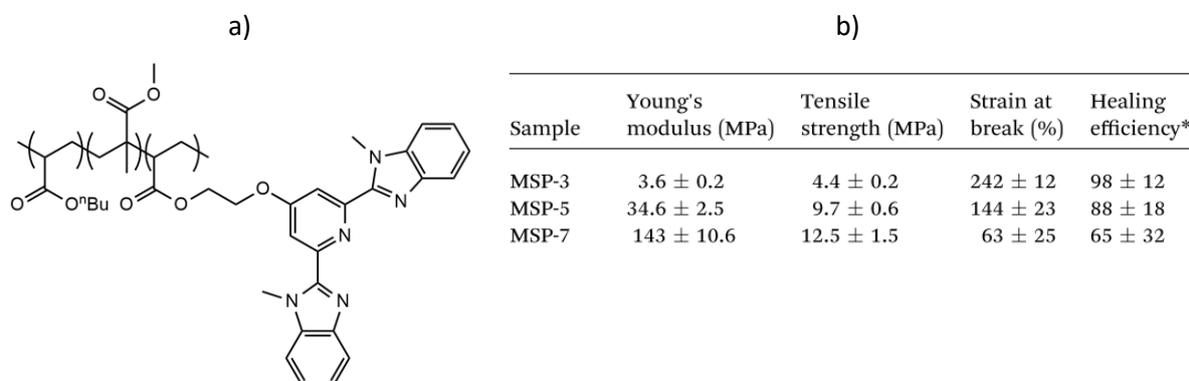


Figure 1 - 18 : a) Copolymère poly(Abu-co-MMA-co-Mebip) et b) propriétés en traction des métallopolyères correspondants et efficacité de réparation<sup>63</sup>

Les auteurs montrent qu'il existe une ségrégation de phases entre des domaines organiques et des domaines riches en complexes. La température de transition vitreuse des domaines rigides, riches en liaisons métal-ligands, est de 69°C pour le système avec 3,2 % d'unités Mebip, de 79°C pour celui avec 5,3 % d'unités Mebip et de 83°C pour celui avec 7,6 % d'unités Mebip. Le module d'Young mesuré en traction vaut alors respectivement 4 MPa, 35 MPa ou 143 MPa. Les matériaux sont fissurés puis remis en contact à 140°C pour être réparés. L'efficacité de réparation mesurée sur l'élongation à rupture chute alors de 93 % à 65 %. **Ainsi, en augmentant la quantité de ligands dans la chaîne de polymère, le nombre de points de réticulation et la rigidité augmentent. Les propriétés de réparation en sont donc impactées.**

Une autre manière de changer la mobilité des chaînes est de changer le taux métal : ligand.<sup>55,48</sup> Augmenter le nombre de complexes de coordination permet non seulement d'augmenter le nombre de points de réticulation mais aussi de réduire le nombre de fonctions non engagées dans des liaisons et donc de limiter la probabilité d'échange de liaisons. Par exemple, Wu *et al.*<sup>56</sup> synthétisent un copolymère polydiméthylsiloxane-2,4'-tolyène diisocyanate (PDMS-TDI) dont les fonctions urées permettent de former un réseau à la fois *via* des liaisons hydrogènes et *via* des liaisons de coordination avec un ion aluminium (III) (Figure 1 - 19 a). Il faut noter que les auteurs n'observent pas de ségrégation de phases dans le matériau. En changeant le taux métal : TDI, les propriétés mécaniques de l'élastomère changent. Pour un taux de 1 : 1, l'échantillon a un module d'Young plus important que pour un taux de 1 : 2 (Figure 1 - 19 b et c). Par conséquent, l'efficacité de réparation de l'élongation à rupture est de 91 % pour le métallopolymère avec moins d'aluminium et avec une rigidité moins importante alors qu'elle est de 87 % pour un métallopolymère avec un taux TDI : Al de 1 : 1. Xu *et al.*<sup>64</sup> ont la même conclusion dans leur étude qui porte sur un réseau organique à base de tris(poly(oxyde de propylène)) avec un second réseau formé *via* des liaisons imidazole-zinc. **L'efficacité de réparation des métallopolymères est donc également dépendante de la quantité d'ions métalliques présents dans le matériau qui change à la fois les propriétés mécaniques du polymère et la capacité à pouvoir faire des échanges de liaisons métal-ligands.**

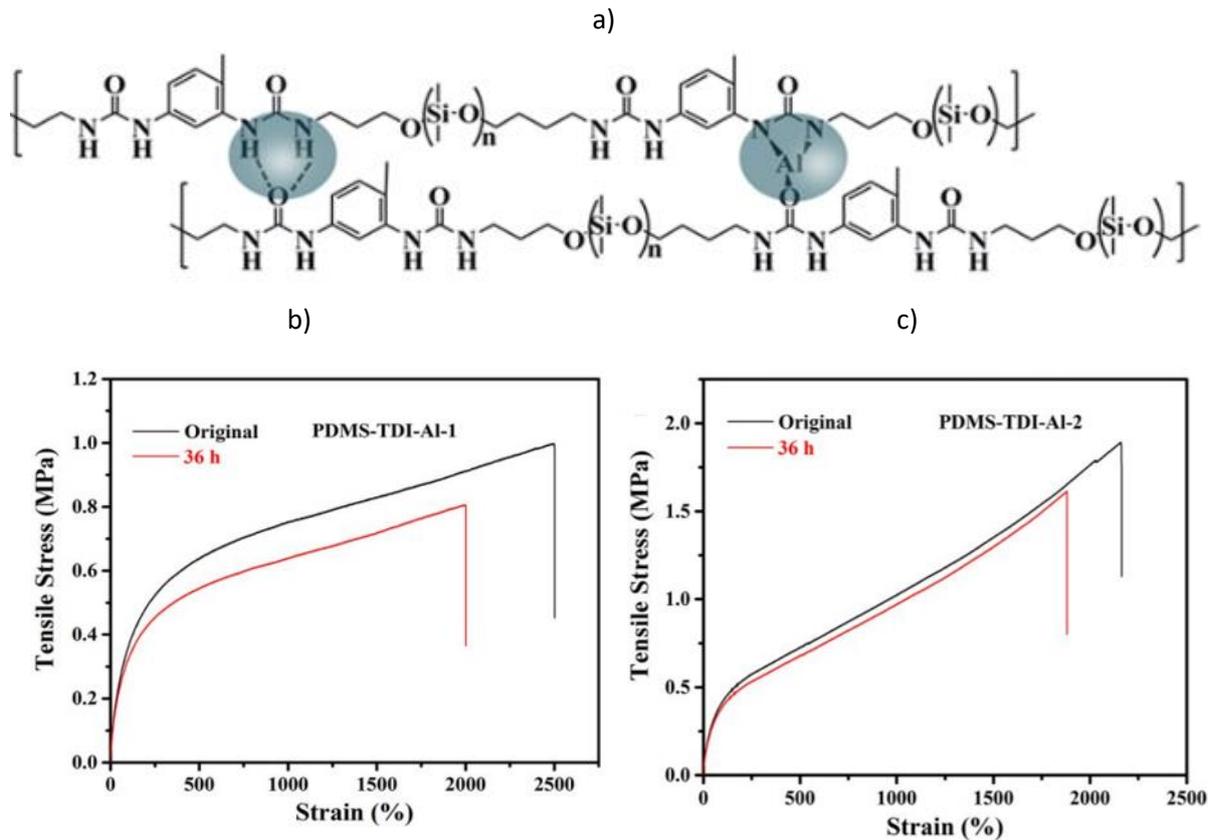


Figure 1 - 19 : a) Copolymère PDMS-TDI formant des liaisons hydrogènes et des liaisons métal-ligands avec des ions Al (III), b) courbes de traction avant et après réparation d'un copolymère avec un taux TDI : Al de 1 : 1 et c) courbes de traction avant et après réparation d'un copolymère avec un taux TDI : Al de 1 : 2<sup>56</sup>

Les propriétés de réparation peuvent également être modulées en changeant la nature du centre métallique utilisé pour induire des nœuds de réticulation dynamiques. Bose *et al.*<sup>65</sup> utilisent un copolymère poly(n-acrylate de butyle-co-tert-acrylate de butyle). Ils hydrolysent ensuite les groupements tert-butyles en acides carboxyliques (Figure 1 - 20 a) et ajoutent un cation métallique ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Co}^{2+}$ ) par voie solvant de manière à avoir toutes les fonctions acides carboxyliques engagées dans la réticulation. Les métalpolymères ont une masse molaire de 42 kg/mol et une température de transition vitreuse de  $-30^\circ\text{C}$ .

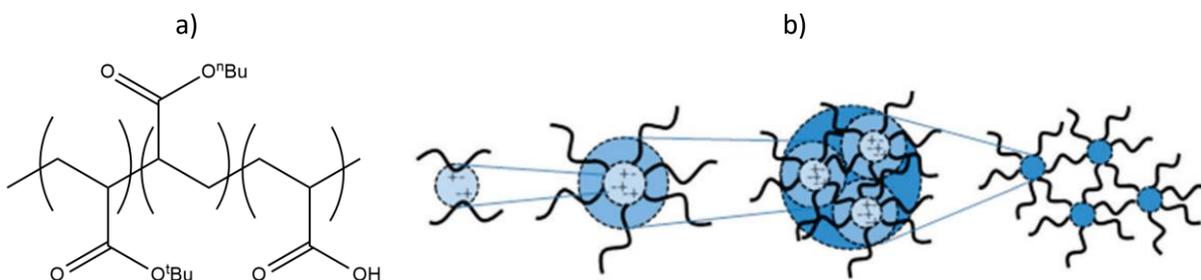


Figure 1 - 20 : a) Copolymère poly(n-acrylate de butyle-co-tert-acrylate de butyle-co-acide acrylique) et b) représentation schématique de la morphologie du ionomère : paire d'ions → multiplet → cluster d'ion → réseau de polymère<sup>65</sup>

Les échantillons sont fissurés puis pressés à différentes températures. Ils comparent les propriétés mécaniques des trois types de matériaux en fonction du cation métallique utilisé. La masse entre points de réticulation est calculée à l'aide de la valeur du module au plateau caoutchoutique mesurée en rhéologie (Figure 1 - 21 a). A taux métal : ligand constant (1 : 1), augmenter le nombre de fonctions pendantes, et donc de complexes métal-ligands dans la chaîne, diminue la masse molaire entre points de réticulation. Cela limite par conséquent la mobilité des segments de chaîne et *in fine* les propriétés de réparation comme montré précédemment. A taux constant de complexes, mais en changeant la nature du centre métallique, il est également possible de moduler cette propriété. En effet, les ions  $\text{Na}^+$  ont tendance à former de plus gros agrégats, ce qui résulte en une masse molaire entre points de réticulation plus élevée. Les matériaux sont alors moins rigides et plus facilement réparables. De plus, les auteurs définissent le temps de vie des liaisons supramoléculaires comme l'inverse de la fréquence de cross-over en rhéologie. A 6 % d'unités carboxylates dans la chaîne, les complexes Zn/OOC et Co/OOC ont une densité de réticulation similaire mais le temps de vie des liaisons à 50°C est de l'ordre de 100 s pour Zn/OOC et 10 000 s pour Co/OOC. Les réparations sont alors quantifiées *via* la profondeur de la fissure au cours du temps (Figure 1 - 21 b). A 50°C, les matériaux réticulés par un complexe Zn/OOC se réparent plus rapidement que les matériaux contenant un complexe Co/OOC. **Cette étude permet de montrer que changer la nature du centre métallique pour un même ligand impliqué dans la réticulation dynamique influe sur les propriétés mécaniques (de par un état d'agrégation différent) et sur la facilité d'échange de liaisons, ce qui impacte les propriétés de réparation.**

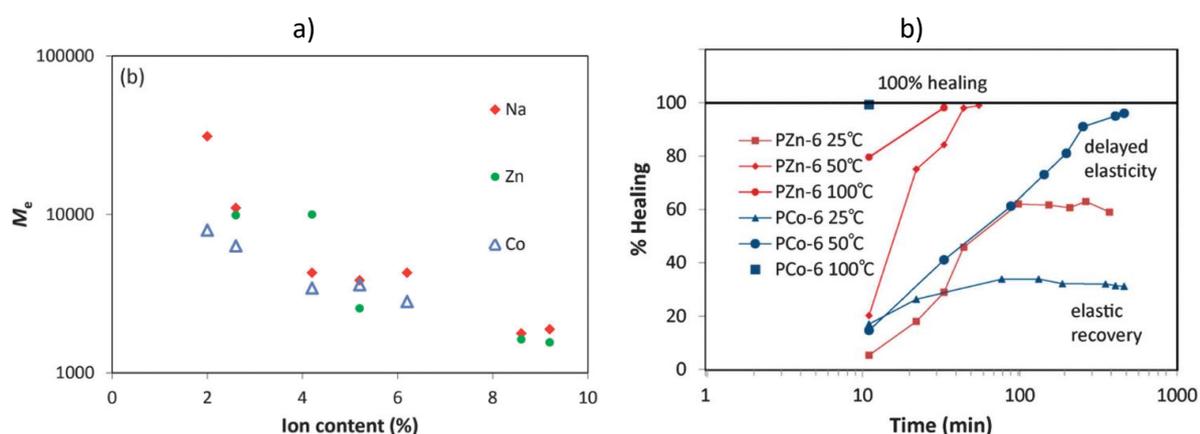


Figure 1 - 21 : a) Evolution de la masse molaire entre points de réticulation en fonction du pourcentage molaire de fonctions pendantes dans la chaîne pour trois types de copolymères et b) efficacité de réparation à différentes températures en fonction du temps pour des copolymères à 6 % en fonctions pendantes réticulés *via* des liaisons Zn/COO ou Co/COO<sup>65</sup>

D'autres groupes de recherche ont également étudié l'effet d'un changement de centre métallique sur les propriétés de réparation. Hong *et al.*<sup>66</sup> utilisent un polymère de type polyuréthane avec un ligand tridentate 2,6-bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridine (BTP). Le ligand impliqué dans des liaisons

métal-ligands n'est pas situé sur un groupement latéral mais fait partie du squelette de la chaîne polymère (Figure 1 - 22). Sont ajoutés par voie solvant du trifluorométhanesulfonate de zinc ( $Zn(OTf)_2$ ) ou du trifluorométhanesulfonate d'euporium ( $Eu(OTf)_3$ ). Les polymères ainsi synthétisés contiennent 15 % d'unités monomères complexantes et des études SAXS montrent qu'il existe une séparation de phases entre des domaines purement organiques et des domaines riches en complexes.

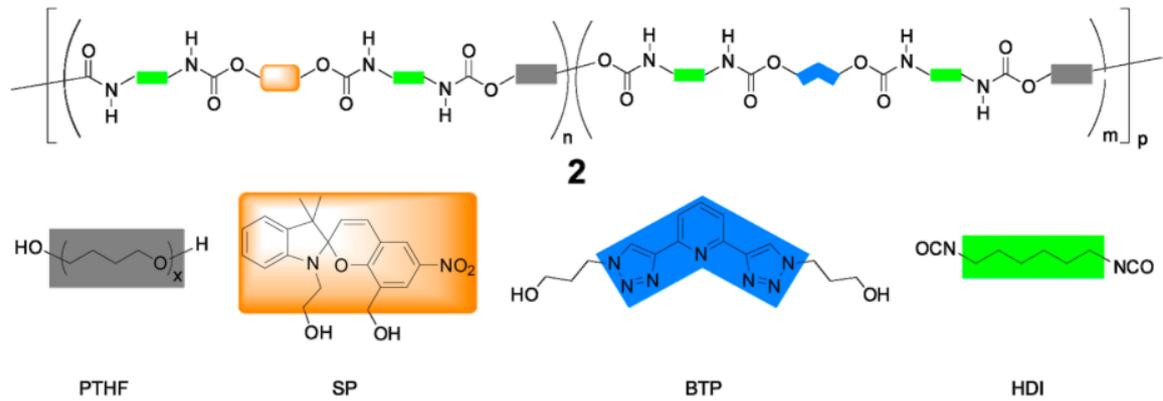


Figure 1 - 22 : Polymère organique utilisé avec un ligand BTP dans le squelette<sup>66</sup>

Les deux copolymères ont des modules d'Young proches :  $3,5 \pm 0,4$  MPa pour celui à base de zinc et  $4,1 \pm 0,4$  MPa pour celui à base d'euporium. Les auteurs endommagent leurs matériaux en y faisant une fissure et les réparent en ajoutant du solvant. La Figure 1 - 23 présente les courbes de traction des deux métalpolymères avant endommagement, endommagés et après réparation dans différents solvants. Les matériaux avec des complexes à base de zinc recouvrent leurs propriétés mécaniques alors que les complexes à base d'euporium ne sont pas réparés.

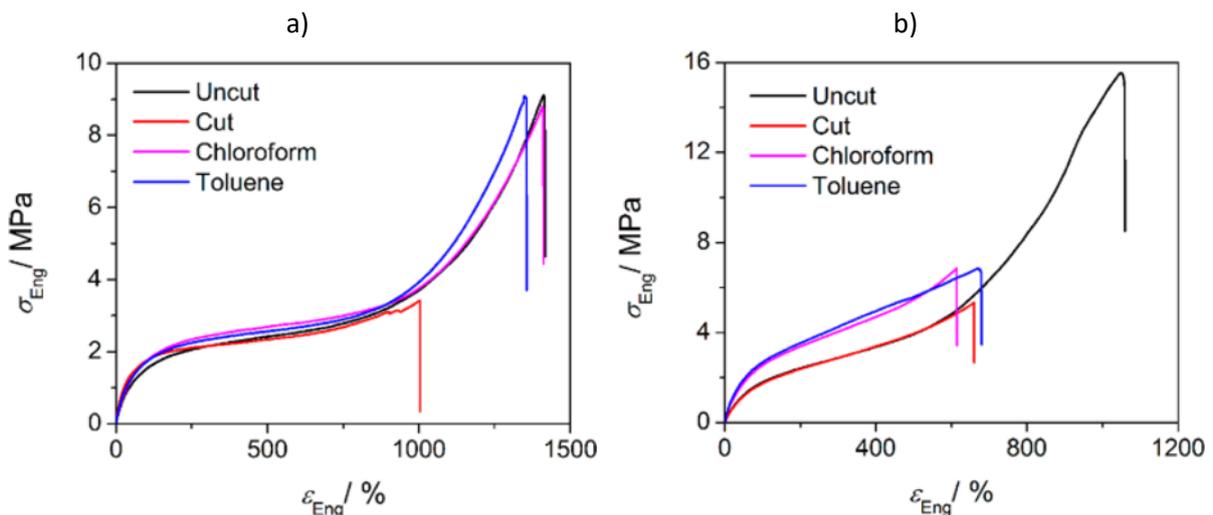


Figure 1 - 23 : a) Courbes de traction d'échantillons vierges, endommagés et réparés à base de complexes de zinc et b) à base de complexes d'euporium<sup>66</sup>

Les ions europium forment des complexes moins stables que les ions zinc avec ce ligand.<sup>67,68</sup> Ainsi, les complexes Zn/BTP ont des constantes d'échange plus élevées, l'échange de ligands est *a priori* moins aisé, une réparation plus lente est donc attendue. Cependant, les ions europium se lient à trois ligands alors que les ions zinc se lient à deux ligands. Les segments de chaînes proches des complexes Eu/BTP sont donc plus contraints que les segments de chaînes Zn/BTP. De plus, il y a moins de ligands non engagés dans la réticulation, donc disponibles pour les échanges impliqués dans la réticulation dynamique dans les matériaux à base d'europium. **C'est donc la diffusion des segments de chaînes, ici liée au mode de complexation, et le nombre de ligands portés par ions métalliques, ainsi que la probabilité d'échange qui expliqueraient la différence de réparation entre les deux copolymères et non seulement la force de liaison métal-ligand.**

Mozhdehi, Neal *et al.*<sup>69</sup> ont tenté de rationaliser les différences observées en termes d'efficacité de réparation entre des métallopolymères à base de différents centres métalliques. Ils synthétisent deux copolymères avec une fonction pendante imidazole : le premier est un copolymère linéaire (L-ICP) et le second une brosse avec du polystyrène (B-ICP). Ces copolymères sont représentés sur la Figure 1 - 24. Ils y ajoutent différents sels métalliques avec le même contre-ion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ( $\text{Co}(\text{NTf}_2)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$  et  $\text{Zn}(\text{NTf}_2)_2$ ) par voie solvant pour réticuler ces copolymères de façon dynamique.

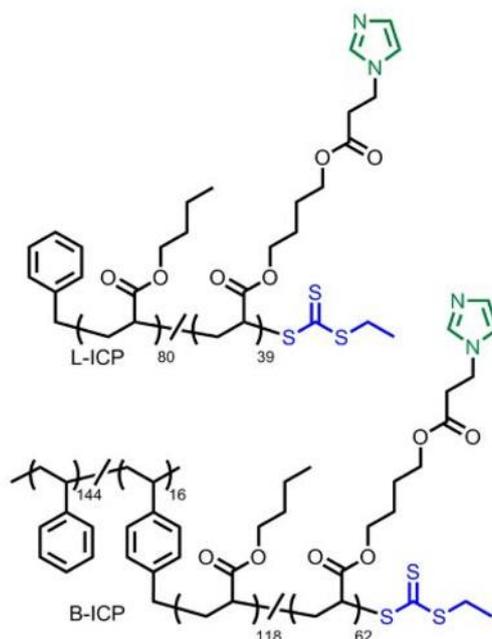


Figure 1 - 24 : Copolymère linéaire avec un ligand imidazole (L-ICP) et copolymère en brosse (B-ICP) avec une fonction imidazole<sup>69</sup>

Les auteurs étudient les propriétés viscoélastiques de ces matériaux en fonction du taux ligand : métal (Figure 1 - 25 a). Pour les copolymères linéaires, L-ICP, la viscosité atteint un pic pour un taux L : M de 4 pour les métallopolymères à base de zinc et de cuivre et pour un taux L : M de 7 pour

les métalpolymères à base de cobalt. Cette différence peut être expliquée par la coordinence du cation métallique. Alors que le zinc présente une coordinence de 4, la coordinence du cuivre peut varier entre 4 et 6, alors que le cobalt à une coordinence de 6 (Figure 1 - 25 b). Ils étudient alors les propriétés de réparation des polymères en brosse, B-ICP, réticulés de manière dynamique par des liaisons imidazole/zinc, cuivre ou cobalt. Les échantillons sont fissurés puis les bords de la fissure ont été rapprochés et laissés en contact à température ambiante. Les copolymères sont identiques et le ratio L : M est choisi de manière à avoir le même nombre de fonctions pendantes libres quel que soit le métal. Le métalpolymère Im/Zn a alors un module d'Young de 20 MPa (Figure 1 - 25 c) et le métalpolymère Im/Cu de 80 MPa (Figure 1 - 25 d) et celui Im/Co de 50 MPa (Figure 1 - 25 e).

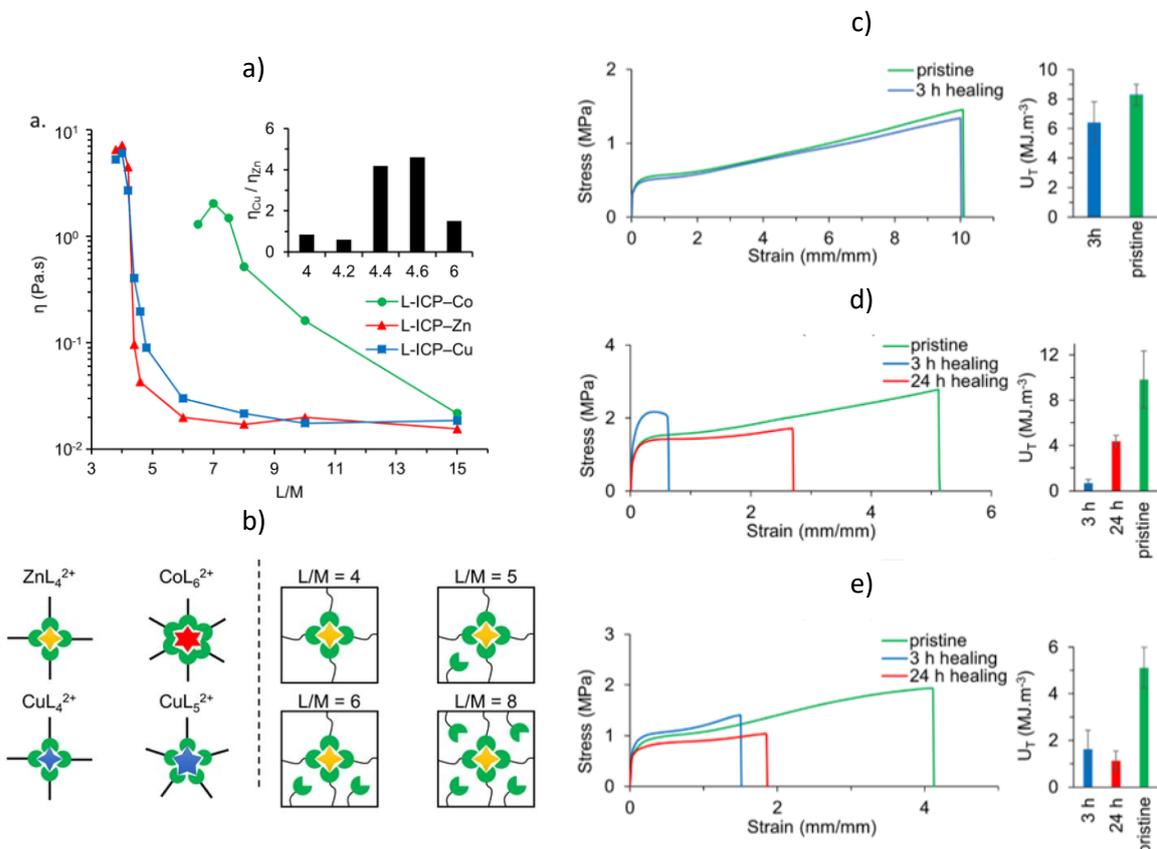


Figure 1 - 25 : a) Viscosité dynamique de différents copolymères linaires réticulés à différents taux ligands : métal via des liaisons imidazoles/Co, imidazoles/Zn ou imidazoles/Cu, b) complexes formés par différents ions métalliques et différentes stœchiométries ligand : métal (L/M). Tests de traction uniaxiale de copolymères réticulés via des liaisons c) Im/Zn (4,5/1), d) Im/Cu (4,5/1), et e) Im/Co (7/1)<sup>69</sup>

Le métalpolymère Im/Zn recouvre ses propriétés mécaniques en trois heures alors que les autres matériaux ne recouvrent pas totalement leurs propriétés mécaniques même après vingt-quatre heures. Ces résultats sont en adéquation avec les mesures de temps de relaxation en rhéologie : le métalpolymère Im/Cu relaxe moins rapidement ses contraintes que celui à base de zinc. Cette différence peut être expliquée par le fait que des complexes  $\text{CuL}_5^{2+}$  et  $\text{CuL}_6^{2+}$  peuvent se former,

entraînant ainsi une réticulation accrue. De plus, pour les complexes  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , des échanges associatifs ont lieu alors que pour le cobalt, la gêne stérique tend à dire qu'il y ait des échanges dissociatifs et donc que la cinétique d'échange soit limitée par la vitesse de dissociation.<sup>70-73</sup> **Ainsi, ce n'est pas seulement le mode de complexation et la coordinence des cations mais aussi les mécanismes d'échange de ligands qui ont une influence sur les propriétés de réparation d'un métallopolymère.**

En outre, plusieurs études s'intéressent à l'influence du contre-ion sur les propriétés de réparation des métallopolymères. Par exemple, Enke *et al.*<sup>60</sup> copolymérisent du méthacrylate de lauryle avec un monomère contenant une fonction histidine (His) protégée par un groupement tert-butyle (Polymère 1, Figure 1 - 26 a). Les copolymères ont un pourcentage molaire en unité contenant le groupement complexant de 10 % et sont réticulés par l'addition de sels de zinc (II) ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  et  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) avec un ratio Zn : His de 1 : 3. Tous les ligands sont donc *a priori* engagés dans un complexe avec un atome d'azote de la fonction histidine.

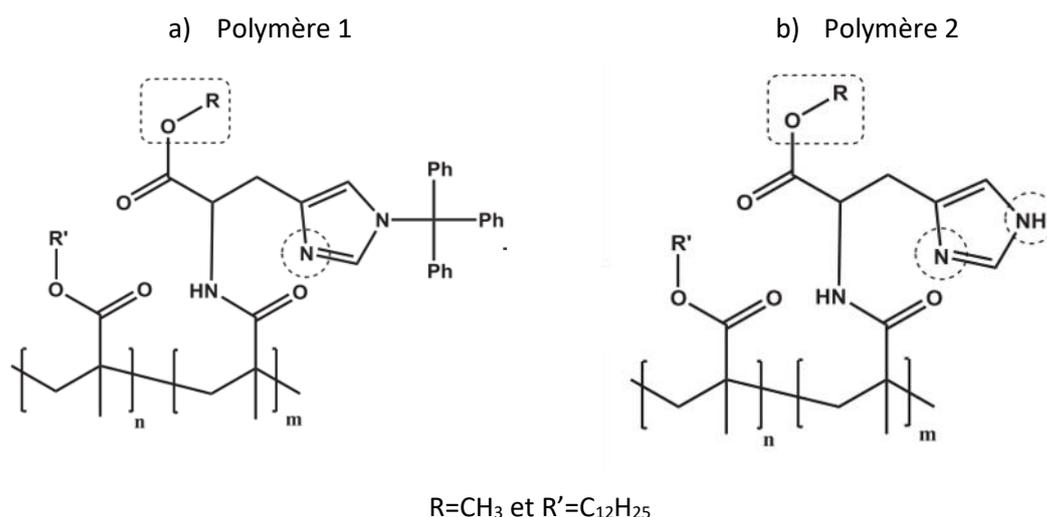


Figure 1 - 26 : a) Polymère 1 avec un groupement histidine protégé et b) polymère 2 avec un groupement histidine<sup>60</sup>

Des essais de nano-indentation montrent que ces trois métallopolymères ont des modules comparables (environ 60 MPa). Les échantillons sont fissurés puis placés au four. La réparation est observée au microscope. Tous les matériaux se réparent en 20 minutes mais à différentes températures : celui avec du chlorure de zinc se répare à 50°C, celui avec de l'acétate de zinc se répare à 60°C et celui avec du nitrate de zinc se répare à 40°C (Figure 1 - 27). Le contre-ion utilisé a donc une influence dans les propriétés de réparation. En effet, l'acétate est un bon ligand du zinc. Il entre donc en compétition avec les ligands du polymère lors du réarrangement du réseau. Les ions nitrates, mauvais ligands du zinc, n'interfèrent pas dans les échanges de ligands et c'est pourquoi la réparation a lieu à plus basse température. Cet effet a été démontré dans d'autres études s'appuyant sur des

polyacrylates réticulés *via* des liaisons pyridine-zinc<sup>74</sup> ou des liaisons terpyridine-cadmium.<sup>59</sup> **Ainsi, la capacité d'échanges de liaisons organo-métalliques influence logiquement les propriétés de réparation.**

Cette étude permet de comparer également des systèmes qui diffèrent uniquement par la nature du ligand étudié. Les auteurs ont synthétisé les mêmes métallopolyères mais sans le groupement protecteur de la fonction histidine (Polymère 2, Figure 1 - 26 b). Les complexes formés avec le zinc sont donc *a priori* plus stables que dans le cas précédent puisqu'ils mettent en jeu les deux atomes d'azote de la fonction histidine. Les études de thermoréparation montrent alors qu'il faut chauffer davantage pour réparer un échantillon (Figure 1 - 27). Cependant, il n'y a pas de données concernant les propriétés mécaniques permettant de dire qu'il s'agit uniquement d'un effet de stabilité du complexe.

Polymère organique	Sel de zinc	Réparation
1	ZnCl <sub>2</sub>	50°C / 20 min
1	Zn(OAc) <sub>2</sub>	60°C / 20 min
1	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	40°C / 20 min
2	ZnCl <sub>2</sub>	90°C / 18 h
2	Zn(OAc) <sub>2</sub>	100°C / 40 h
2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Pas de réparation

Figure 1 - 27 : Propriétés de réparation des différents métallopolyères de la Figure 1 - 26<sup>60</sup>

## Conclusion

La littérature sur les propriétés d'auto-réparation de réseaux polymères montre qu'il existe deux grandes approches : la réparation intrinsèque et la réparation extrinsèque. La réparation extrinsèque repose sur la polymérisation d'agents réparants qui viennent combler la fissure après un endommagement. Cette stratégie de réparation est donc limitée par la quantité d'agents réparants présents dans la matrice polymère. En revanche, la réparation intrinsèque repose sur la présence de points de réticulation dynamiques au sein de la matrice. Après un endommagement, le caractère dynamique, et donc réversible, des réactions mises à profit permet de reformer un nouveau réseau par redistribution des points de réticulation et donc d'obtenir un polymère auto-réparant. Ainsi, ce type de réparation paraît être le plus pertinent pour augmenter la durée de vie des polymères car, il est *a priori* illimité.

Parmi les différentes et nombreuses stratégies décrites dans la littérature pour atteindre des propriétés d'auto-réparation intrinsèques, notre choix s'est porté sur les métallopolymères. Il a, en effet, été largement démontré que les polymères organiques synthétiques en présence de centres métalliques, en particulier lorsque le cation métallique a pour rôle de venir réticuler des oligomères ou des polymères, peuvent avoir des propriétés de réparation. Au regard de la littérature, la réparation a lieu à l'aide d'un stimulus comme une irradiation lumineuse - qui permet de chauffer localement le matériau - mais il s'agit le plus souvent de processus thermo-stimulé. Il existe tout de même quelques exemples de métallopolymères qui se réparent à température ambiante.<sup>55,64</sup> Il n'est cependant pas clairement établi que le réarrangement des liaisons métal-ligands au sein d'une matrice polymère soit un phénomène thermoactivé ou que l'élévation de la température permettrait juste d'accélérer la redistribution des liaisons interchaînes pour réparer un métallopolymère.

L'utilisation d'une large gamme d'ions métalliques peut être envisagée. Ces derniers vont pouvoir se distinguer par leur coordinence, le mode de complexation des ligands organiques, la force de liaison (ou la facilité de dissociation de la liaison métal-ligand) et leur capacité à s'agréger pour former des micro-domaines. Néanmoins, la plupart des systèmes métallopolymères décrits sont essentiellement centrés sur des métaux de transition tels que le zinc ou le cuivre, même si certains matériaux auto-réparants s'appuient sur l'utilisation de lanthanides. Les complexes métal-ligands sont majoritairement sous forme de cations isolés, avec une forte tendance à l'agrégation. En effet, les études démontrent qu'il existe une séparation de phases entre des domaines organiques et des domaines riches en liaisons métal-ligands.

En ce qui concerne la composante organique impliquée dans la formation des complexes de coordination, présente au sein du squelette macromoléculaire ou en groupement latéral des chaînes, un grand nombre de fonctions, moyennant d'être une base de Lewis, peut être envisagé pour la formation des complexes métallo-organiques. Néanmoins, une fois de plus, la littérature ne montre pas *in fine* une très large variété de systèmes étudiés. Les chaînes macromoléculaires sont majoritairement des polyacrylates avec des groupements de type imidazole ou terpyridine.

A notre connaissance, il n'existe pas d'exemple de métallopolymères thermoformables, c'est-à-dire capables de changer de forme sous l'application d'une contrainte, sans moule. En suivant les systèmes décrits sur les réseaux covalents dynamiques ou les vitrimères (dont les principales caractéristiques sont présentées dans le chapitre 3), il s'avère nécessaire que le processus d'échange de liaisons suive un mécanisme associatif. Cela suppose la présence, au sein de la matrice, de fonctions libres non engagées dans une liaison de complexation ou de réticulation. Le réseau 3D subit alors un réarrangement topologique avec un nombre constant de points de réticulation ce qui empêche une chute brutale de la viscosité. Ainsi, la stabilité dimensionnelle du matériau avec la température permet d'atteindre à la fois les propriétés de réparation et de thermoformage.

Suite à l'analyse des différents facteurs qui influencent la propriété d'auto-réparation, il s'avère que le principal paramètre à prendre en compte est la dynamique des chaînes ou des segments de chaînes et donc la température de transition vitreuse, qui dépend essentiellement de la nature chimique du polymère. Indirectement, mais non sans conséquence sur la mobilité des segments de chaîne, la tendance à l'agrégation de domaines riches en centres métalliques influe drastiquement les propriétés ciblées, en termes de temps et de température nécessaires pour atteindre de bonnes efficacités de réparation. De même, la rigidité du matériau est également impactée par le nombre de points de réticulation, donc par le taux de ligands au sein des chaînes macromoléculaires et la quantité de liaisons métal-ligands, et par conséquent par le taux d'ions métalliques. En effet, la facilité d'échange (dissociation/association) de liaisons métal-ligands, qui confère au matériau des propriétés de thermoréparation, peut être modulée en changeant la quantité de centres métalliques introduits mais aussi en contrôlant la stabilité des complexes de coordination formés.

Enfin, il est à noter parmi les différents exemples décrits que l'élaboration des métallopolymères se fait assez facilement, en particulier en suivant une voie de synthèse en deux étapes. Dans un premier temps, la synthèse selon des procédés de polymérisation conventionnels de polymères ou de copolymères fonctionnels est réalisée. Puis dans un second temps, l'ajout des ions métalliques en voie solvant ou au fondu du polymère est effectué. De plus, les techniques de mise en œuvre des métallopolymères ne semblent pas être un critère limitant pour atteindre la propriété. On

retrouve des techniques de dépôts classiques de films supportés (comme le spin-coating, l'injection printing) et de matériaux massifs (extrusion, injection ou compoundage).

## Références

1. Wool, R. P. & O'Connor, K. M. A theory of crack healing in polymers. *J. Appl. Phys.* **52**, 5953–5963 (1981).
2. Hayes, W. & Greenland, B. *Healable Polymer Systems*. (2013).
3. Blaiszik, B. J. *et al.* Self-Healing Polymers and Composites. *Annu. Rev. Mater. Res.* **40**, 179–211 (2010).
4. White, S. R. *et al.* Autonomic healing of polymer composites. *Nature* **409**, 1804–1807 (2001).
5. Freitas, S., Merkle, H. P. & Gander, B. Microencapsulation by solvent extraction/evaporation: reviewing the state of the art of microsphere preparation process technology. *J. Control. Release* **102**, 313–323 (2005).
6. Liu, X., Le, J. K. & Kessler, M. R. Microencapsulation of self-healing agents with melamine-urea-formaldehyde by the Shirasu porous glass (SPG) emulsification technique. *Macromol. Res.* **19**, 1056–1061 (2011).
7. Nesterova, T., Dam-Johansen, K. & Kiil, S. Synthesis of durable microcapsules for self-healing anticorrosive coatings: A comparison of selected methods. *Prog. Org. Coatings* **70**, 342–352 (2011).
8. Dry, C. Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials. *Compos. Struct.* **35**, 263–269 (1996).
9. Cho, S. H., Andersson, H. M., White, S. R., Sottos, N. R. & Braun, P. V. Polydimethylsiloxane-based self-healing materials. *Adv. Mater.* **18**, 997–1000 (2006).
10. Wilson, G. O. *et al.* Evaluation of peroxide initiators for radical polymerization-based self-healing applications. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **48**, 2698–2708 (2010).
11. Cordier, P., Tournilhac, F., Soulie, C. & Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* **451**, 977–980 (2008).
12. Burattini, S. *et al.* A Supramolecular Polymer Based on Tweezer-Type  $\pi$  -  $\pi$  Stacking Interactions : Molecular Design for Healability and Enhanced Toughness. *Chem. Mater.* **23**, 6–8 (2011).
13. Pepels, M., Filot, I., Klumperman, B. & Goosens, H. Self-healing systems based on disulfide–thiol exchange reactions. *Polym. Chem.* **4**, 4955–4965 (2013).

14. Watanabe, M. & Yoshie, N. Synthesis and properties of readily recyclable polymers from bisfuranic terminated poly(ethylene adipate) and multi-maleimide linkers. *Polymer* **47**, 4946–4952 (2006).
15. Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **334**, 965–968 (2011).
16. Chen, X. *et al.* A thermally re-mendable cross-linked polymeric material. *Science* **295**, 1698–1702 (2002).
17. Chen, X., Wudl, F., Mal, A. K., Shen, H. & Nutt, S. R. New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials. *Macromolecules* **36**, 1802–1807 (2003).
18. Trovatti, E., Lacerda, T. M., Carvalho, A. J. F. & Gandini, A. Recycling Tires? Reversible Crosslinking of Poly(butadiene). *Adv. Mater.* **27**, 2242–2245 (2015).
19. Polgar, L. M., Van Duin, M., Broekhuis, A. A. & Picchioni, F. Use of Diels-Alder Chemistry for Thermoreversible Cross-Linking of Rubbers: The Next Step toward Recycling of Rubber Products? *Macromolecules* **48**, 7096–7105 (2015).
20. Denissen, W., Winne, J. M. & Du Prez, F. E. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem. Sci.* **7**, 30–38 (2015).
21. Fortman, D. J., Brutman, J. P., Cramer, C. J., Hillmyer, M. A. & Dichtel, W. R. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14019–14022 (2015).
22. Snyder, R. L., Fortman, D. J., Hoe, G. X. De, Hillmyer, M. A. & Dichtel, W. R. Reprocessable Acid-Degradable Polycarbonate Vitrimers. *Macromolecules* **51**, 389–397 (2018).
23. Obadia, M. M. *et al.* Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C – N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6078–6083 (2015).
24. Denissen, W. *et al.* Vinylogous urethane vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2451–2457 (2015).
25. Otsuka, H. Reorganization of polymer structures based on dynamic covalent chemistry: Polymer reactions by dynamic covalent exchanges of alkoxyamine units. *Polym. J.* **45**, 879–891 (2013).
26. Scott, T. F., Schneider, A. D., Cook, W. D. & Bowman, C. N. Photoinduced plasticity in cross-linked polymers. *Science* **308**, 1615–1617 (2005).

27. Kean, Z. S. *et al.* Increasing the Maximum Achievable Strain of a Covalent Polymer Gel Through the Addition of Mechanically Invisible Cross-Links. *Adv. Mater.* **26**, 6013–6018 (2014).
28. Herbst, F., Döhler, D., Michael, P. & Binder, W. H. Self-healing polymers via supramolecular forces. *Macromol. Rapid Commun.* **34**, 203–220 (2013).
29. Maes, F. *et al.* Activation and deactivation of self-healing in supramolecular rubbers. *Soft Matter* **8**, 1681–1687 (2012).
30. Sivakova, S., Bohnsack, D. A., Mackay, M. E., Suwanmala, P. & Rowan, S. J. Utilization of a combination of weak hydrogen-bonding interactions and phase segregation to yield highly thermosensitive supramolecular polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 18202–18211 (2005).
31. Brunsveld, L., Folmer, B. J. B., Meijer, E. W. & Sijbesma, R. P. Supramolecular polymers. *Chem. Rev.* **101**, 4071–4097 (2001).
32. Zhang, R. *et al.* Heterogeneity, segmental and hydrogen bond dynamics, and aging of supramolecular self-healing rubber. *Macromolecules* **46**, 1841–1850 (2013).
33. Sijbesma, R. P. *et al.* Reversible Polymers Formed from Self-complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **278**, 1601–1604 (1997).
34. Fouquey, C., Lehn, J. -M & Levelut, A. -M. Molecular recognition directed self-assembly of supramolecular liquid crystalline polymers from complementary chiral components. *Adv. Mater.* **2**, 254–257 (1990).
35. Park, T., Zimmerman, S. C. & Nakashima, S. A highly stable quadruply hydrogen-bonded heterocomplex useful for supramolecular polymer blends. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6520–6521 (2005).
36. Mortimer, R. J. Organic electrochromic materials. *Electrochim. Acta* **44**, 2971–2981 (1999).
37. Wei, H. *et al.* Tunable, luminescent, and self-healing hybrid hydrogels of polyoxometalates and triblock copolymers based on electrostatic assembly. *Chem. Commun.* **50**, 1447–1450 (2014).
38. Shi, Y., Wang, M., Wang, Y., Li, X. & Yu, G. A Conductive Self-Healing Hybrid Gel Enabled by Metal – Ligand Supramolecule and Nanostructured Conductive Polymer. *Nano Lett.* **15**, 6276–6281 (2015).
39. Whittell, G. R., Hager, M. D., Schubert, U. S. & Manners, I. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers. *Nat. Mater.* **10**, 176–188 (2011).

40. Ciardelli, F., Tsuchida, E. & Wöhrle, D. *Macromolecule-Metal Complexes*. Springer (1996).
41. Wild, A., Winter, A., Schlütter, F. & Schubert, U. S. Advances in the field of  $\pi$ -conjugated 2,2':6',2''-terpyridines. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1459–1511 (2011).
42. Winter, A. & Schubert, U. S. Synthesis and characterization of metallo-supramolecular polymers. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 5311–5357 (2016).
43. Burnworth, M., Knapton, D., Rowan, S. J. & Weder, C. Metallo-supramolecular polymerization: A route to easy-to-process organic/inorganic hybrid materials. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **17**, 91–103 (2007).
44. Dobrawa, R. & Würthner, F. Metallosupramolecular approach toward functional coordination polymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **43**, 4981–4995 (2005).
45. Burnworth, M. *et al.* Optically healable supramolecular polymers. *Nature* **472**, 334–337 (2011).
46. Zhou, J., Whittell, G. R. & Manners, I. Metalloblock Copolymers: New Functional Nanomaterials. *Macromolecules* **47**, 3529–3543 (2014).
47. Borré, E., Stumbé, J. F., Bellemin-Lapponnaz, S. & Mauro, M. Light-Powered Self-Healable Metallosupramolecular Soft Actuators. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55**, 1313–1317 (2016).
48. Harris, R. D. *et al.* Chemical and electrochemical manipulation of mechanical properties in stimuli-responsive copper-cross-linked hydrogels. *ACS Macro Lett.* **2**, 1095–1099 (2013).
49. Jia, X.-Y., Mei, J.-F., Lai, J.-C., Li, C.-H. & You, X.-Z. A self-healing PDMS polymer with solvatochromic properties. *Chem. Commun.* **51**, 8928–8930 (2015).
50. Kupfer, S. *et al.* Self-healing mechanism of metallopolymers investigated by QM/MM simulations and Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12422–12432 (2014).
51. Schmatloch, S., González, M. F. & Schubert, U. S. Metallo-supramolecular diethylene glycol: Water-soluble reversible polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **23**, 957–961 (2002).
52. Kersey, F. R., Loveless, D. M. & Craig, S. L. A hybrid polymer gel with controlled rates of cross-link rupture and self-repair. *J. R. Soc. Interface* **4**, 373–380 (2007).
53. Rossow, T. & Habicht, A. Relaxation and Dynamics in Transient Polymer Model Networks. *Macromolecules* **47**, 6473–6482 (2014).
54. Yan, L. *et al.* Self-healing supramolecular heterometallic gels based on the synergistic effect of the constituent metal ions. *Chem. Commun.* **51**, 17627–17629 (2015).

55. Li, C. H. *et al.* A highly stretchable autonomous self-healing elastomer. *Nat. Chem.* **8**, 618–624 (2016).
56. Wu, X., Wang, J., Huang, J. & Yang, S. Robust, Stretchable, and Self-Healable Supramolecular Elastomers Synergistically Cross-Linked by Hydrogen Bonds and Coordination Bonds. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 7387–7396 (2019).
57. Zhang, Q. *et al.* An Elastic Autonomous Self-Healing Capacitive Sensor Based on a Dynamic Dual Crosslinked Chemical System. *Adv. Mater.* **30**, 1–8 (2018).
58. Gerth, M. *et al.* Supramolecular assembly of self-healing nanocomposite hydrogels. *Macromol. Rapid Commun.* **35**, 2065–2070 (2014).
59. Bode, S. *et al.* Self-healing metallopolymers based on cadmium bis(terpyridine) complex containing polymer networks. *Polym. Chem.* **4**, 4966–4973 (2013).
60. Enke, M. *et al.* Self-healing response in supramolecular polymers based on reversible zinc-histidine interactions. *Polymer* **69**, 274–282 (2015).
61. Mozhdehi, D., Ayala, S., Cromwell, O. R. & Guan, Z. Self-Healing Multiphase Polymers via Dynamic Metal – Ligand Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16128–16131 (2014).
62. Bose, R. K. *et al.* Contributions of hard and soft blocks in the self-healing of metal-ligand-containing block copolymers. *Eur. Polym. J.* **93**, 417–427 (2017).
63. Wang, Z., Fan, W., Tong, R., Lu, X. & Xia, H. Thermal-healable and shape memory metallosupramolecular poly(n-butyl acrylate-co- methyl methacrylate) materials. *RSC Adv.* **4**, 25486–25493 (2014).
64. Xu, J. *et al.* Extremely Stretchable, Self-Healable Elastomers with Tunable Mechanical Properties: Synthesis and Applications. *Chem. Mater.* **30**, 6026–6039 (2018).
65. Bose, R. K., Hohlbein, N., Garcia, S. J., Schmidt, A. M. & Zwaag, S. Van Der. Connecting supramolecular bond lifetime and network mobility for scratch healing in poly ( butyl acrylate ) ionomers containing sodium , zinc and cobalt. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 1697–1704 (2014).
66. Hong, G. *et al.* Mechanoresponsive Healable Metallosupramolecular Polymers. *Macromolecules* **46**, 8649–8656 (2013).
67. Beck, J. B. & Rowan, S. J. Multistimuli, Multiresponsive Metallo-Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13922–13923 (2003).

68. Weng, W., Benjamin Beck, J., Jamieson, A. M. & Rowan, S. J. Understanding the mechanism of gelation and stimuli-responsive nature of a class of metallo-supramolecular gels. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 11663–11672 (2006).
69. Mozhdghi, D. *et al.* Tuning Dynamic Mechanical Response in Metallopolymer Networks through Simultaneous Control of Structural and Temporal Properties of the Networks. *Macromolecules* **49**, 6310–6321 (2016).
70. Mereshchenko, A. S. *et al.* Mechanism of Formation of Copper(II) Chloro Complexes Revealed by Transient Absorption Spectroscopy and DFT/TDDFT Calculations. *J. Phys. Chem. B* **119**, 8754–8763 (2015).
71. Alzoubi, B. M., Puchta, R. & Van Eldik, R. Ligand-exchange processes on solvated zinc cations: Water exchange on  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{L})]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (L = Heterocyclic Ligand). *Chem. - A Eur. J.* **16**, 7300–7308 (2010).
72. Shtyrlin, V. G. *et al.* Complex formation, chemical exchange, species structure, and stereoselective effects in the copper(II)- L/DL-histidine systems. *Dalt. Trans.* **41**, 1216–1228 (2012).
73. Richens, D. T. Ligand substitution reactions at inorganic centers. *Chem. Rev.* **105**, 1961–2002 (2005).
74. Sandmann, B. *et al.* The self-healing potential of triazole-pyridine-based metallopolymers. *Macromol. Rapid Commun.* **36**, 604–609 (2015).

## **Chapitre 2 :**

# **Matériaux hybrides polyvinyliques**



## Table des matières

Introduction.....	53
I. Composante organique : synthèse et caractérisations.....	55
I. A. Description de la synthèse organique : copolymérisation conventionnelle radicalaire .....	55
I. B. Description structurale de la composante organique.....	58
I. B. 1. Détermination du taux de copolymérisation par RMN <sup>1</sup> H .....	58
I. B. 2. Analyses IRTF .....	61
I. B. 3. Détermination de la température de transition vitreuse : analyses DSC.....	62
I. B. 4. Analyses SEC .....	64
I. B. 5. Comportements thermiques des copolymères vinyliques statistiques : analyses ATG	66
I. C. Comportements mécaniques des copolymères vinyliques statistiques .....	68
II. Description de la composante inorganique et interaction avec les fonctions complexantes .....	70
II. A. La chimie du titane .....	70
II. B. Description de la composante inorganique commerciale : le PdBTi.....	71
II. C. Réactivité du PdBTi.....	79
II. C. 1. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de l'eau .....	79
II. C. 2. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de l'acétate d'éthyle .....	81
II. C. 3. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de la 1-méthylimidazole .....	84
II. C. 4. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de l'acide acétique.....	86
II. C. 5. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de β-cétoesters.....	91
III. Synthèse et caractérisations de matériaux hybrides .....	97
III. A. Synthèse de matériaux hybrides .....	97
III. A. 1. Synthèse de matériaux hybrides par une voie de chimie douce.....	97
III. A. 2. Comportements thermiques des matériaux hybrides : analyses ATG .....	99
III. B. Formation de complexes de coordination au sein des copolymères.....	103
III. C. Preuves de réticulation par des complexes de coordination .....	106
III. C. 1. Comportements thermiques des matériaux hybrides : analyses DSC .....	108

III. C. 2.	Comportements mécaniques de matériaux hybrides .....	110
III. D.	Effets de traitements thermiques sur des matériaux hybrides.....	122
III. D. 1.	Aspects structuraux.....	122
III. D. 2.	Comportements en DMTA .....	125
III. D. 3.	Comportements en traction.....	128
Conclusion	.....	134
Références	.....	136

## Introduction

Le système étudié est un matériau hybride organique-inorganique dont la représentation schématique est présentée sur la Figure 2 - 1. La composante organique est constituée d'un copolymère statistique dont l'une des unités monomères porte une fonction pendante complexante de cations métalliques. La composante inorganique est un oxo-oligomère de titane, le polydibutyltitanate (PdBTi). Contrairement aux métallopolymères décrits dans la littérature dont les centres métalliques sont des ions isolés, il s'agit dans cette étude d'une espèce partiellement condensée qui permet de multiples points d'accroche à l'interface hybride organique-inorganique. La réticulation des chaînes macromoléculaires est en effet attendue grâce aux interactions métal-ligands. L'échange de liaisons métal-ligands doit alors apporter une dynamique au sein du système afin de permettre une redistribution des points de réticulation et donc d'obtenir les propriétés d'auto-réparation et de thermoformage désirées.

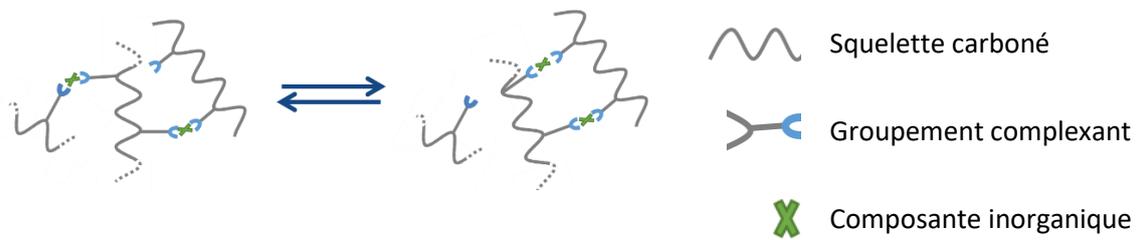


Figure 2 - 1 : Représentation schématique d'un copolymère hybride

Ce système, facilement ajustable en termes de composition chimique, permet de faire varier différents paramètres afin de moduler les propriétés de réparation. En suivant une voie d'élaboration en deux étapes, la composante organique est dans un premier temps synthétisée, purifiée et caractérisée. Nous avons choisi de travailler sur un copolymère dont l'une des unités contient une base de Lewis, groupement complexant des cations  $Ti^{4+}$ . Alors, la force de la liaison métal-ligand peut varier. De plus, en fonction de la nature du groupement complexant et en fonction de la composition du copolymère (taux variable de comonomères au sein du squelette carboné), la température de transition vitreuse du copolymère mais également les propriétés mécaniques en termes de rigidité en fonction de la température d'usage du matériau peuvent être modifiées. Dans un second temps, l'étape d'hybridation consiste en l'ajout, par voie solvant, de la composante inorganique. Le couple métal-ligand peut alors également être modulable en changeant la composante inorganique (nature du cation et mode de coordination). Dans cette étude, seul le titane est étudié. Enfin, le taux de fonctions pendantes : métal ( $f^\circ$  : M) et donc le nombre de ligands non engagés dans une liaison de coordination, c'est-à-dire disponibles pour des échanges au niveau des points de réticulation dynamiques, peut être également modulé.

Ce chapitre se concentre sur la synthèse de copolymères vinyliques réticulés *via* des liaisons métal-ligands ainsi que sur l'étude de la formation des complexes de coordination au sein d'une matrice polymère. La synthèse de la composante organique est d'abord détaillée et les copolymères ainsi formés sont caractérisés structurellement et mécaniquement. La composante inorganique est ensuite décrite ainsi que les interactions attendues avec les fonctions complexantes du copolymère. Puis, la synthèse de matériaux hybrides est présentée et des preuves de réticulation *via* les liaisons métal-ligands sont apportées. Enfin, le comportement thermomécanique et à rupture des matériaux hybrides est étudié.

## I. Composante organique : synthèse et caractérisations

Dans cette étude, nous avons choisi de copolymériser l'acrylate de butyle (Abu) avec un monomère portant une fonction complexante : le 1-vinylimidazole (VIm), l'acide méthacrylique (MAA) ou encore le 2-(méthacryloyloxy)éthyl acétoacétate (MEAA) (Figure 2 - 2). Les copolymères ainsi formés seront par la suite appelés respectivement PVIm-*m*, PMAA-*m* et PMEAA-*m*, avec *m* le pourcentage molaire dans le copolymère en unité monomère contenant la fonction pendante complexante. L'acrylate de butyle, une fois polymérisé, conduit à un polymère dont la température de transition vitreuse est de l'ordre de -50°C. Aussi, ce monomère a été choisi pour obtenir une dynamique de chaîne importante à la température d'usage des matériaux hybrides. Quant aux trois comonomères étudiés, ces derniers présentent des fonctions complexantes différentes : une fonction imidazole, un acide carboxylique et une fonction β-cétoester. Ces bases de Lewis doivent pouvoir former des complexes de coordination avec des forces de liaison mais aussi des modes de complexation différents avec les cations métalliques, acides de Lewis.

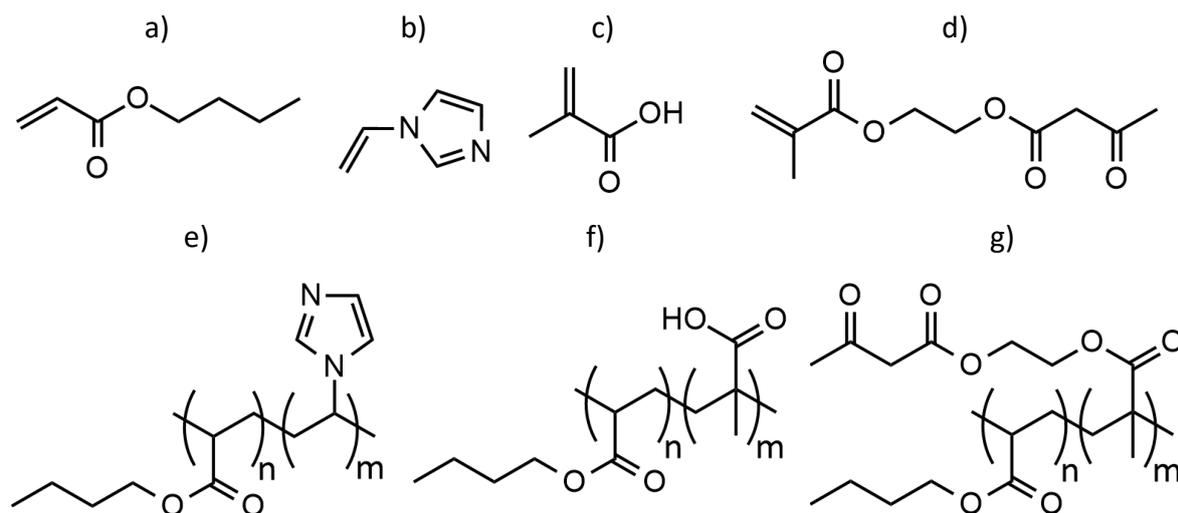


Figure 2 - 2 : Formules semi-développées des monomères étudiés : a) Abu, b) VIm, c) MAA, d) MEAA et des copolymères synthétisés : e) PVIm-*m*, f) PMAA-*m* et g) PMEAA-*m*

### I. A. Description de la synthèse organique : copolymérisation conventionnelle radicalaire

La première étape de l'obtention de matériaux hybrides consiste en la synthèse des copolymères vinyliques par un procédé de polymérisation radicalaire conventionnelle amorcée thermiquement en voie solvant.

Le protocole expérimental est le suivant pour obtenir 25 g de PVIm-20 : dans un ballon tricol de 500 mL, sont introduits 4,34 g ( $4,61 \cdot 10^{-2}$  mol) de VIm, 23,66 g (0,185 mol) d'Abu et 100 mL de

toluène. Une agitation magnétique, un réfrigérant à eau et un bullage de diazote sont mis en place. Le ballon est chauffé à l'aide d'un bain d'huile à 85°C. 0,33 g ( $2,00 \cdot 10^{-3}$  mol) d'AIBN préalablement dissous dans 10 mL de toluène sont ajoutés au milieu réactionnel. La réaction se poursuit pendant deux heures. Puis,  $5,1 \cdot 10^{-2}$  g ( $3,1 \cdot 10^{-4}$  mol) d'AIBN préalablement dissous dans 5 mL de toluène sont ajoutés. Une deuxième charge en AIBN permet d'augmenter la conversion des monomères. La réaction se poursuit pendant une heure supplémentaire. Le copolymère ainsi synthétisé est ensuite précipité sous vive agitation dans 600 mL d'éther de pétrole, puis séché à l'étuve à 60°C durant 3 jours. Ce protocole est le même pour obtenir des PMEAA-20 et des PMAA-20, à l'exception du fait que les PMAA-20 ne précipitent pas dans l'éther de pétrole et sont donc directement séchés à l'évaporateur rotatif puis séchés à l'étuve. Les quantités de matières introduites sont résumées dans le Tableau 2 - 1.

Tableau 2 - 1 : Quantités de matière introduites pour obtenir 25 g de copolymère avec 20 % en comonomère

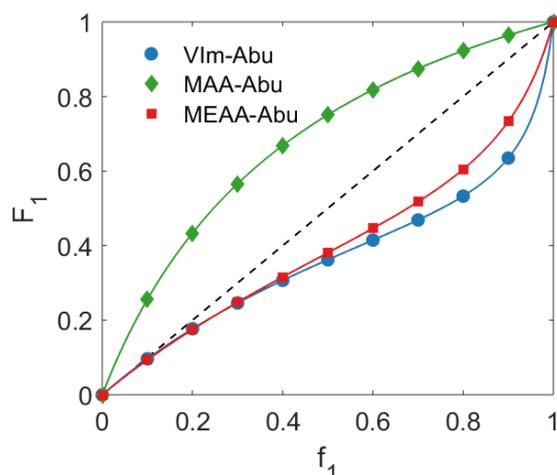
Type de polymère	PVIIm-20		PMAA-20		PMEAA-20	
	m (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)	m (g)	n (mol)
<b>Monomère complexant</b>	4,34	$4,61 \cdot 10^{-2}$	6,04	$7,02 \cdot 10^{-2}$	9,21	$4,30 \cdot 10^{-2}$
<b>Abu</b>	23,66	0,185	50,96	0,398	22,04	0,172
<b>1<sup>e</sup> charge d'AIBN</b>	0,33	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,68	$4,12 \cdot 10^{-3}$	0,31	$1,9 \cdot 10^{-3}$
<b>2<sup>de</sup> charge d'AIBN</b>	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	0,10	$6,33 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
<b>Toluène</b>	100	/	200	/	90	/

Ainsi, le rapport molaire monomère complexant : Abu est de 20 : 80 pour PVIIm-20 et pour PMEAA-20 et de 15 : 75 pour PMAA-20. Le rendement qui permet d'estimer la conversion en monomère est déterminé par pesée après séchage du copolymère obtenu. Les rendements sont de l'ordre de 90 % pour les PVIIm-20, de 80 % pour les PMEAA-20 et de l'ordre de 60 % pour les copolymères PMAA-20.

L'écart à la stœchiométrie entre la composition initiale et la composition dans le copolymère s'explique par une différence des rapports de réactivité des monomères plus importante pour le couple MAA-Abu : le Tableau 2 - 2 suivant donne les paramètres Q et e des différents monomères étudiés ainsi que les rapports de réactivité avec l'acrylate de butyle. Ces données permettent de construire les diagrammes de composition des copolymères (Figure 2 - 3).

Tableau 2 - 2 : Paramètres  $Q$  et  $e$  des monomères utilisés et rapports de réactivités des systèmes VIm-Abu, MAA-Abu et MEAA-Abu (monomère 1 = VIm, MAA ou MEAA)

Monomère	$Q$	$e$	$r_1$	$r(\text{Abu})$	Références
Abu	0,38	0,85	/	/	1
VIm	0,11	-0,68	0,10	0,94	1
MAA	0,98	0,62	3,0	0,32	1
MEAA	0,13	-0,37	0,23	0,99	1, 2

Figure 2 - 3 : Diagramme de composition instantanée des systèmes VIm-Abu, MAA-Abu et MEAA-Abu :  $f_1$  est la fraction molaire du monomère portant la fonction pendante et  $F_1$  est la fraction molaire des unités monomères portant la fonction pendante dans la chaîne macromoléculaire

Les rapports de réactivité pour les systèmes VIm-Abu et MEAA-Abu sont tous inférieurs à l'unité. Ils tendent donc à montrer que la distribution des unités monomères dans les chaînes macromoléculaires aura un caractère statistique. Les rapports de réactivité de l'acrylate de butyle sont proches de 1. L'Abu a donc plus tendance à s'homopolymériser que les monomères portant la fonction d'intérêt. Les macromolécules formées en début de polymérisation sont donc plus riches en unités Abu que le mélange initial de monomères. Se forment ensuite des macromolécules de plus en plus riches en unités monomères avec les fonctions complexantes VIm ou MEAA. Dans la mesure où les conversions sont supérieures à 80 %, la dérive de composition a peu d'influence sur la composition globale du copolymère obtenu.

En revanche, dans le cas du système acide méthacrylique-acrylate de butyle, le rapport de réactivité du MAA est égal à 3 et celui de l'Abu est de 0,32. Le MAA a donc très fortement tendance à s'homopolymériser et la dérive de composition est plus importante que dans les cas précédents. De plus, les chaînes riches en unités MAA précipitent dans le toluène, rendant donc le milieu réactionnel moins homogène. C'est pourquoi le rapport molaire en monomère MAA a dû être ajusté à 15 % dans le mélange initial de réactifs et que nous n'atteignons des conversions que de 60 % pour obtenir des copolymères avec 20 % d'unités MAA.

## I. B. Description structurale de la composante organique

### I. B. 1. Détermination du taux de copolymérisation par RMN $^1\text{H}$

Après la synthèse, la fraction molaire en unité complexante (m) est déterminée en solution par RMN  $^1\text{H}$ . Les spectres obtenus dans le chloroforme deutéré sont présentés sur la Figure 2 - 4, la Figure 2 - 5 et la Figure 2 - 6.

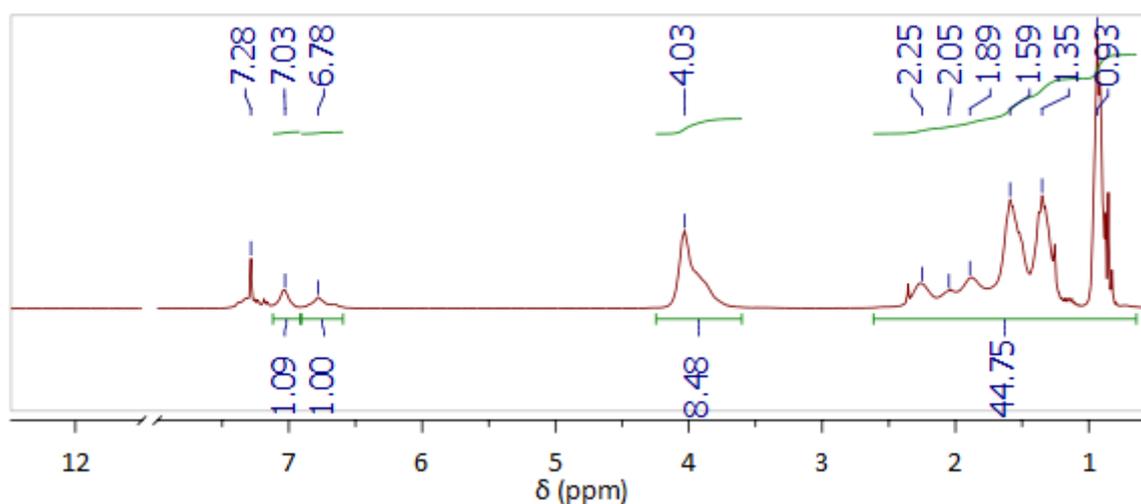


Figure 2 - 4 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz d'un copolymère avec un ligand imidazole, PVIIm-20 ( $\text{CDCl}_3$ )

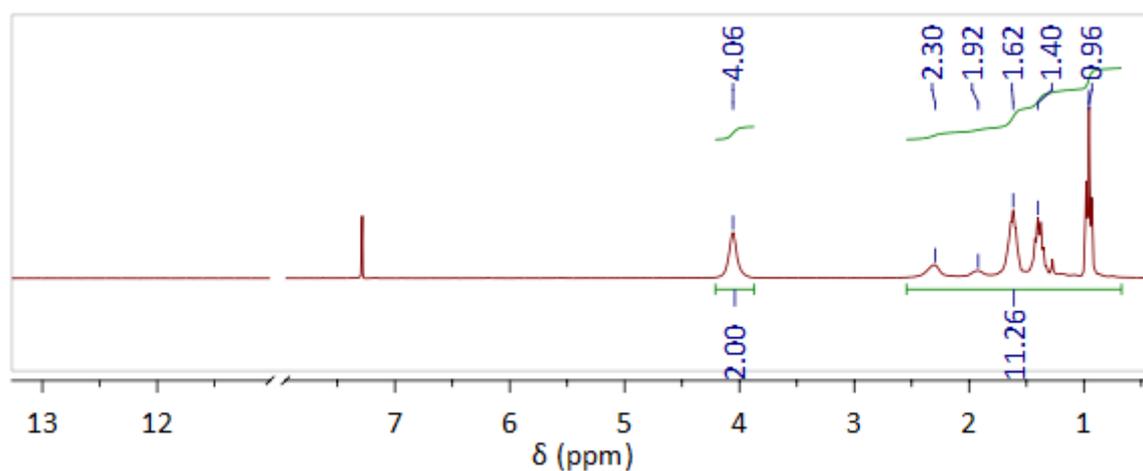


Figure 2 - 5 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz d'un copolymère avec un ligand acide carboxylique, PMAA-20 ( $\text{CDCl}_3$ )

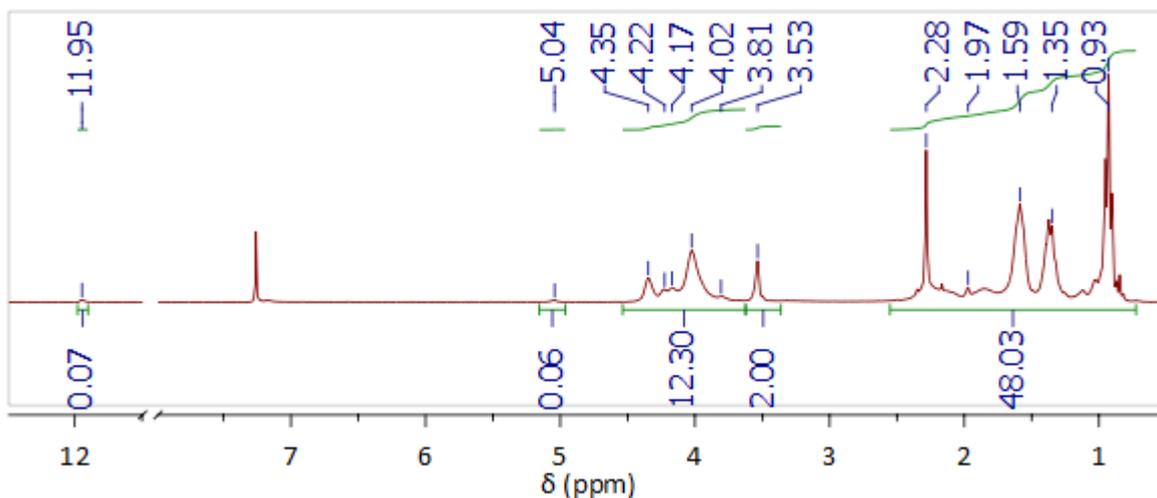
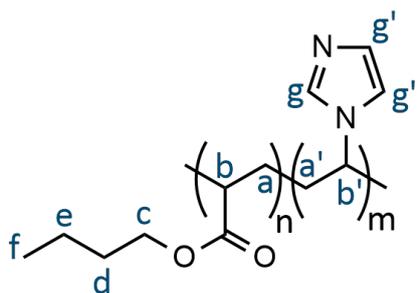


Figure 2 - 6 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz d'un copolymère avec un ligand  $\beta$ -cétoester, PMAA-20 ( $\text{CDCl}_3$ )

Les tableaux suivants présentent les attributions des spectres obtenus pour les différents copolymères synthétisés :

Tableau 2 - 3 : Attribution du spectre de la Figure 2 - 4

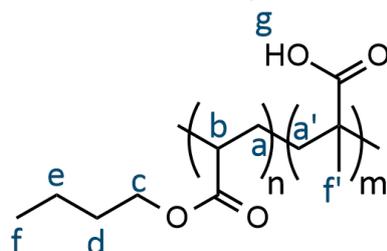


$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
0,4 – 2,75	44,75	multiplet	2 $\text{H}_a$ , 2 $\text{H}_{a'}$ , 1 $\text{H}_b$ , 1 $\text{H}_{b'}$ , 2 $\text{H}_d$ , 2 $\text{H}_e$ , 3 $\text{H}_f$
3,6 – 4,25	$I_1=8,48$	multiplet	2 $\text{H}_c$
6,5 – 6,8	$I_2=1,00$	singulet	1 $\text{H}_g$
6,8 – 7,2	$I_3=1,09$	singulet	1 $\text{H}_{g''}$

Pour les PVIm-m, la fraction molaire en unité de VIm, m, est obtenue de la manière suivante :

$$m = \frac{I_2 + I_3}{I_1 + I_2 + I_3}$$

Tableau 2 - 4 : Attribution du spectre de la Figure 2 - 5

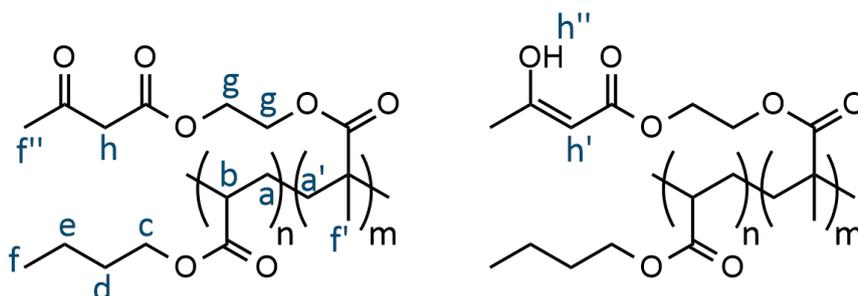


$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
0,5 – 2,7	$I_1=11,26$	massif	2 H <sub>a</sub> , 2 H <sub>a'</sub> , 1 H <sub>b</sub> , 2 H <sub>d</sub> , 2 H <sub>e</sub> , 3 H <sub>f</sub> , 3 H <sub>f'</sub>
3,6 – 4,4	$I_2=2,00$	massif	2 H <sub>c</sub>

Pour les PMAA-m, la fraction molaire en unité de MAA, m, est calculée de la manière suivante :

$$m = \frac{(I_1 - 5 I_2)/5}{(I_1 - 5 I_2)/5 + I_1/2}$$

Tableau 2 - 5 : Attribution du spectre de la Figure 2 - 6



$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
0,4 – 2,75	48,03	multiplet	2 H <sub>a</sub> , 2 H <sub>a'</sub> , 1 H <sub>b</sub> , 2 H <sub>d</sub> , 2 H <sub>e</sub> , 3 H <sub>f</sub> , 3 H <sub>f'</sub> , 3 H <sub>f''</sub>
3,4 – 3,6	$I_1=2,00$	singulet	2 H <sub>h</sub>
3,6 – 4,4	$I_2=12,30$	multiplet	2 H <sub>c</sub> , 4 H <sub>g</sub>
5,0 – 5,2	$I_3=0,06$	singulet	1 H <sub>h'</sub>
11,9 - 12	$I_4=0,07$	singulet	1 H <sub>h''</sub>

Pour les PMEAA-m, la fraction molaire en unité de MEAA, m, est calculée de la manière suivante :

$$m = \frac{I_1 + I_3 + I_4}{I_2 - (I_1 + I_3 + I_4)}$$

De plus, pour les copolymères avec une fonction  $\beta$ -cétoester, les spectres RMN nous informent également sur la proportion de forme céto ou énol : les protons h' et h'' de la forme énol intègrent

pour 0,13 lorsque les protons de la forme céto intègrent pour 2,00. Ainsi, dans le  $\text{CDCl}_3$ , l'équilibre céto-énolique est majoritairement déplacé vers la forme céto (à 94 %).

L'analyse RMN permet donc de déterminer la composition expérimentale des copolymères mais également de s'assurer que le solvant de synthèse a bien été évaporé dans la mesure où les pics caractéristiques du toluène (à 2,36 ppm (singulet), 7,17 ppm (multiplet) et 7,24 ppm (multiplet)) ne sont pas visibles. Les spectres montrent aussi que tous les monomères résiduels ont été éliminés puisqu'ils ne présentent pas de pics dans la gamme de déplacements chimiques des protons vinyliques (entre 5 ppm et 6 ppm). Dans le chapitre concernant les propriétés de réparation de matériaux hybrides polyvinyliques, nous étudierons en particulier les copolymères avec 20 % d'unités contenant les fonctions pendantes. Ce pourcentage est donné à 1 % près.

### I. B. 2. Analyses IRTF

La Figure 2 - 7 présente les spectres infrarouges des copolymères PVIm-20, PMAA-20 et PMEAA-20. Le spectre du copolymère PVIm-20 présente plusieurs bandes vers  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2$  des unités monomères Abu et du squelette carboné des chaînes macromoléculaires ainsi que des liaisons C-H du cycle imidazole. La bande à  $1727\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations d'élongation de la fonction  $\text{C}=\text{O}$ , et les bandes à  $1233\text{ cm}^{-1}$  et  $1156\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  des groupements acrylates des unités monomères Abu. Enfin, la bande de faible intensité à  $1495\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison N-C du cycle imidazole et les bandes à  $1575\text{ cm}^{-1}$  et  $1545\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et  $\text{C}=\text{N}$  de la fonction imidazole.

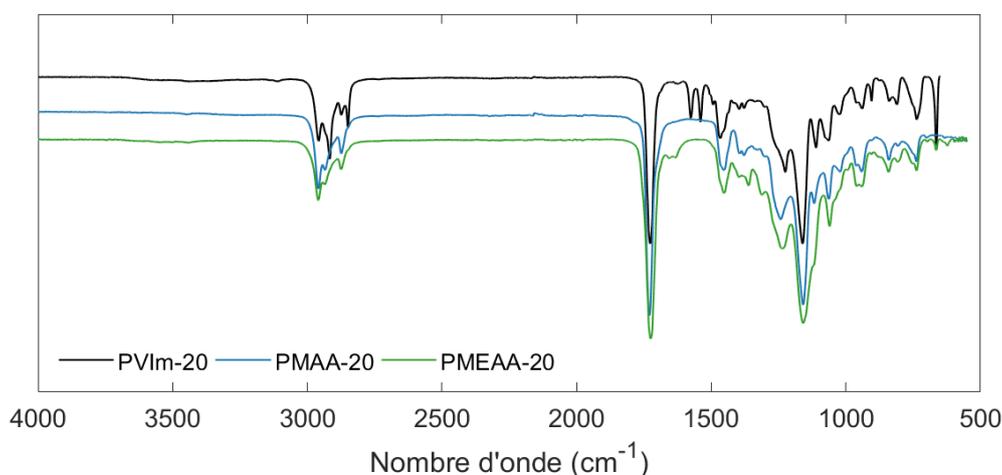


Figure 2 - 7 : Spectres infrarouges des copolymères avec 20 % d'unité contenant un ligand imidazole (PVIm-20), acide carboxylique (PMAA-20) et  $\beta$ -cétoester (PMEAA-20)

De plus, l'analyse infrarouge permet de confirmer que le produit ne contient plus de monomères. En effet, la bande caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C=C de la 1-vinylimidazole attendue à 1680-1620  $\text{cm}^{-1}$  comme les bandes des vibrations d'élongation des liaisons C=C de l'acrylate de butyle attendues à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et 1620  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas visibles sur le spectre.

Quant au spectre du PMAA-20, les bandes des vibrations C-H des groupements  $-\text{CH}_2$  et  $-\text{CH}_3$  sont retrouvées. Les bandes caractéristiques des liaisons C=O et C-O-C du groupement acrylate sont également présentes à 1734  $\text{cm}^{-1}$  et 1158  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont légèrement décalées vers de plus grands nombres d'onde en raison de la présence du groupe acide carboxylique. Une large bande vers 3000  $\text{cm}^{-1}$  due aux liaisons O-H de l'acide carboxylique est attendue. La présence de liaisons hydrogènes entre les fonctions acides carboxyliques pourrait expliquer qu'elle n'apparaît pas. Les bandes caractéristiques des liaisons vinyliques C=C des monomères attendues à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et 1620  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas visibles sur ces spectres.

Les polymères PMEAA-20 ont des fonctions esters (issues de l'Abu) et des fonctions  $\beta$ -cétoesters (issues du MEAA). Le spectre ne montre pas de bande entre 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$  qui caractérise la vibration O-H de la forme énol du  $\beta$ -cétoester. Cependant, une bande peu intense à 1645  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration C=O de la forme énol confirme que la forme céto est prédominante dans le copolymère comme le montre le spectre RMN du proton (Figure 2 - 6 c). La bande caractéristique des vibrations des liaisons C=O de l'Abu et des  $\beta$ -cétoesters sort à 1726  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes caractéristiques des liaisons C=C des monomères acrylates et méthacrylates attendues à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et 1620  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas présentes. L'analyse infrarouge des copolymères synthétisés permet bien de confirmer que les monomères résiduels ont été éliminés lors de la synthèse.

### I. B. 3. Détermination de la température de transition vitreuse : analyses DSC

Les copolymères synthétisés sont tous amorphes, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer leurs températures de transition vitreuse,  $T_g$  (Figure 2 - 8). Ces dernières sont mesurées au point d'inflexion du second balayage en température. La variation du flux de chaleur en fonction de la température met en évidence une variation importante de la capacité calorifique à la transition vitreuse. Les températures de transition vitreuse mesurées en DSC sont données avec une incertitude de 1°C.

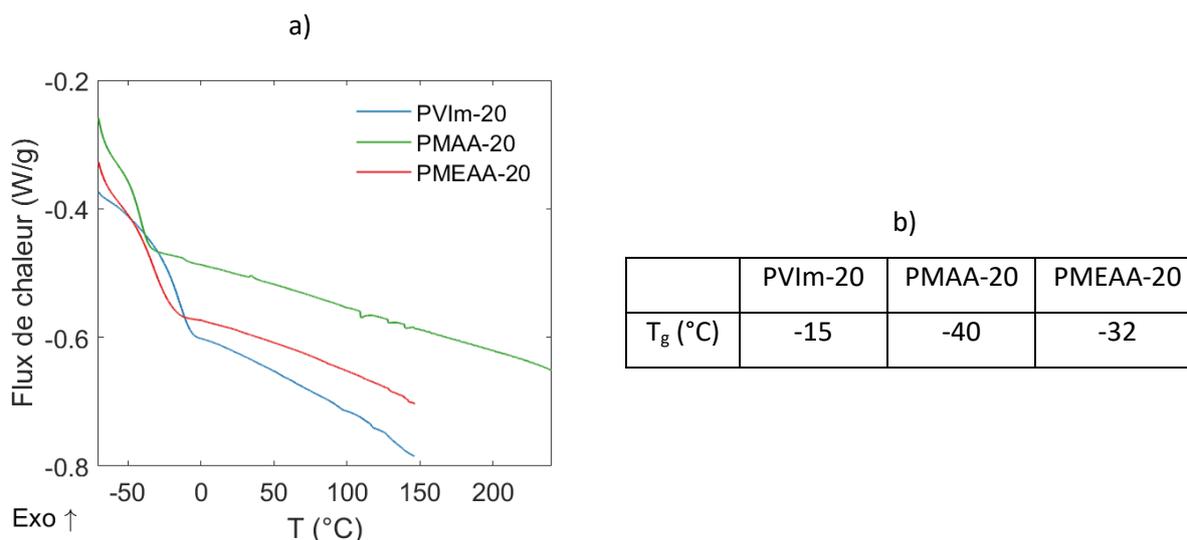


Figure 2 - 8 : a) Thermogrammes de copolymère avec 20 % d'unité contenant un ligand imidazole (PVIIm-20), acide carboxylique (PMAA-20) et  $\beta$ -cétoester (PMEAA-20) réalisés à 20°C/min et b) températures de transition vitreuse correspondantes mesurées au point d'inflexion au 2<sup>d</sup> passage

Les thermogrammes montrent que les copolymères présentent une seule température de transition vitreuse en accord avec la formation de copolymères statistiques, comme attendu au regard des rapports de réactivité des monomères. Quel que soit le copolymère, la transition vitreuse est inférieure à la température ambiante et de valeur comprise entre celles des homopolymères. Les homopolymères poly(1-vinylimidazole), poly(acide méthacrylique) et poly(MEAA) ont en effet des températures de transition vitreuse respectivement de 125°C, 230°C et 12°C alors que le poly(acrylate de butyle) a une température de transition vitreuse de -54°C.

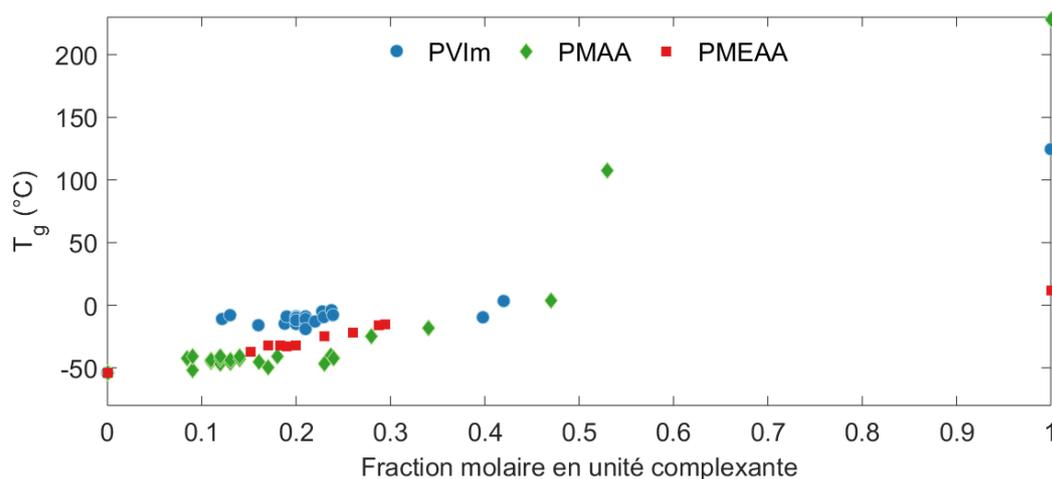


Figure 2 - 9 : Variation de la  $T_g$  des copolymères synthétisés en fonction de la fraction molaire en unité complexante imidazole (PVIIm), acide carboxylique (PMAA) ou  $\beta$ -cétoester (PMEAA)

La température de transition vitreuse varie avec la composition du copolymère (Figure 2 - 9), elle augmente naturellement avec la fraction molaire en unité complexante.

En outre, la Figure 2 - 9 montre que pour les copolymères PVIm avec 20 % d'unité imidazole, la température de transition vitreuse varie de -15°C à -10°C en fonction du batch synthétisé ce qui rend compte de la précision de la mesure.

#### I. B. 4. Analyses SEC

Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été réalisées dans le THF avec un détecteur réfractométrique pour déterminer les masses molaires moyennes des copolymères. Les chromatogrammes sont présentés sur la Figure 2 - 10, la Figure 2 - 11 et la Figure 2 - 12. Le chromatogramme du PVIm est bimodal ce qui peut traduire la présence de macromolécules plus riches en unités acrylate de butyle comme le suggère la différence de rapports de réactivité des monomères. Le chromatogramme du PMAA montre également qu'il existe plusieurs populations en particulier pour les faibles masses molaires. En revanche, le chromatogramme du PMEAA ne témoigne que d'une seule population de copolymères.

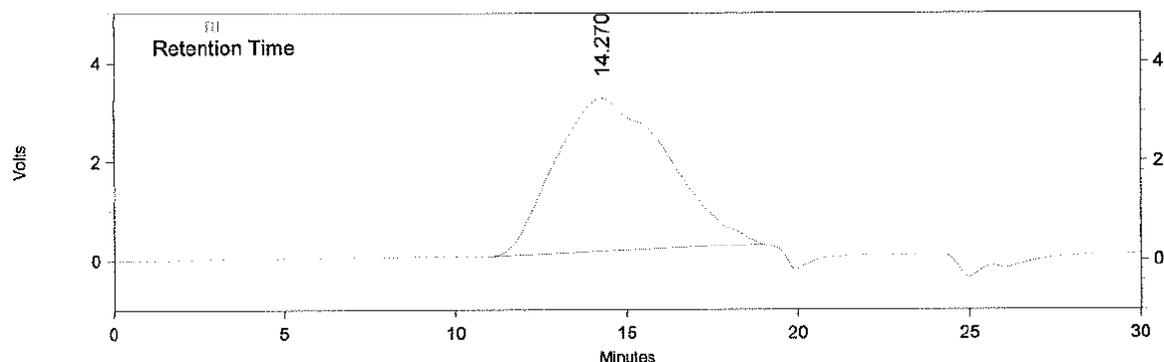


Figure 2 - 10 : Chromatogramme d'un copolymère avec un ligand imidazole (PVIm-20)

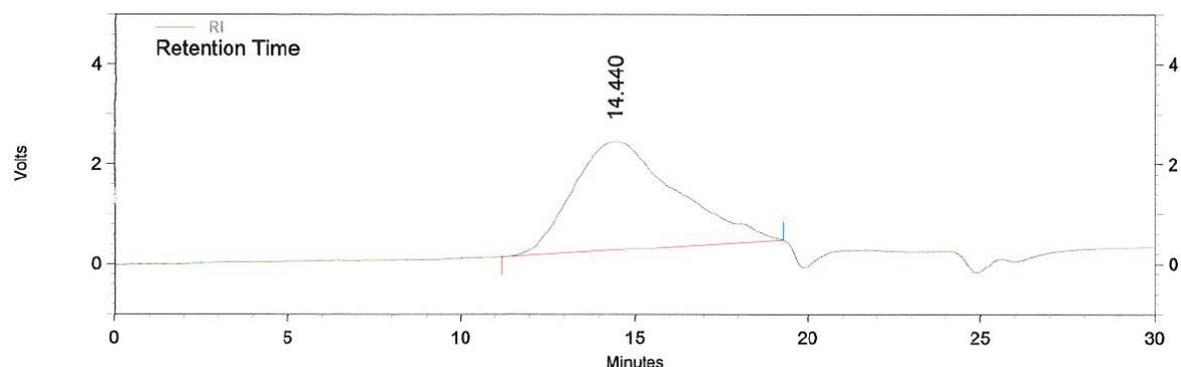


Figure 2 - 11 : Chromatogramme d'un copolymère avec un ligand acide carboxylique (PMAA-20)

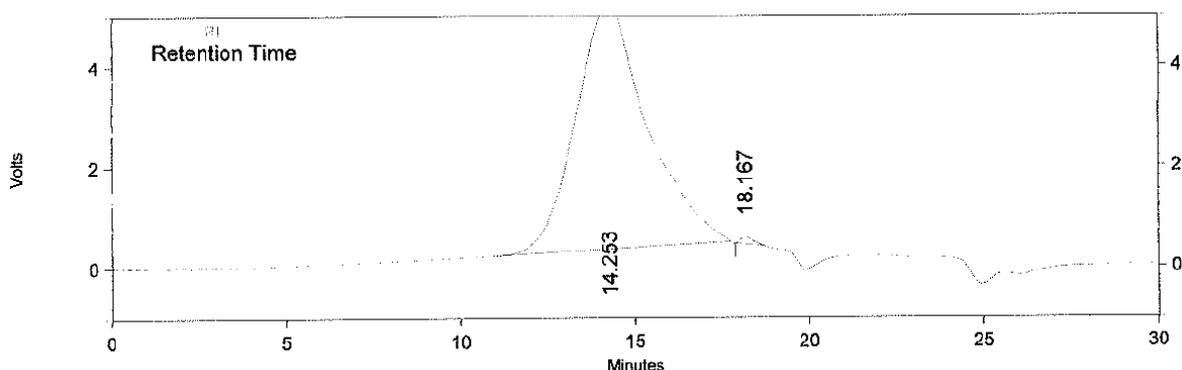


Figure 2 - 12 : Chromatogramme d'un copolymère avec un ligand  $\beta$ -cétoester (PMEAA-20)

La Figure 2 - 13 et le Tableau 2 - 6 reportent les valeurs des masses molaires moyennes en nombre,  $M_n$ , des masses molaires moyennes en masse,  $M_w$ , données en équivalent PMMA et la dispersité,  $\mathcal{D}$ , des différents copolymères synthétisés. Les barres d'erreur correspondent à une incertitude égale à l'écart-type de cinq mesures. Les  $M_n$  des différents polymères sont de l'ordre de 10 kg/mol et les  $M_w$  sont de l'ordre de 30 kg/mol ce qui donne des dispersités de l'ordre de 3. La dispersité est importante dans la mesure où les copolymères ont été synthétisés par voie radicalaire conventionnelle, sans contrôle ni des réactions de transfert ni des réactions de terminaison. Les masses molaires moyennes sont relativement faibles car le rapport molaire monomère/amorceur est grand (100). Néanmoins, la longueur des chaînes macromoléculaires ne doit pas être considérée comme un paramètre primordial dans cette étude puisque les copolymères sont par la suite réticulés *via* des liaisons métal-ligands et vont donc former un réseau de masse molaire infinie.

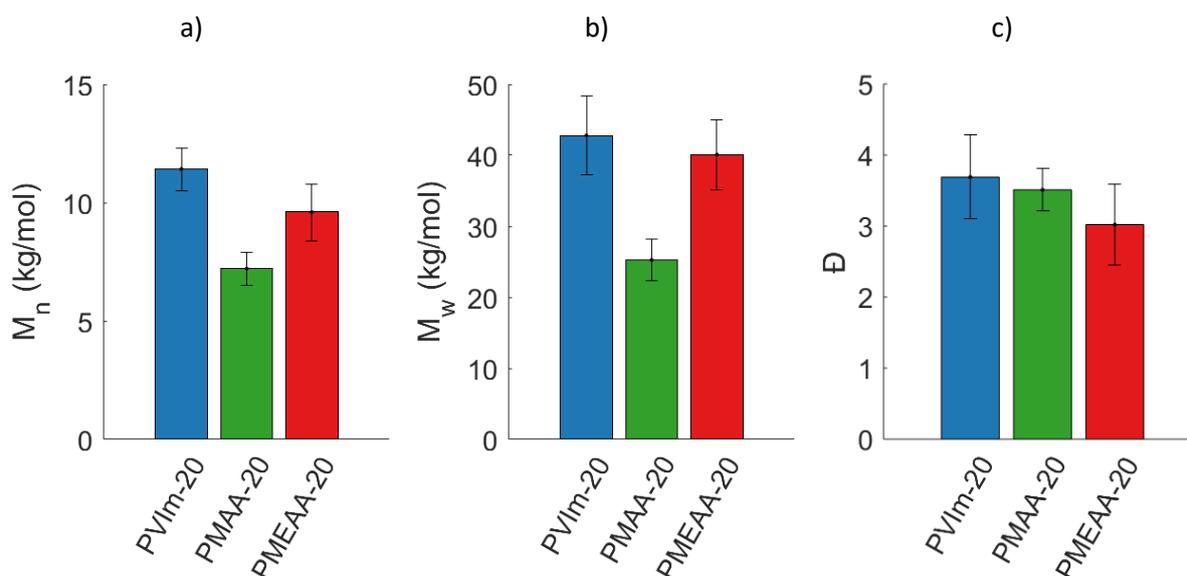


Figure 2 - 13 : Masses molaires moyennes en nombre,  $M_n$ , et b) en masses molaires moyennes en masse,  $M_w$ , en équivalent PMMA et c) dispersité,  $\mathcal{D}$ , des copolymères avec 20 % de fonctions imidazoles (PVIm-20), acides carboxyliques (PMAA-20) et  $\beta$ -cétoesters (PMEAA-20)

Tableau 2 - 6 : Masses molaires moyennes en nombre,  $M_n$ , et en masses molaires moyennes en masse,  $M_w$ , en équivalent PMMA et dispersité,  $\mathcal{D}$ , de copolymères avec 20 % de fonctions imidazoles (PVIIm-20), acides carboxyliques (PMAA-20) et  $\beta$ -cétosters (PMEAA-20)

	PVIIm-20	PMAA-20	PMEAA-20
$M_n$ (kg/mol)	11,4 $\pm$ 0,9	7,2 $\pm$ 0,7	9,6 $\pm$ 1,2
$M_w$ (kg/mol)	42,8 $\pm$ 5,5	25,2 $\pm$ 2,9	40,1 $\pm$ 4,9
$\mathcal{D}$	3,68 $\pm$ 0,59	3,51 $\pm$ 0,30	3,02 $\pm$ 0,57

### I. B. 5. Comportements thermiques des copolymères vinyliques statistiques : analyses ATG

Les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des copolymères sont présentés sur la Figure 2 - 14. Le copolymère avec une fonction imidazole est stable jusqu'à 250°C, température à laquelle l'échantillon a perdu 2 % de sa masse. Il s'ensuit alors une perte de masse de l'ordre de 70 % jusqu'à 450°C environ et une seconde perte de masse de l'ordre de 30 % jusqu'à 670°C. Les copolymères avec une fonction acide carboxylique et ceux avec une fonction acide  $\beta$ -cétostere sont stables respectivement jusqu'à 260°C et 240°C, puis perdent plus de 90 % de leur masse jusqu'à 430°C. Une deuxième chute de masse de 8 % a lieu jusqu'à 580°C environ.

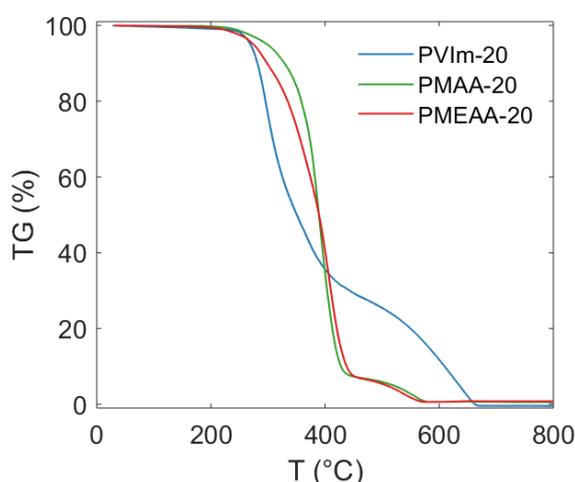


Figure 2 - 14 : Thermogrammes ATG de copolymères statistiques vinyliques avec 20 % de fonctions pendantes imidazoles (PVIIm-20), acides carboxyliques (PMAA-20) ou encore  $\beta$ -cétosters (PMEAA-20) – mesures réalisées à 10°C/min sous air

Des mesures ont été réalisées pour les copolymères avec différents taux de comonomères : la Figure 2 - 15 a) présente les thermogrammes des copolymères avec une fonction imidazole. L'homopolymère poly(1-vinylimidazole), PVIIm-100, a trois pertes de masse. La première entre 270°C et 380°C correspond à une perte de 10 %, la deuxième de 60 % finit vers 470°C et enfin la masse se stabilise vers 680°C. L'homopolymère poly(acrylate de butyle), PAbu, n'a que deux pertes de masse : 90 % entre 280°C et 420°C et 10 % jusqu'à 580°C. Plus le copolymère est pauvre en unités imidazoles,

moins la première marche de perte de masse est importante. De plus, si l'on considère une perte de masse de 2 %, le PAbu est stable de 40°C plus élevés que le PVIm-100 (Tableau 2 - 7).

Pour les copolymères avec des fonctions carboxyliques, les analyses ATG de matériaux avec différents taux de copolymères sont présentées sur la Figure 2 - 15 b). Les copolymères sont stables jusqu'à 300°C environ, puis subissent une importante perte de masse, de l'ordre de 80 %, jusqu'à 420°C. Cette chute est d'autant plus importante que le taux en unités MAA est petit. Enfin, la perte de masse se stabilise vers 570°C.

Pour les copolymères avec une fonction  $\beta$ -cétoester, les thermogrammes des copolymères à différents taux de copolymérisation sont présentés sur la Figure 2 - 15 c). Lorsque le copolymère est plus riche en fonction  $\beta$ -cétoester, le copolymère est plus sensible à une dégradation thermique. Comme pour les copolymères PVIm-m, l'homopolymère PAbu est plus stable que les copolymères et que l'homopolymère PMEAA.

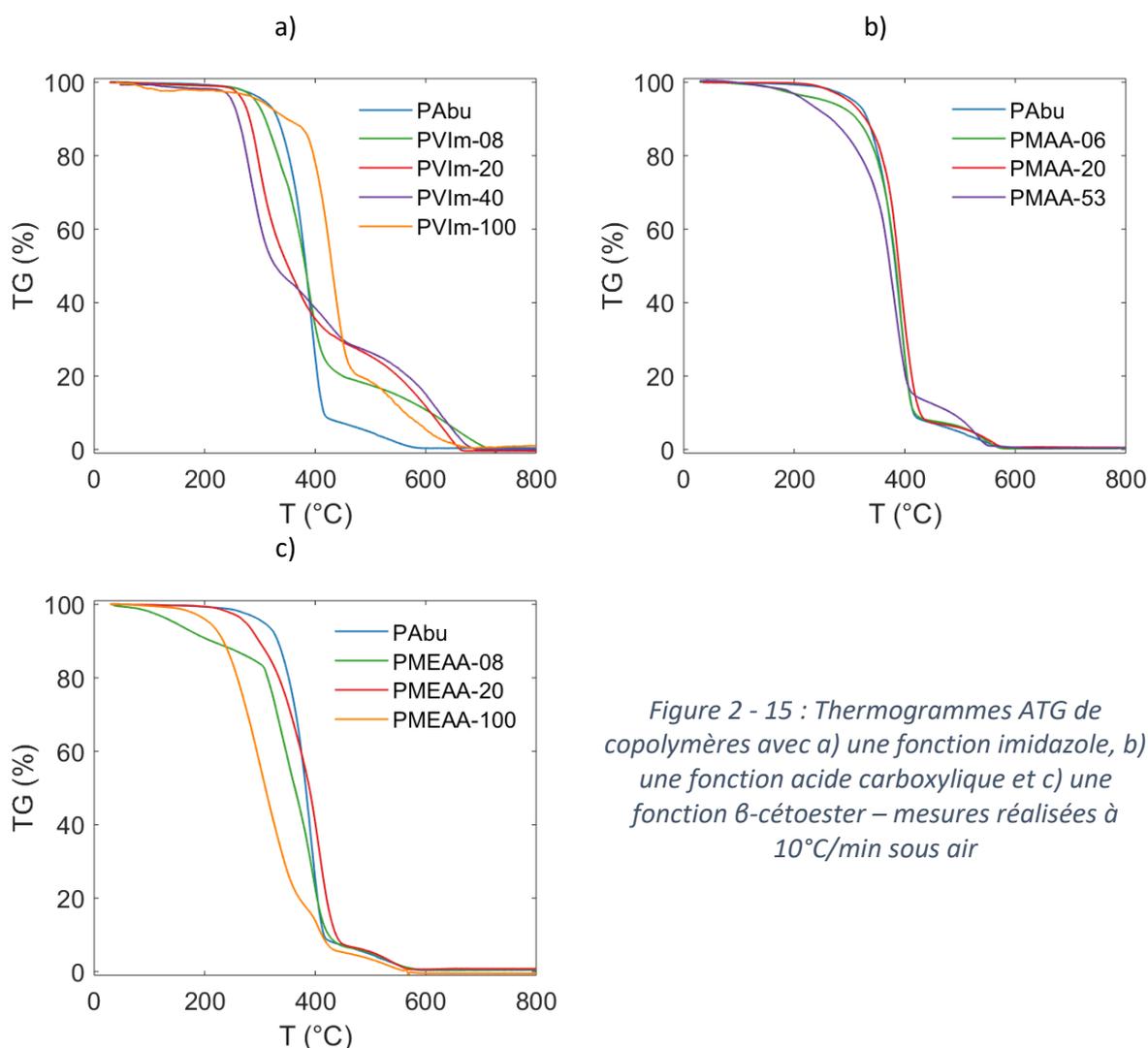


Figure 2 - 15 : Thermogrammes ATG de copolymères avec a) une fonction imidazole, b) une fonction acide carboxylique et c) une fonction  $\beta$ -cétoester – mesures réalisées à 10°C/min sous air

Tableau 2 - 7 : Données issues des thermogrammes de la Figure 2 - 15 : température de perte de masse de 2 %, T

<b>PVIm-m</b>	<b>m</b>	0 %	08 %	20 %	40 %	100 %
	<b>T</b>	264°C	266°C	252°C	224°C	160°C
<b>PMAA-m</b>	<b>m</b>	0 %	06 %	20 %	53 %	/
	<b>T</b>	264°C	172°C	262°C	183°C	/
<b>PMEAA-M</b>	<b>m</b>	0 %	08 %	20 %	/	100 %
	<b>T</b>	264°C	101°C	240°C	/	174°C

### I. C. Comportements mécaniques des copolymères vinyliques statistiques

Des mesures en rhéologie sont effectuées afin de mesurer les modules de stockage ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) en cisaillement en fonction de la température des copolymères synthétisés. Des balayages en amplitude sont préalablement réalisés pour s'assurer d'effectuer les mesures dans le domaine linéaire viscoélastique. Ils sont présentés en annexe III.C.. Les thermogrammes sont présentés sur la Figure 2 - 16 et sur le Tableau 2 - 8.

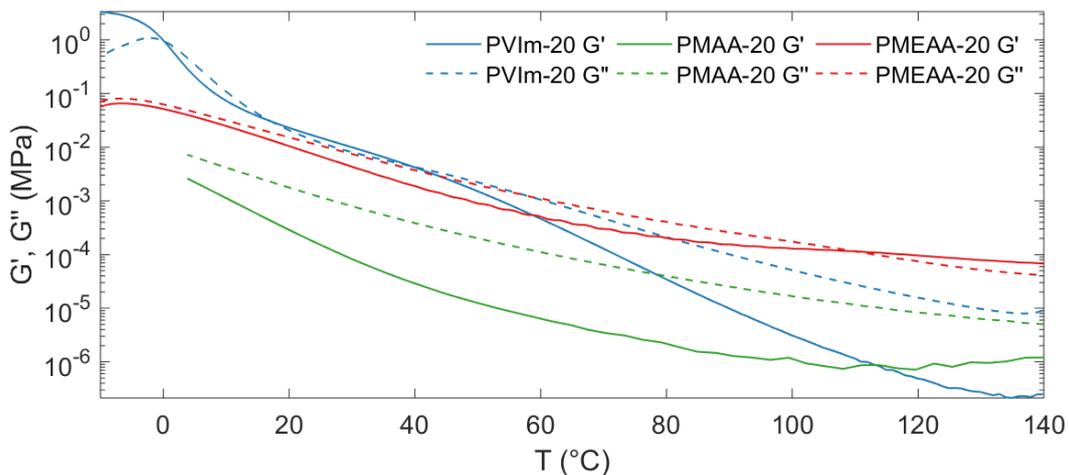


Figure 2 - 16 : Mesures de  $G'$  et  $G''$  en rhéologie plan-plan de copolymères avec 20 % de fonctions a) imidazoles (PVIm-20), b) acide carboxyliques (PMAA-20) et c)  $\beta$ -cétoesters (PMEAA-20) réalisées à 2°C/min et 1 % de déformation

Tableau 2 - 8 :  $G'$  et  $G''$  à 25°C et à 100°C pour PVIm-20, PMAA-20 et PMEAA-20

	PVIm-20	PMAA-20	PMEAA-20
$G'$ (25°C) (MPa)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
$G''$ (25°C) (MPa)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$G'$ (100°C) (MPa)	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
$G''$ (100°C) (MPa)	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$

La température de transition vitreuse du PVIm-20 est mesurée au maximum local du facteur de perte :  $T_g=6^\circ\text{C}$ . À de plus hautes températures, les modules chutent sans atteindre de plateau, ce qui est caractéristique de l'écoulement d'un polymère non réticulé qui ne présente pas d'enchevêtrements. Cette chute des modules est également présente pour les PMAA-20 et les PMEAA-20. Ces observations sont cohérentes avec les mesures SEC : les masses molaires moyennes en nombre des copolymères sont de l'ordre de 10 kg/mol (Tableau 2 - 6). La masse molaire critique entre enchevêtrements d'un homopolymère poly(acrylate de butyle) est de 25 kg/mol.<sup>3</sup> Un phénomène d'enchevêtrements n'était donc pas attendu.

De plus, les mesures rhéologiques montrent que les copolymères ont un module de dissipation plus important que le module de stockage. Les copolymères ne se comportent pas comme des solides élastiques à température ambiante mais comme des liquides visqueux.

**Pour conclure, nous avons synthétisé, en suivant un processus de polymérisation radicalaire conventionnelle et un amorçage thermique, des copolymères avec un taux variable de comonomères qui portent une fonction complexante de type imidazole, acide carboxylique ou  $\beta$ -cétoester. Le protocole expérimental suivi permet, en ajustant la composition initiale en monomères, d'atteindre un taux identique de comonomère de 20 % molaire, qui est le taux choisi pour la suite de cette étude. Le protocole suivi permet également de sécher complètement les copolymères du solvant de synthèse et d'éliminer les monomères résiduels. Les trois copolymères synthétisés sont des copolymères statistiques, thermoplastiques, visqueux et donc « sans tenue mécanique » à température ambiante, dans la mesure où ils présentent des températures de transitions vitreuses bien inférieures à l'ambiante, ne sont pas réticulés et ne présentent pas d'enchevêtrements de chaînes.**

## II. Description de la composante inorganique et interaction avec les fonctions complexantes

Pour rappel, la composante inorganique doit permettre, *via* des liaisons métal-ligands, de réticuler les copolymères. Cette partie permet, à partir de données bibliographiques et à partir d'une étude moléculaire, d'étudier la réactivité des différentes fonctions complexantes choisies dans le cadre de cette thèse vis-à-vis de la composante inorganique.

### II. A. La chimie du titane

Le titane est un métal de transition dont les derniers niveaux électroniques sont  $(3d^2)(4s^2)$ . Ainsi, le cation métallique dans les alcoxydes de titane  $Ti(OR)_4$  a un degré d'oxydation de +IV comme dans l'oxyde  $TiO_2$ . Le cation a des orbitales d incomplètes qui lui confèrent des propriétés d'acide de Lewis. Dans un alcoxyde  $Ti(OR)_4$ , la coordinence du titane est souvent insatisfaite (4 ou 5) contrairement à l'oxyde, dans lequel le titane a 6 plus proches voisins. En présence de base de Lewis, le principal effet est l'augmentation de la coordinence du titane, pour atteindre des coordinences supérieures à 4. Comme les groupements -OR de l'alcoxyde sont des bases de Lewis, la première conséquence, indépendamment de tout ajout d'additif organique ou d'eau d'hydrolyse, est la tendance à l'agrégation des alcoxydes par formation d'alcozos pontants avec deux voire trois atomes de titane conduisant à la formation d'oligomères  $[Ti(OR)_4]_n$ . Cette frustration de coordinence et la capacité qu'ont les alcoxydes à s'agréger dépendent de l'encombrement stérique du groupe R. Ainsi, pour des groupements peu volumineux tels que des groupes méthoxys ou éthoxys, les alcoxydes de titane se retrouvent sous la forme de tétramères. Le titane a alors une coordinence de 6 (Figure 2 - 17). Pour des groupements iso-propoxys ou tert-butoxys volumineux, les alcoxydes sont sous forme de monomères, alors qu'ils sont sous la forme de trimères pour des groupements n-butoxys, n-propoxys (Figure 2 - 17). La coordinence du titane est alors de 5. Cette insatisfaction de coordinence, associée à une charge partielle du titane élevée, le rend très réactif vis-à-vis des nucléophiles ou des bases de Lewis.<sup>4,5</sup>

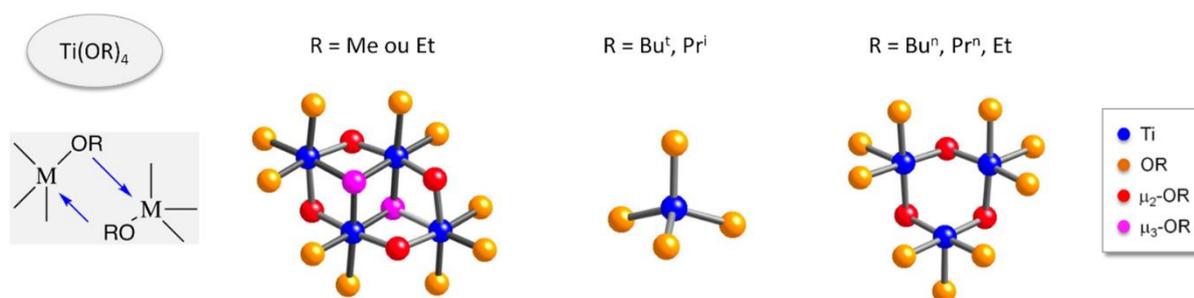


Figure 2 - 17 : Influence de l'encombrement stérique des groupements R sur l'oligomérisation des alcoxydes  $Ti(OR)_4$

## II. B. Description de la composante inorganique commerciale : le PdBTi

La composante inorganique choisie est un composé commercial : le polydibutyltitanate (PdBTi). La formule donnée par le fournisseur,  $TiO(OBu)_2$ , est présentée sur la Figure 2 - 18. Il s'agit d'un oxo-oligomère de titane stabilisé dans l'éthane-1,2-diol (5 %wt). Ce composé, dont le taux de condensation est de 50 %, est donc *a priori* plus stable (ou moins sensible aux conditions environnementales : humidité, température...) qu'un alcoxyde de titane conventionnel  $Ti(OR)_4$ . Puisque pré-condensé, les ligands oxo  $Ti-O-Ti$  sont plus stables que les ligands alcoxo  $-OR$ . Par ailleurs, l'utilisation d'une composante inorganique pré-condensée, permet de s'affranchir d'une étape d'hydrolyse et de condensation *a posteriori* une fois le polymère hybridé. L'étape de polymérisation inorganique *in situ* dans une matrice polymère est en effet difficile à mettre en place de par le caractère visqueux et hydrophobe des polymères. De plus, les groupements butoxys,  $OBu$ , ligands organiques et bases de Lewis, doivent être réactifs, à l'instar des alcoxydes, vis-à-vis de réactifs nucléophiles. En suivant des mécanismes d'addition ou de substitution nucléophile, à partir du réseau (ou d'un oxo-oligomère) constitué d'atomes de titane, la réticulation des copolymères doit se faire sur une espèce « multi-accroche ». Aussi, une réticulation efficace des chaînes macromoléculaires est attendue, ce qui ne sera pas sans conséquence sur les phénomènes de ségrégation de phases et sur le comportement thermomécanique des nanocomposites obtenus.

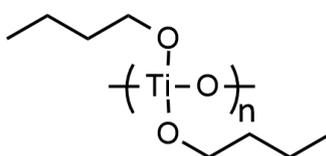


Figure 2 - 18 : Formule semi-développée du PdBTi donnée par le fournisseur

L'analyse ATG du PdBTi permet de s'assurer de la quantité de titane présente dans le produit commercial (Figure 2 - 19). Entre 30°C et 150°C, il y a une perte de masse de 2 % qui correspond aux espèces volatiles présentes dans le flacon : l'éthane-1,2-diol ou le butan-1-ol provenant de l'hydrolyse et de la condensation concomitante du titane par l'humidité atmosphérique. Une deuxième chute de masse de 5 % a lieu entre 150°C et 200°C, suivie d'une perte de masse importante de 43 % jusqu'à 280°C. Un autre palier avec une variation de 21 % est observé ensuite jusqu'à 340°C. Ces variations de masse peuvent être attribuées à la décomposition des groupements butoxys. Enfin, à partir de 550°C, il n'y a plus de perte de masse. La masse résiduelle de 26 % correspond à du TiO<sub>2</sub> puisque la mesure a été réalisée sous air. Ainsi, dans 100 g de PdBTi, l'analyse ATG montre qu'il y a 15,5 g d'atomes de titane et non 22,5 g comme annoncé par le fournisseur.

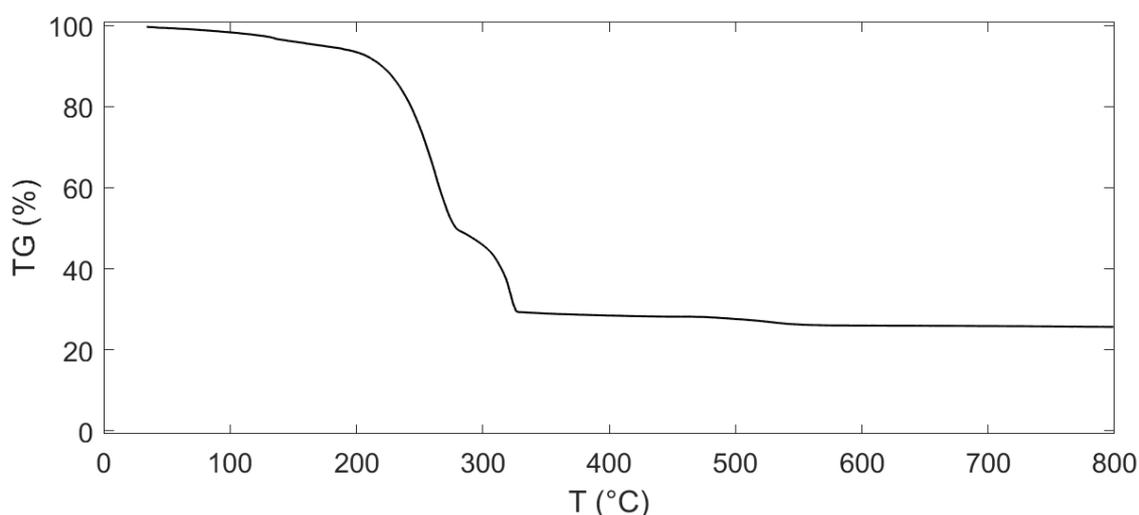


Figure 2 - 19 : Analyse ATG du PdBTi réalisée sous air à 10°C/min

La Figure 2 - 20 présente le spectre infrarouge du PdBTi et le Tableau 2 - 9 reporte les attributions des bandes. La bande caractéristique d'une fonction alcool autour de 3200 cm<sup>-1</sup> est visible. Il peut s'agir de l'éthane-1,2-diol utilisé pour stabiliser le PdBTi ou du butan-1-ol libéré par hydrolyse du titane. Le spectre présente également les bandes caractéristiques de groupements méthyles et méthylènes de la chaîne butoxy. De plus, trois bandes à 1120 cm<sup>-1</sup>, 1090 cm<sup>-1</sup> et 1035 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des groupements butoxys liés au titane. Enfin, la bande à 780 cm<sup>-1</sup> est caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons Ti-O.

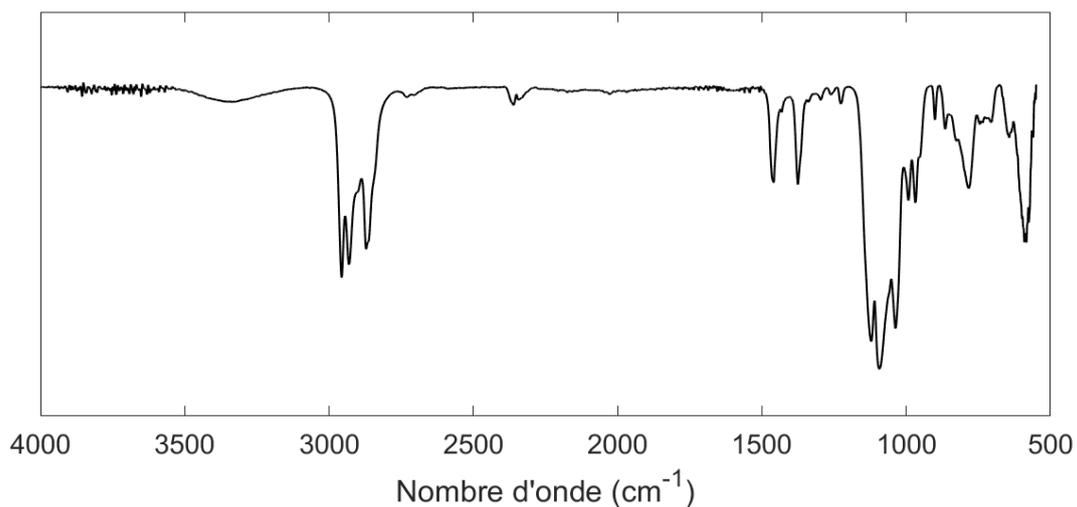


Figure 2 - 20 : Spectre infrarouge du PdBTi

Tableau 2 - 9 : Attributions du spectre infrarouge du polydibutyltitanate

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3500 - 3200	Vibrations d'élongation des liaisons O-H de butanol libéré et/ou de l'éthane-1,2-diol
2950	Vibrations d'élongation asymétrique des groupements- CH <sub>3</sub>
2930	Vibrations d'élongation asymétrique des groupements -CH <sub>2</sub>
2870	Vibrations d'élongation symétrique des groupements -CH <sub>3</sub> et -CH <sub>2</sub>
1460	Vibrations de déformation symétrique et asymétrique des liaisons CH <sub>3</sub>
1375	
1125	Vibrations d'élongation des liaisons C-O (liées au titane)
1090	
1035	
900 - 650	Vibrations de angulaires des liaisons C-H et C-O
640	Vibrations d'élongation des liaisons Ti-O
580	

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du butoxyde de titane,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ , est présenté sur la Figure 2 - 21 et le Tableau 2 - 10 reporte l'attribution des pics. Le spectre montre que le pic caractéristique des protons en  $-\text{O}-\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du titane à 4,21 ppm n'est pas un triplet bien défini comme le sont les pics caractéristiques des autres protons méthylènes ou méthyles de la chaîne butyle. Ceci est en accord avec les données de la littérature qui mentionne que le tétrabutoxyde de titane se trouve préférentiellement sous une forme oligomérisée. En effet, l'alcoxyde est sous la forme d'un trimère (Figure 2 - 25). Les groupements butoxys adoptent un mode de coordination pontant ou terminal, ce qui conduit une coordinence 5 pour le cation et à des environnements chimiques différents en RMN  $^1\text{H}$  pour les protons  $-\text{O}-\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du titane.

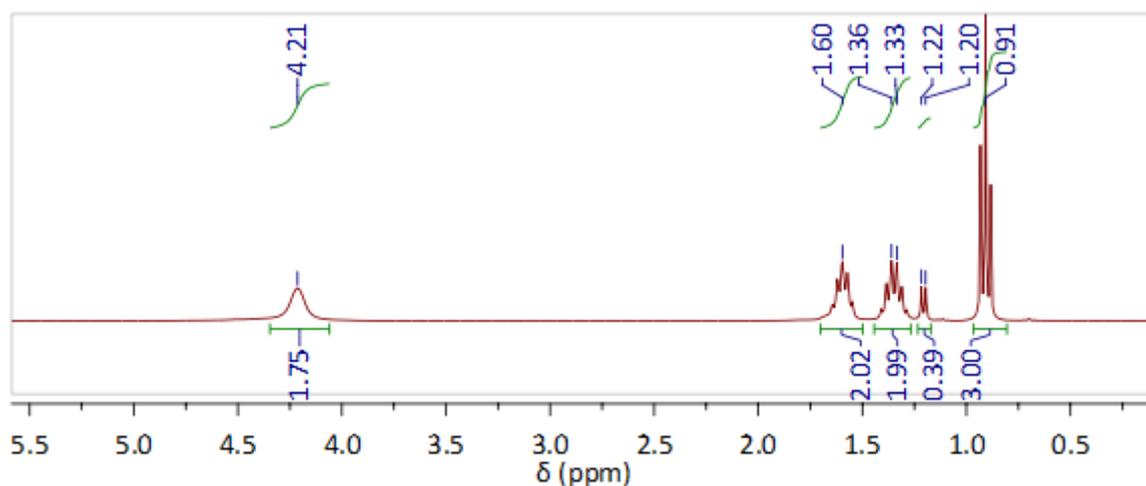
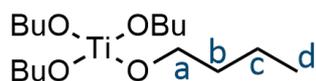


Figure 2 - 21 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  300 MHz du butoxyde de titane dans le  $\text{CDCl}_3$

Tableau 2 - 10 : Attribution des pics du spectre RMN  $^1\text{H}$  du butoxyde de titane



$\delta$ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
0,91	3,00	Triplet	3 $\text{H}_d$
1,20	0,39	Singulet	
1,22		Singulet	
1,33	1,99	Sextuplet	2 $\text{H}_c$
1,60	2,02	Quintuplet	2 $\text{H}_b$
4,21	1,75	Singulet	2 $\text{H}_a$

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  réalisés de l'oxo-oligomère PdBTi dans le  $\text{CDCl}_3$  sont présentés sur la Figure 2 - 22. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  permet d'attribuer les différents protons des groupements butoxys liés au titane (Tableau 2 - 11). Les protons de l'éthane-1,2-diol sortent à 3,7 ppm et 3,1 ppm dans le  $\text{CDCl}_3$ . Aucun pic n'est visible à 3,1 ppm montrant qu'il est présent en faible quantité. Le signal

correspondant aux protons  $-O-CH_2$  en  $\alpha$  du titane n'est pas bien défini. Ces protons ont donc plusieurs environnements chimiques. Ceci laisse penser que les groupements butoxys peuvent être pontants ou terminaux, comme dans le cas de l'alcoxyde  $Ti(OBu)_4$ , et que le PdBTi ne possède pas une structure linéaire comme présentée sur la Figure 2 - 18. De plus, un massif à 3,78 ppm est présent. Il correspond aux protons  $-O-CH_2$  du butanol libéré par hydrolyse du PdBTi due à l'eau atmosphérique. Il ne s'agit pas d'un triplet bien défini puisque le butanol est en échange avec les groupements butoxys liés au titane comme décrit par l'équation (1). Il s'agit d'une réaction d'alcoolyse, réaction équilibrée qui suit un mécanisme de substitution nucléophile probablement sur les butoxys terminaux qui sont généralement plus sensibles aux réactions d'échange.<sup>6</sup>



Le spectre du carbone 13 du PdBTi (Figure 2 - 22 b et Tableau 2 - 11) montre également que le pic caractéristique des carbones  $-O-CH_2$  en  $\alpha$  du titane n'est pas bien défini comme le sont ceux des autres carbones de la chaîne carbonée.

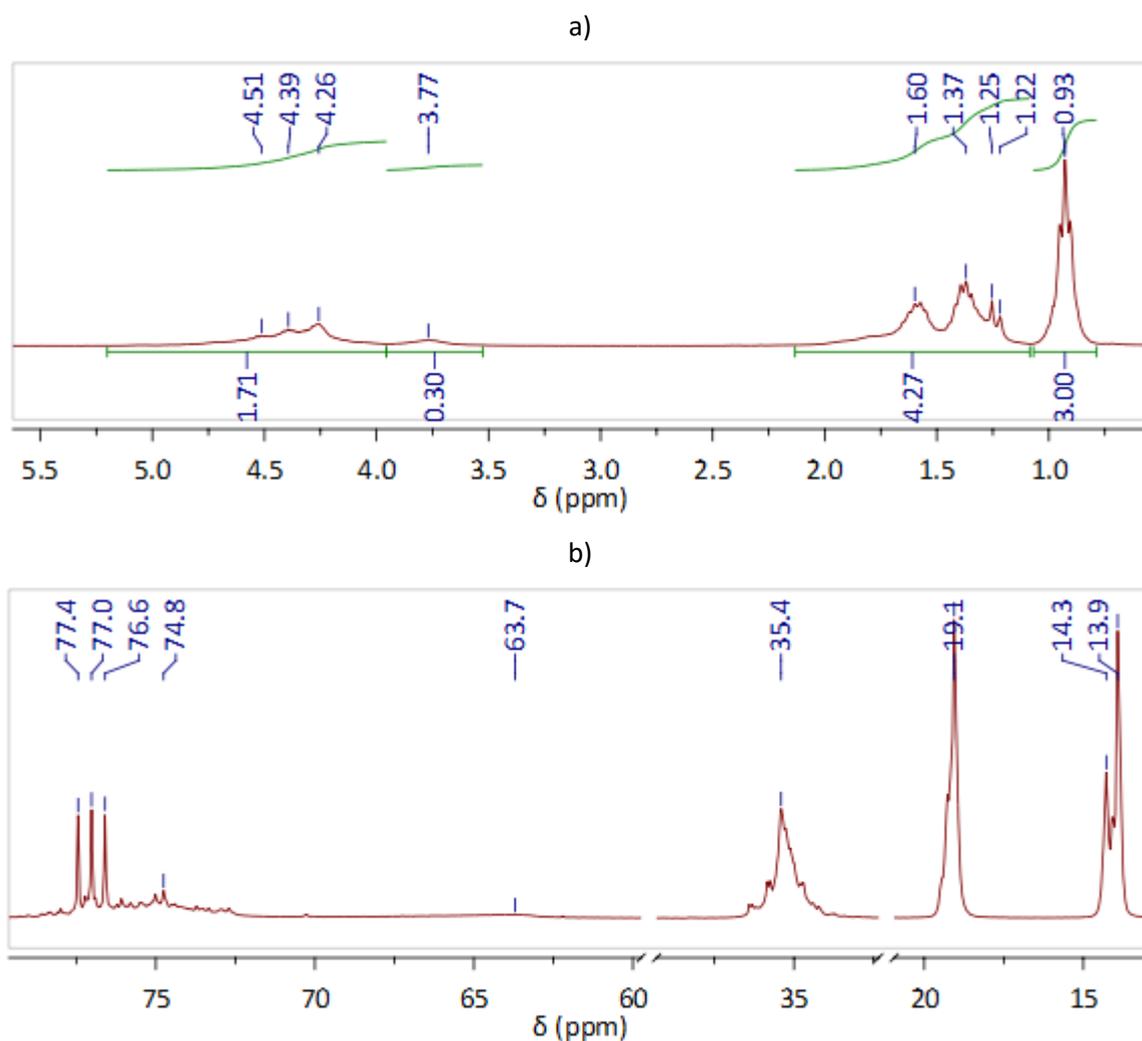
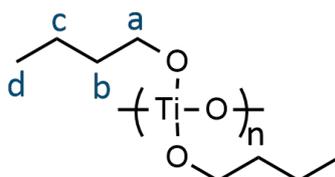


Figure 2 - 22 : Spectres RMN du PdBTi dans le  $CDCl_3$  a) du proton et b) du carbone 13

Tableau 2 - 11 : Attribution des pics du spectre RMN <sup>1</sup>H du PdBTi



δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution
1,0	3,00	triplet	3 H <sub>d</sub>
1,3	4,27	sextuplet	2 H <sub>c</sub>
1,5		multiplet	2 H <sub>b</sub>
3,8	0,30	massif	-O-CH <sub>2</sub> du butanol
5,3 – 4,0	1,71	massif	2 H <sub>a</sub>

Tableau 2 - 12 : Attribution des pics du spectre RMN <sup>13</sup>C du PdBTi

δ (ppm)	Attribution
13,9	C <sub>4</sub>
14,3	
19,1	C <sub>3</sub>
35,4	C <sub>2</sub>
63,7	HO-C du butan-1-ol
73 - 77	C <sub>1</sub>

Des analyses en RMN DOSY (diffusion ordered microscopy) ont également été effectuées sur le PdBTi commercial en solution dans CDCl<sub>3</sub>. Elles permettent de mesurer les coefficients de diffusion des espèces et donc de calculer leur rayon hydrodynamique. Le spectre RMN DOSY (Figure 2 - 23) montre que deux espèces diffusent. Une des espèces a un coefficient de diffusion de l'ordre de 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s. Il s'agit du butanol libéré par hydrolyse du titane. La seconde espèce moins mobile, le PdBTi, a un coefficient de diffusion de 4,7.10<sup>-10</sup> m<sup>2</sup>/s. Le rayon hydrodynamique du PdBTi, calculé selon la formule suivante, est de 0,85 nm dans le CDCl<sub>3</sub> :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi \eta D}$$

où

T : température  
 η : viscosité du CDCl<sub>3</sub>  
 D : coefficient de diffusion

R<sub>H</sub> : rayon hydrodynamique  
 K<sub>B</sub> : constante de Boltzmann

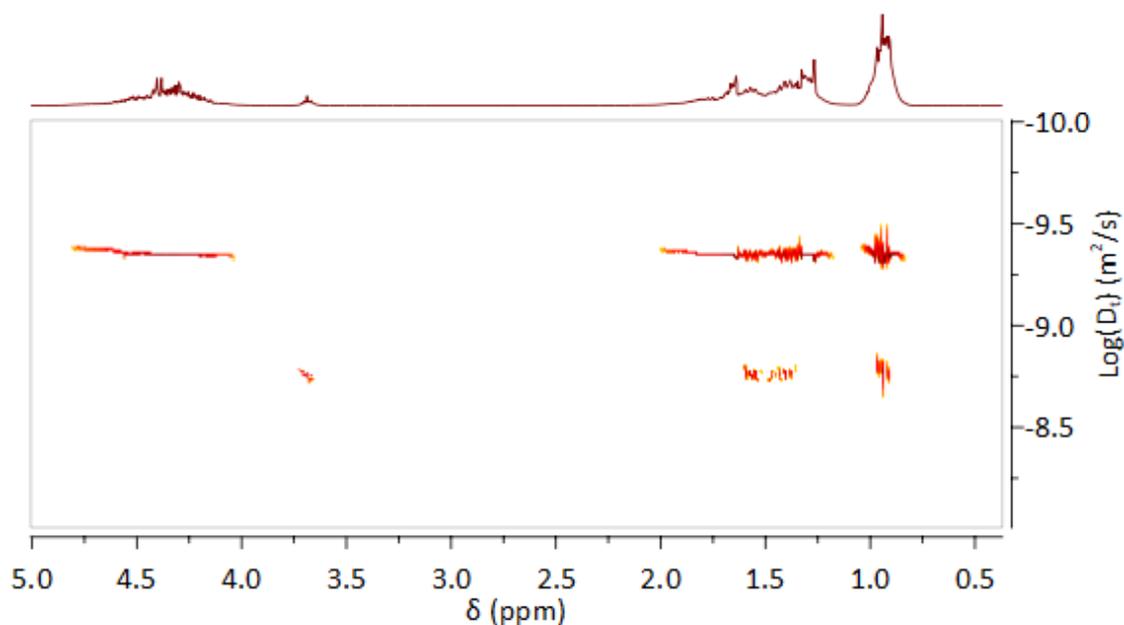


Figure 2 - 23 : RMN DOSY du PdBTi dans le  $CDCl_3$

Des analyses RMN  $^{17}O$  ont été effectuées afin de déterminer l'environnement chimique des atomes d'oxygène (des ponts oxos et des groupements butoxys) dans le PdBTi non enrichi en  $^{17}O$ . Le spectre de la Figure 2 - 24 présente deux signaux à 510 ppm et à 730 ppm. Le signal le plus déblindé est caractéristique de ponts oxos de type  $\mu_2-O$  (ie un oxygène lié à deux titanes), alors que les signaux vers 510 ppm sont caractéristiques de ponts  $\mu_3-O$  (ie un oxygène lié à trois atomes de titane). Le PdBTi n'est donc pas une molécule linéaire avec le titane en coordinence 4 comme le suggérait déjà l'analyse du spectre RMN  $^1H$ . En revanche, la RMN  $^{17}O$  ne présente pas de signaux autour de 400 ppm ce qui démontrerait la présence de ponts oxo  $\mu_4-O$ .<sup>7</sup>

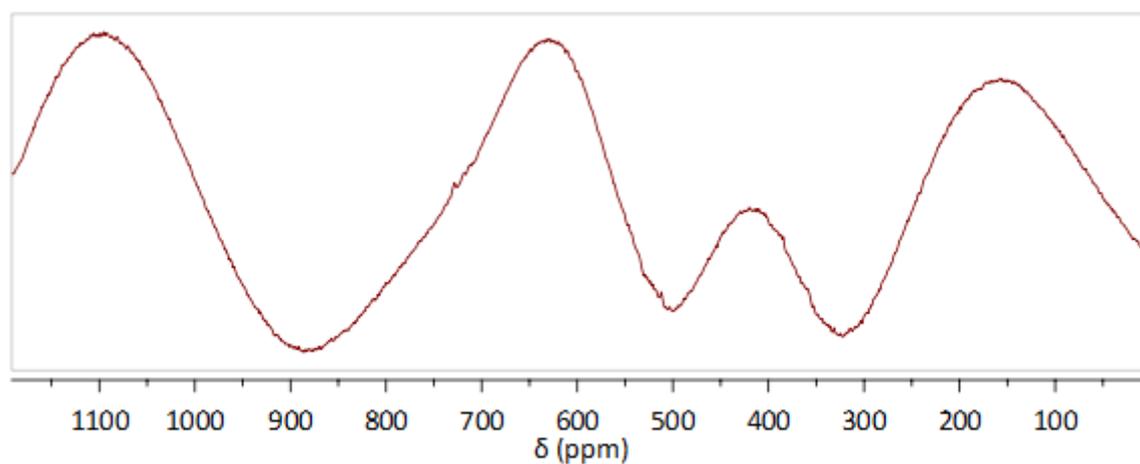


Figure 2 - 24 : Spectres RMN  $^{17}O$  500 MHz du PdBTi en acquisition standard

Grâce à ces analyses spectroscopiques et en se basant sur les données de la littérature, il est possible de proposer une représentation plus réaliste du PdBTi que la représentation linéaire proposée par le fournisseur. En effet, l'alcoxyde  $Ti(OBu)_4$  est sous forme trimère avec le titane en coordination 5, ce qui conduit à la présence de ligands alcoxy terminaux et pontants  $\mu_2-OBu$  (Figure 2 - 25).<sup>8</sup>

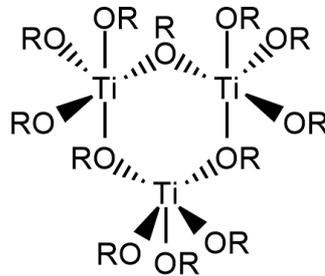


Figure 2 - 25 : Alcoxyde de titane  $Ti(OBu)_4$  sous forme de trimère

La présence de solvant, si c'est une base de Lewis comme l'alcool parent des alcoxydes, peut également influencer l'état d'agrégation de l'alcoxyde par formation d'adducts : l'alcool vient alors augmenter la coordination du cation (Figure 2 - 26). L'éthane-1,2-diol doit donc stabiliser le PdBTi commercial en entrant dans la sphère de coordination du cation afin de limiter l'insatisfaction de coordination.

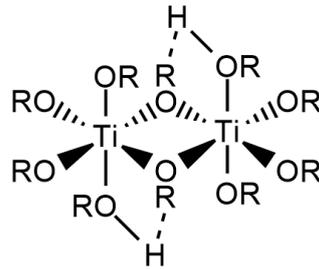
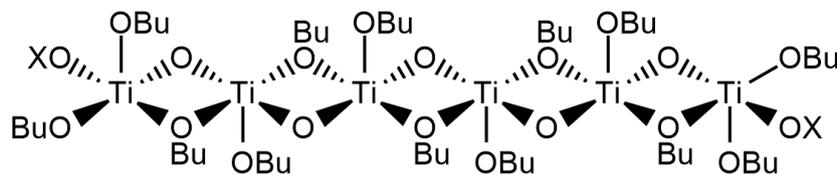


Figure 2 - 26 : Adducts d'un alcoxyde de titane

Ainsi, une représentation du PdBTi est proposée sur la Figure 2 - 27, avec, par exemple, un oxo-oligomère avec 6 atomes de titane. Les groupements butoxy sont pontants ou terminaux, ce qui permet au titane d'atteindre une coordination de 5.

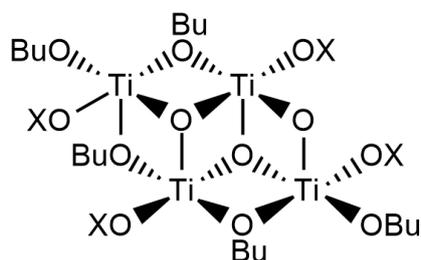


X = Bu ou Ti

Figure 2 - 27 : Représentation du PdBTi (pour  $n=6$ ) avec les atomes de titane en coordination 5

## II. Description de la composante inorganique et interaction avec les fonctions complexantes

Pour rendre compte de la présence de ponts  $\mu_3\text{-O}$ , la figure suivante est une autre représentation possible du PdBTi avec quatre atomes de titane et des groupements butoxys pontants ou terminaux.



X = Bu ou Ti

Figure 2 - 28 : Représentation du PdBTi avec des ponts  $\mu_3\text{-O}$

### II. C. Réactivité du PdBTi

L'étude de la réactivité du titane du PdBTi vis-à-vis de réactifs nucléophiles dans le matériau hybride est difficile à mettre en place. La faible quantité de composante inorganique au sein des chaînes macromoléculaires rend difficile la caractérisation structurale de l'oxo-polymère. Il n'existe pas de sonde spectroscopique pour le titane permettant de distinguer facilement la contribution de la composante organique *versus* celle de la composante inorganique. Aussi, une approche moléculaire est menée en solution, à température ambiante. Dans un premier temps, d'un point de vue qualitatif, l'action de l'eau sur le PdBTi est discutée. Puis, à partir de l'analyse par RMN  $^1\text{H}$  les réactions de molécules modèles : l'acétate d'éthyle, l'acide acétique, le 2-(méthylacryloyloxy)éthyl acétoacétate (MEAA) et la 1-méthylimidazole, permettent d'anticiper les réactions de complexation possibles sur le titane dans les matériaux hybrides massifs.

#### II. C. 1. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de l'eau

Dans la mesure où le PdBTi est un alcoxyde pré-condensé, il doit être moins réactif vis-à-vis des réactions d'hydrolyse en présence d'eau. Pour les mélanges avec un excès d'eau, un précipité blanc d'oxyde se forme issu de la polymérisation de l'alcoxyde en suivant des réactions d'hydrolyse et de condensation *via* des mécanismes de substitution et d'addition nucléophile<sup>4</sup> décrits sur la Figure 2 - 29.

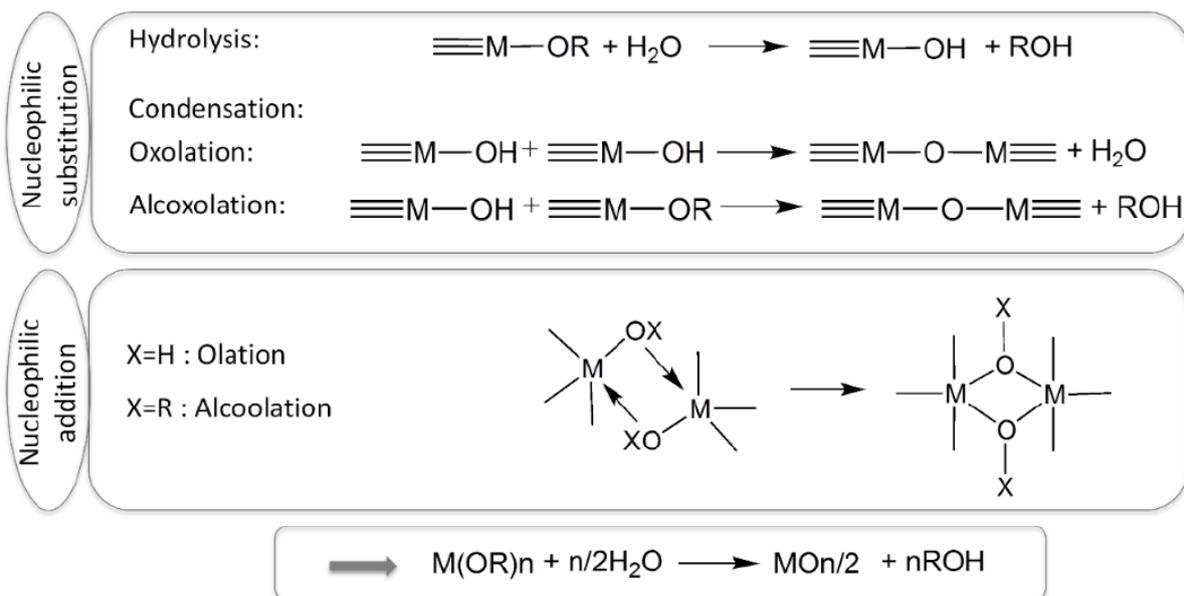


Figure 2 - 29 : Réactions d'hydrolyse-condensation

Pour le vérifier, de l'eau a été ajoutée à une solution de PdBTi/n-BuOH et à une solution de Ti(OBu)<sub>4</sub>/n-BuOH à 0,3 mol/L (Figure 2 - 30). Pour les mélanges où l'eau a été ajoutée en large excès (flacons 3, Ti : H<sub>2</sub>O = 1 : 6), un précipité se forme en cinq minutes dans le cas de l'alcoxyde conventionnel et en une heure dans le cas de l'alcoxyde pré-condensé.

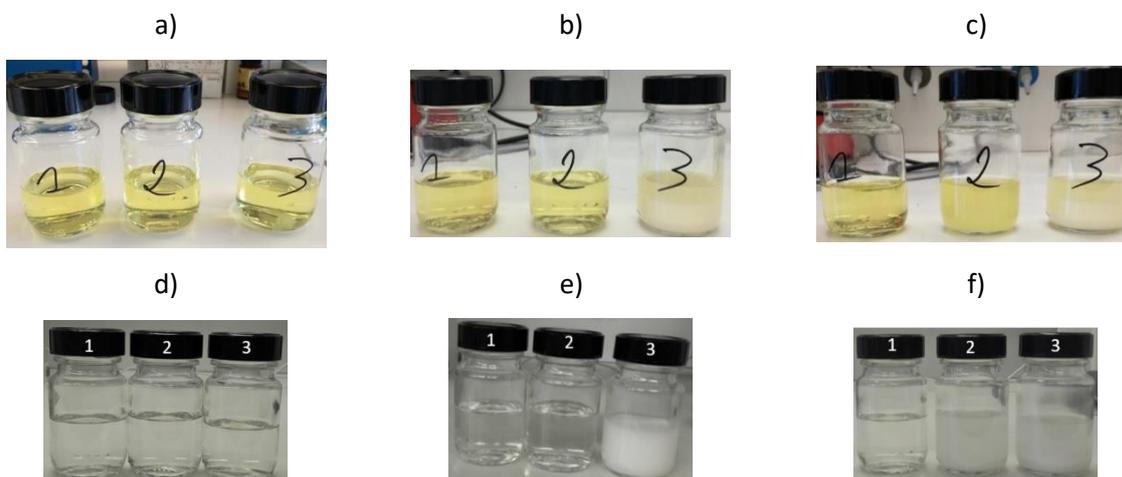


Figure 2 - 30 : Réactivités d'alcoxydes de titane dans le butan-1-ol à l'eau pour des rapports molaires eau : Ti de 1 : 1 pour les flacons (1), 2 : 1 pour les flacons (2) et 6 : 1 pour les flacons (3) : a) solution initiale de Ti(OBu)<sub>4</sub>, b) 1 h après le mélange Ti(OBu)<sub>4</sub>/eau, c) 17 h après le mélange Ti(OBu)<sub>4</sub>/eau et d) solution initiale de PdBTi, e) 1 h après le mélange PdBTi/eau et d) 17 h après le mélange PdBTi/eau

Le PdBTi est donc comme attendu moins réactif que l'alcoxyde  $Ti(OBu)_4$  vis-à-vis de l'hydrolyse. Néanmoins, il n'est pas à exclure une modification de la composante inorganique par formation de nouveaux ponts oxos et libération concomitante de butanol en présence d'eau ou en milieu humide, dans le cas où il resterait des groupements  $-Obu$  résiduels à l'issue de l'étape d'hybridation.

### II. C. 2. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de l'acétate d'éthyle

Dans la mesure où les copolymères étudiés dans cette thèse sont constitués d'acrylate de butyle, le PdBTi pourrait réagir avec la fonction ester par réactions de transestérification catalysées par le titane entre les unités acrylate de butyle et les groupements butoxys liés au titane. Pour mettre en évidence ces réactions par RMN, des mélanges acétate d'éthyle/PdBTi sont étudiés afin de pouvoir distinguer d'éventuels échanges de groupements butoxys et de groupements éthoxys.

Nous avons donc fait réagir l'acétate d'éthyle en défaut ou en excès sur le PdBTi avec les deux rapports molaires Ti : acétate, 1 : 0,8 et 1 : 2. La réaction de transestérification est décrite sur la Figure 2 - 31 pour le tétrabutoxy de titane et le PdBTi. Par abus, le PdBTi est schématisé sous sa forme simplifiée linéaire.

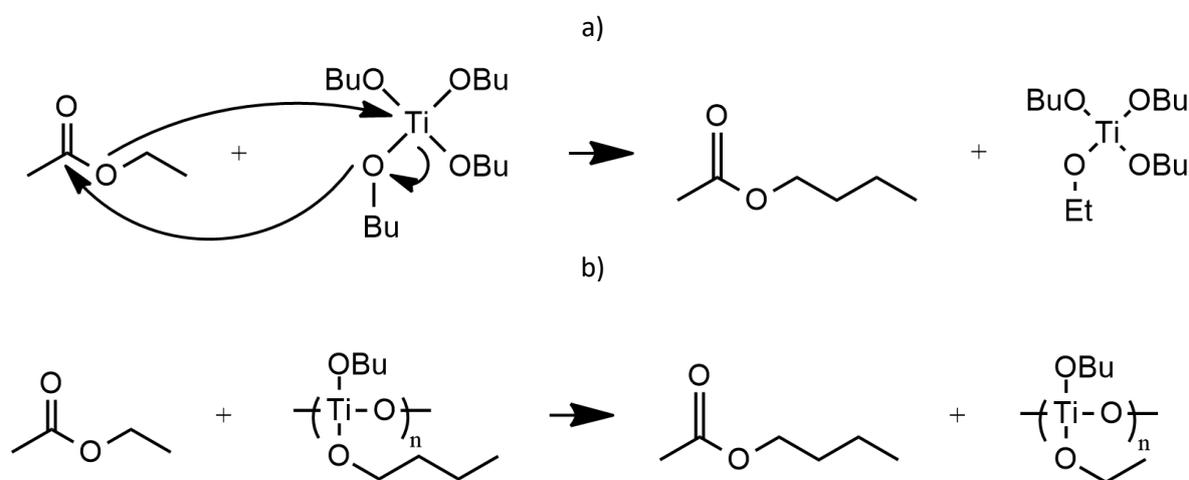


Figure 2 - 31 : Réactions de transestérification entre l'acétate d'éthyle et a) le butoxyde de titane ou b) le PdBTi

Pour les deux taux étudiés, les spectres RMN du proton (Figure 2 - 32 et Figure 2 - 33) montrent qu'il n'y a pas formation d'acétate de butyle, produit d'élimination attendu suite à la réaction de transestérification, au bout d'une heure et demie de mélange à l'ambiante. Après une semaine de mélange, la multiplicité est plus importante sur les deux massifs entre 1,3 ppm et 1,7 ppm, caractéristiques des protons -O-CH<sub>2</sub> liés ou non au titane. De plus, l'apparition d'un triplet à 4,05 ppm est attribuée à la formation d'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle n'a pas été consommé entièrement à cette échelle de temps. Les groupements butoxys sont plus donneurs d'électrons par effet inductif que les groupements éthoxys, ce qui explique que la réaction de substitution nucléophile est lente. Toutefois, même en défaut d'acétate d'éthyle, la substitution des butoxys par les éthoxys finit par avoir lieu.

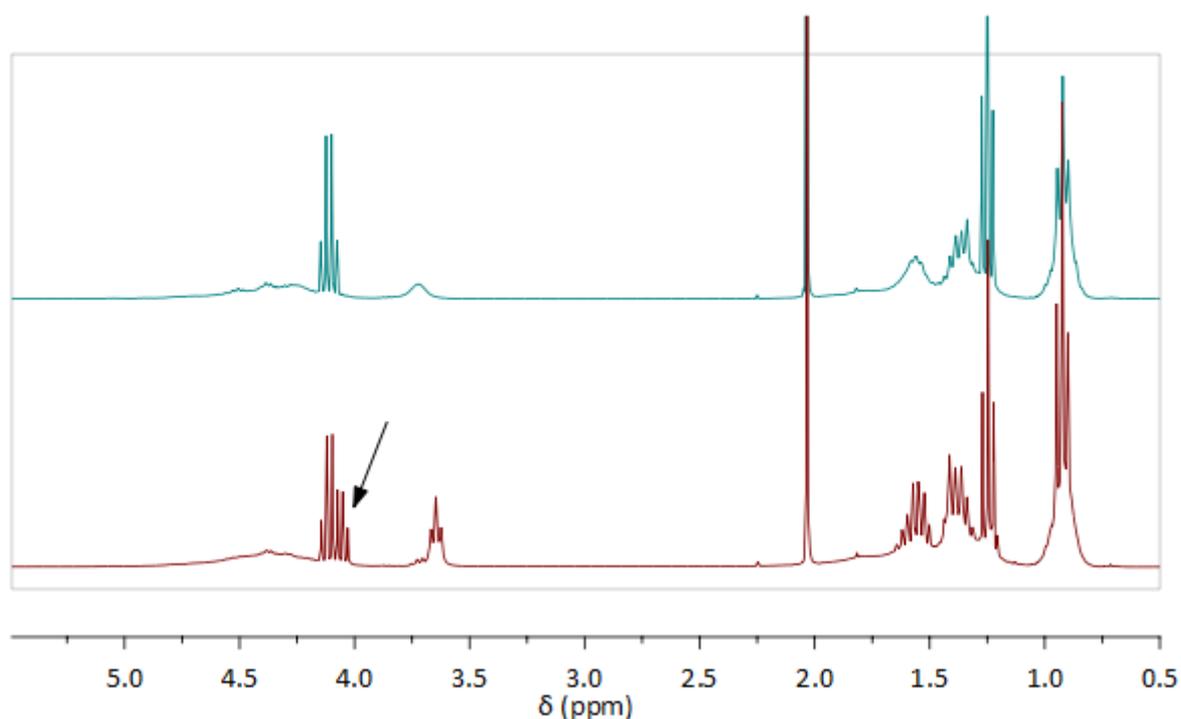


Figure 2 - 32 : Spectres RMN <sup>1</sup>H d'un mélange acétate d'éthyle : PdBTi (0,8 acétate pour 1 titane) dans le CDCl<sub>3</sub> après 1h30 de mélange (spectre du haut) et une semaine de mélange (spectre du bas)



## II. C. 3. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de la 1-méthylimidazole

Nous avons réalisé les mêmes expériences avec la 1-méthylimidazole (Melm). Il s'agit d'une base de Lewis qui réagit avec des alcoxydes de titane *via* les doublets non liants des atomes d'azote (Figure 2 - 35). Ce ligand est lié au titane toujours par un mode de complexation monodente. Deux mécanismes d'addition nucléophile peuvent être envisagés. Soit ce ligand, vient augmenter la coordination du titane, si la coordination de 6 n'est pas atteinte. Soit, la coordination du titane de 5 est maintenue, dans ce cas, les butoxys pontants deviennent des butoxys terminaux. La première hypothèse serait favorisée en cas de faible encombrement stérique des ligands dans la sphère de coordination du titane.

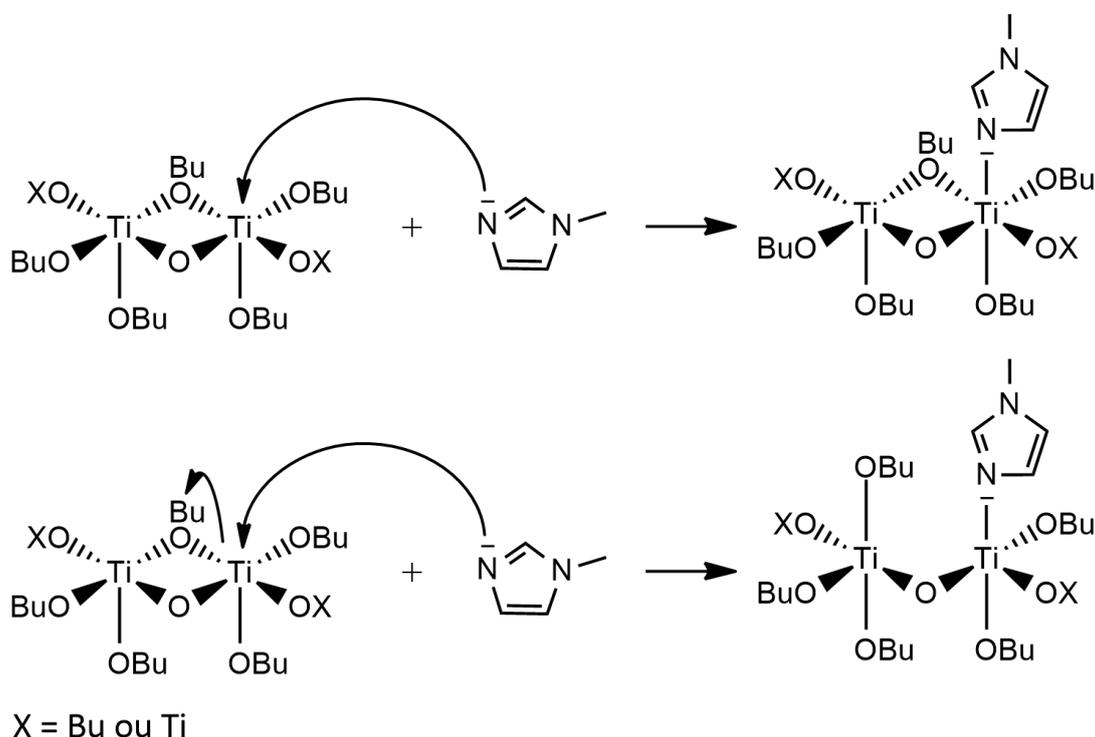


Figure 2 - 35 : Réactions entre un alcoxyde de titane et la Melm

La réaction entre cette base de Lewis et un alcoxyde de titane n'entraîne pas la formation de sous-produits, ce qui est vérifié par la RMN (Figure 2 - 36). Les pics des protons de la Melm sont tous davantage déblindés en présence de PdBTi. Par exemple, pour le pic caractéristique du groupe méthyle de la Melm, le déplacement chimique est de 3,57 ppm, de 3,68 ppm dans le cas d'un défaut de Melm et de 3,67 ppm dans le cas d'un excès de ligand. Le même décalage est observé pour les pics caractéristiques des protons du cycle aromatique du groupement imidazole entre 6,8 ppm et 7,6 ppm. Dans le cas d'un excès de ligands imidazoles, il semble peu probable, au vue de l'encombrement stérique, que plusieurs ligands viennent se lier à un titane.

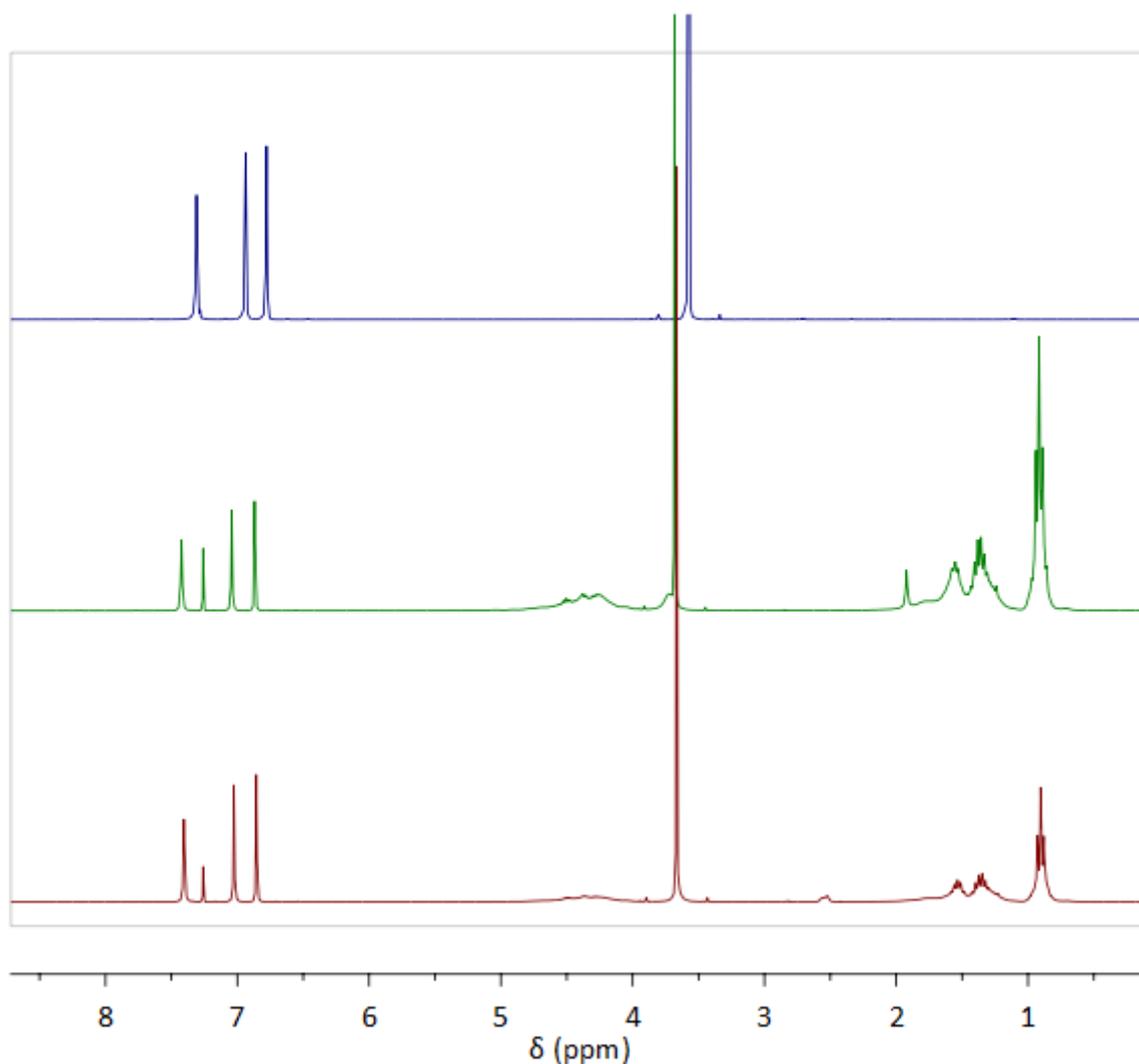
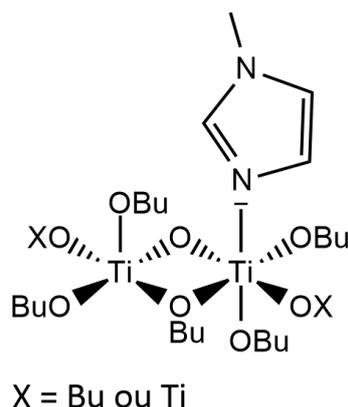


Figure 2 - 36 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz dans le  $\text{CDCl}_3$  de haut en bas : 1-méthylimidazole, mélange Melm : PdBTi (0,8 Melm pour 1 titane) et mélange Melm : PdBTi (2 Melm pour 1 titane)

De plus, il n'y a pas d'évolution significative des pics caractéristiques de la composante inorganique. **Aussi, le ligand imidazole monodentate doit se lier préférentiellement à l'oxo-oligomère de titane via le doublet non liant de l'azote, sans modification du mode de coordination des butoxys, ce qui permet d'augmenter la coordinence du titane (Figure 2 - 37).**



*Figure 2 - 37 : Complexation du PdBTi par la 1-méthylimidazole*

#### II. C. 4. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de l'acide acétique

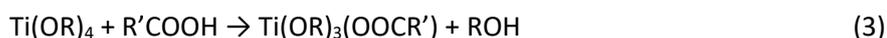
Lorsque l'objectif est de contrôler la polymérisation des alcoxydes métalliques pour obtenir des sols ou des gels, les réactions d'hydrolyse-condensation sont fréquemment menées en présence d'acide acétique ou d'acétylacétone, bases de Lewis notées BL-H par la suite. En effet, à partir d'un alcoxyde de titane,  $Ti(OR)_4$ , la substitution partielle des groupements alcoxy -OR par des groupements acétates ou acétylacétonates conduit à un nouveau précurseur moléculaire, de plus faible réactivité vis-à-vis des nucléophiles (équation 2).



Le complexe de coordination  $Ti(OR)_{4-x}(BL)_x$  voit sa stabilité augmentée, d'une part par l'augmentation de la coordinence du titane dans la mesure où les acétates et les acétylacétonates sont des ligands bidentates, et d'autre part, par la diminution du nombre de groupements -OR hydrolysables. Les groupements complexants multidentates sont, en effet, moins sensibles à l'hydrolyse. Ils restent donc liés au moins partiellement au cation métallique.

En marge de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation, la présence de groupements peu ou non hydrolysables sur le cation métallique peut être mise à profit pour apporter une fonctionnalité supplémentaire à l'alcoxyde, comme par exemple la présence de groupements polymérisables par voie organique (des groupements vinyliques ou époxy), permettant d'élaborer des matériaux hybrides à composante polymère (ou des polymères nanocomposites).<sup>9,10</sup>

Avec un équivalent molaire d'acide acétique sur l'alcoxyde  $Ti(OBu)_4$ , la réaction est rapide et exothermique à température ambiante et permet la formation d'un gel en présence d'eau. Tout l'acide est consommé avec la formation concomitante et quantitative d'un équivalent de butanol comme décrit par l'équation 3. Par des analyses spectroscopiques, il a été montré que le ligand acétate est pontant quels que soient les alcoxydes.



Sur la base du cation  $Ti^{4+}$ , en coordinence 6, un mode de complexation pontant, et la libération quantitative de butanol sans autre produit d'élimination, la plus petite structure envisageable est le dimère  $Ti_2(OR)_6(OOCR')_2$  même si elle n'a jamais été isolée (Figure 2 - 38). Les groupements acétates pontent alors deux cations et lui assure une coordinence de six, les groupements terminaux ou pontants complètent la sphère de coordination.

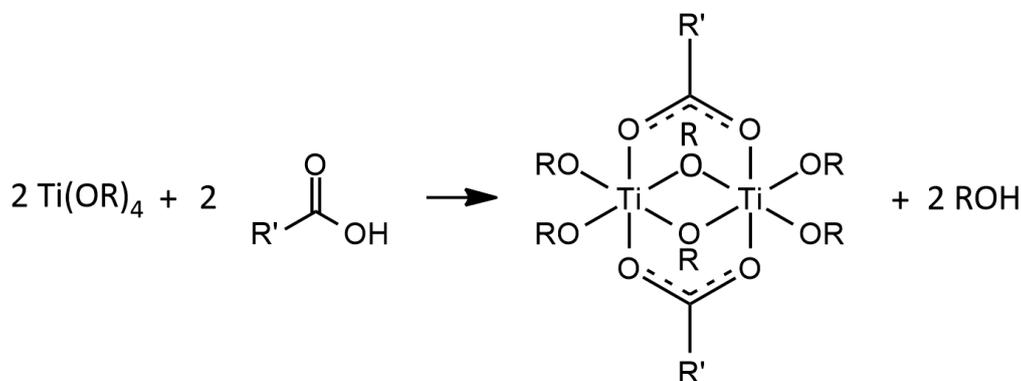
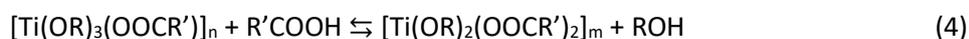


Figure 2 - 38 : Complexe de coordination formé par la réaction entre un alcoxyde de titane et un acide carboxylique

De plus, par le caractère attracteur des ligands carboxylates, le second ligand acétate est moins lié que le premier au cation. L'ajout de monoacide carboxylique sur un oligomère  $[Ti(OR)_3(OOCR')]_n$  conduit à un équilibre entre l'acide libre et un complexe disubstitué  $[Ti(OR)_2(OOCR')_2]_m$  (équation 4). Cet équilibre conduit à la formation de butanol.



Néanmoins, une réaction supplémentaire rentre en compétition avec cet équilibre : la réaction d'estérification entre l'alcool libéré et l'acide libre, laquelle entraîne la formation d'ester et d'eau (équation 5). Cette réaction est probablement catalysée par l'acide de Lewis. Elle a été mise en évidence lors de l'ajout d'acide acétique sur le  $Ti(OBu)_4$  avec un rapport molaire acide : Ti supérieur à 1,5. Cette réaction déplace l'équilibre précédent (équation 4) vers la gauche puisque l'acide libre est consommé.



La génération *in situ* et contrôlée d'eau entraîne la formation de ponts oxos par l'hydrolyse des alcoxydes -OBu et des oxo-clusters : des oxo-carboxylates de titane de formule  $Ti_aO_b(OR)_c(OOCR')_{4a-2b-c}$  ont été isolés et caractérisés (équation 6). Ainsi, la réaction de  $Ti(OR)_4$  avec plus d'un équivalent d'acide carboxylique par titane conduit à la formation d'oxo-clusters, espèces moléculaires parfaitement définies en termes de nucléarité et de structure cristallographique au contraire de  $Ti(OR)_2(OOCR')_2$ .



Le caractère d'acide de Lewis du titane permet donc de catalyser les réactions d'estérification. Il est possible également de former des ponts oxos dans des conditions non-hydrolytiques avec la formation concomitante d'esters (équation 7) ou d'éthers (équation 8).<sup>11,12</sup>



Ainsi, pour un mélange équimolaire d'acide acétique avec du PdBTi, la fonction carboxylique réagit avec l'oxo-oligomère de titane en libérant du butanol. Le complexe  $[\text{Ti}(\text{OBu})_3(\text{OOCCH}_3)]_m$  est représenté sur la Figure 2 - 39. En outre, en cas d'excès d'acide carboxylique, le butanol libéré et l'acide peuvent former de l'acétate de butyle et de l'eau. L'eau ainsi libérée par hydrolyse des butoxys ou un processus non hydrolytique permet d'augmenter le taux de condensation du titane.

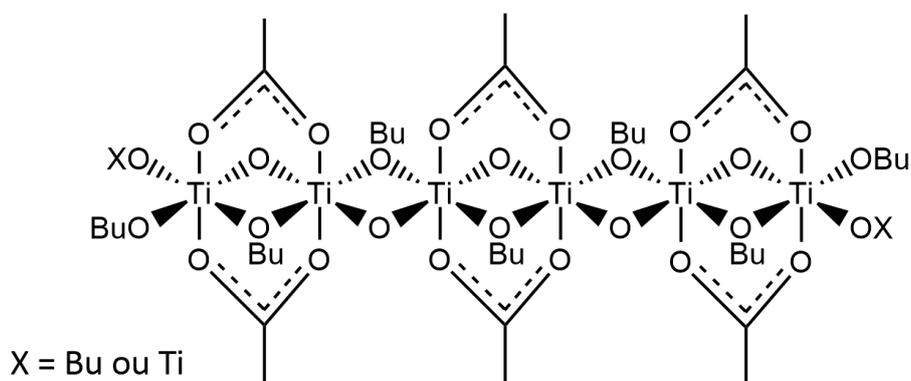


Figure 2 - 39 : Produit attendu après une réaction équimolaire entre le PdBTi et l'acide acétique

Le suivi par RMN  $^1\text{H}$  nous montre que dans le cas d'un léger défaut d'acide par rapport au titane (rapport molaire 0,8 : 1, Figure 2 - 40 a), le pic à 11,7 ppm caractéristique de la fonction acide a disparu. L'acide réagit donc bien avec le PdBTi, rapidement, et à température ambiante. De plus, on observe l'apparition d'un triplet à 3,65 ppm qui correspond au proton  $-\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de la fonction alcool du butanol libéré. Le signal des protons  $-\text{CH}_3$  de l'acide acétique à 2,06 ppm change de forme après ajout du PdBTi : il ne s'agit plus d'un singulet bien défini mais d'un massif avec trois signaux à 2,07 ppm, 2,09 ppm et 2,12 ppm qui peut être interprété par la présence de carboxylates liés au titane dans des environnements chimiques différents (Figure 2 - 40 c). Sur la Figure 2 - 40 b), on observe également l'apparition de deux triplets au bout d'une semaine. Celui à 4,05 ppm correspond aux protons  $-\text{O-CH}_2-$  de l'acétate de butyle résultant d'une réaction de transestérification entre l'acide et le butanol. Nous n'avons pas réussi à attribuer le second triplet, parfaitement bien défini à 4,69 ppm, ni le massif mal résolu à 1,62 ppm.

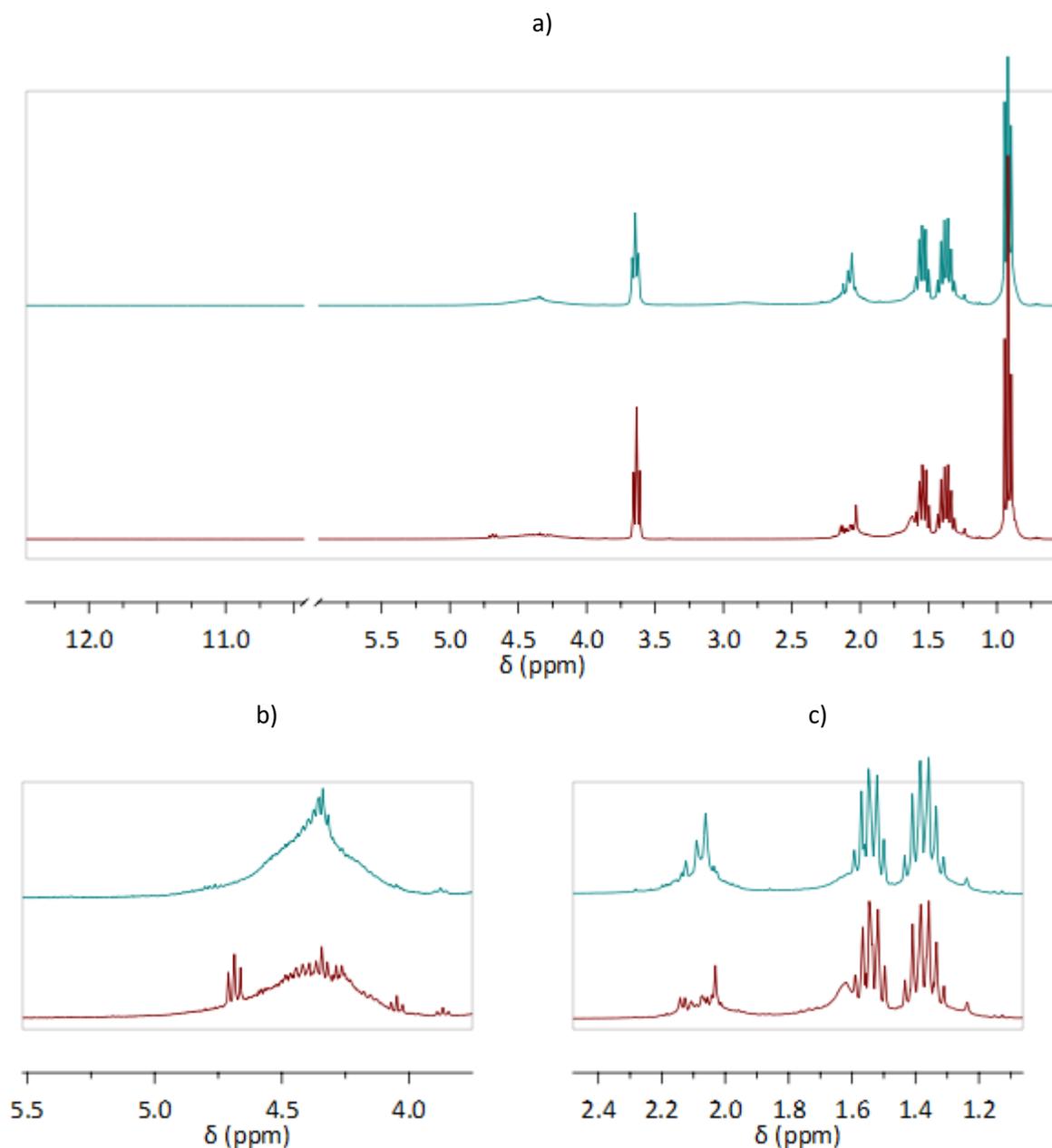


Figure 2 - 40 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz d'un mélange acide acétique : PdBTi (0,8 acide pour 1 titane) dans le  $\text{CDCl}_3$  après 1h30 de mélange (spectre du haut) et une semaine de mélange (spectre du bas)

Malgré un large excès d'acide acétique (acide : titane = 2 : 1, Figure 2 - 41), les spectres montrent qu'il y a certes formation de butanol mais qu'il reste également des groupements  $-\text{O}-\text{CH}_2$  liés au titane comme le prouve la présence du massif entre 4 ppm et 5 ppm. L'encombrement stérique ne doit pas permettre d'éliminer, même à fort taux d'acide, tous les butoxys. De plus, dans la littérature, il n'y a que peu de produits, et généralement des oxo-clusters de titane, sans aucun  $-\text{OR}$  résiduels. Les seules espèces connues pour lesquelles tous les butoxys ont été substitués par des carboxylates sont des oxo-clusters à 8 atomes de titane de formules générales  $[\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{OOCR})_p]$ ,

2m + p = 4, produits cristallins obtenus dans des conditions plus drastiques (en conditions solvothermales).<sup>13,14</sup>

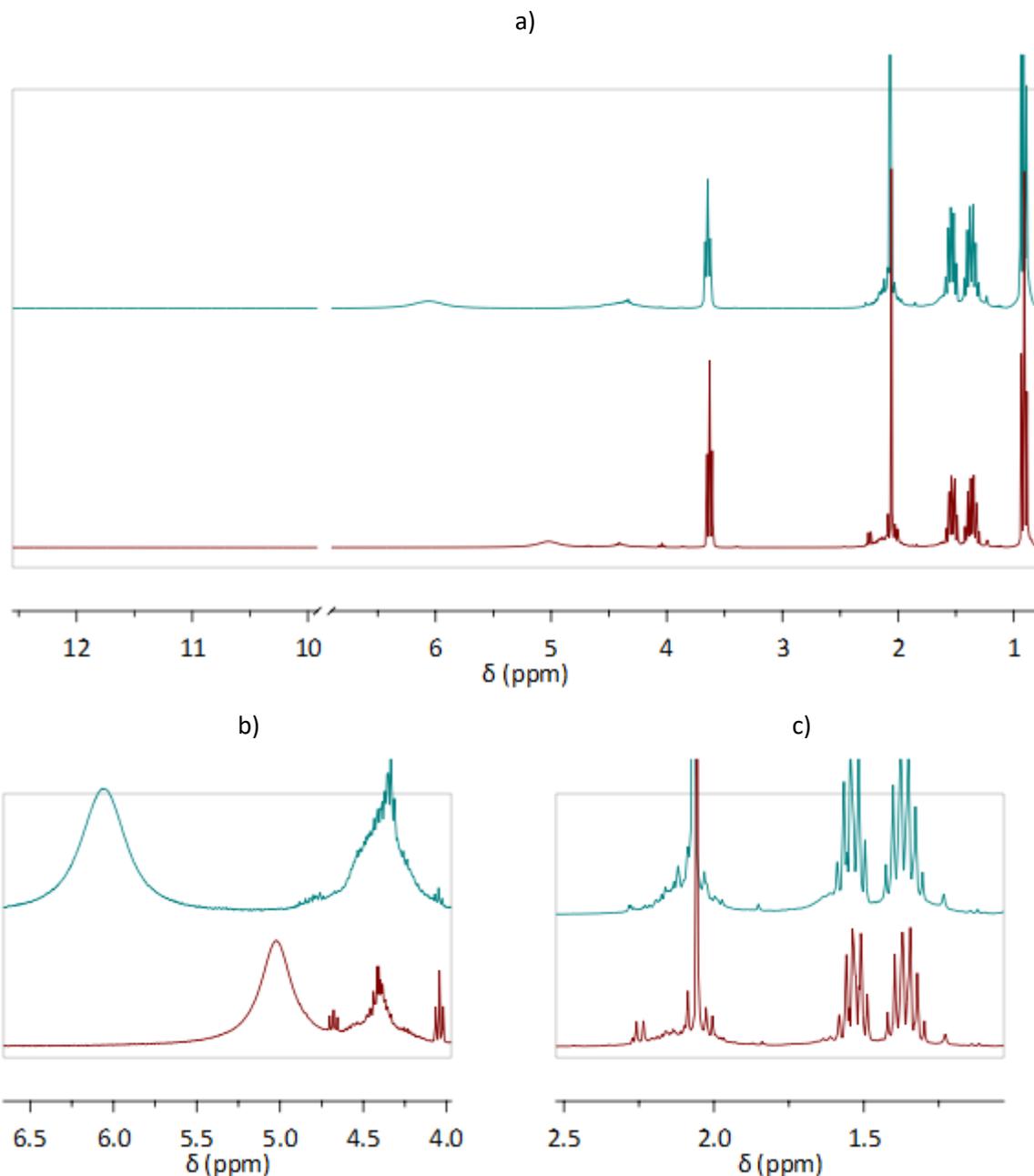


Figure 2 - 41 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz d'un mélange acide acétique : PdBTi (2 acides pour 1 titane) dans le  $\text{CDCl}_3$  après 1h30 de mélange (spectre du haut) et une semaine de mélange (spectre du bas)

On observe toujours l'apparition du triplet à 4,05 ppm, caractéristique de l'acétate de butyle. L'intégration de ce triplet et l'intégration du triplet à 0,92 ppm, caractéristique des protons  $-\text{CH}_3$  des butoxy, montrent qu'il y a 0,20 molécules d'acétates de butyle pour un groupement butoxy dans le cas d'un excès d'acide acétique, alors qu'il n'y a que 0,13 molécules d'acétates de butyle dans le cas d'un défaut d'acide. Il y a toujours la présence d'une espèce moléculaire avec des pics de résonance à 4,67 ppm. En outre, si l'on ne voit pas de pic à 11,7 ppm qui correspond au proton de la fonction acide

carboxylique, un massif à 6,05 ppm et 5,03 ppm rend compte de la présence de protons labiles dans le milieu.

### II. C. 5. Réactivité du PdBTi vis-à-vis de $\beta$ -cétoesters

La plus simple des  $\beta$ -dicétones est l'acétylacétone. Elle existe sous ses deux formes tautomères. La forme énol possède un groupe hydroxyle très réactif qui permet à ce ligand de réagir facilement avec les alcoxydes métalliques. Ainsi, la réaction entre l'acétylacétone et le butoxyde de titane est rapide et exothermique avec formation quantitative de butanol. Le mode de fixation privilégié de l'énolate est bidentate.<sup>15</sup> La littérature reporte des dérivés mono et disubstitués pour des réactions équimolaires et bimolaires de l'acétylacétone sur des alcoxydes de titane (Figure 2 - 42). Il n'existe pas de composés trisubstitués pour des rapports stœchiométriques plus élevés dans la mesure où cela résulterait en une coordinence supérieure à 6 ou à un mode de complexation monodentate non favorable.

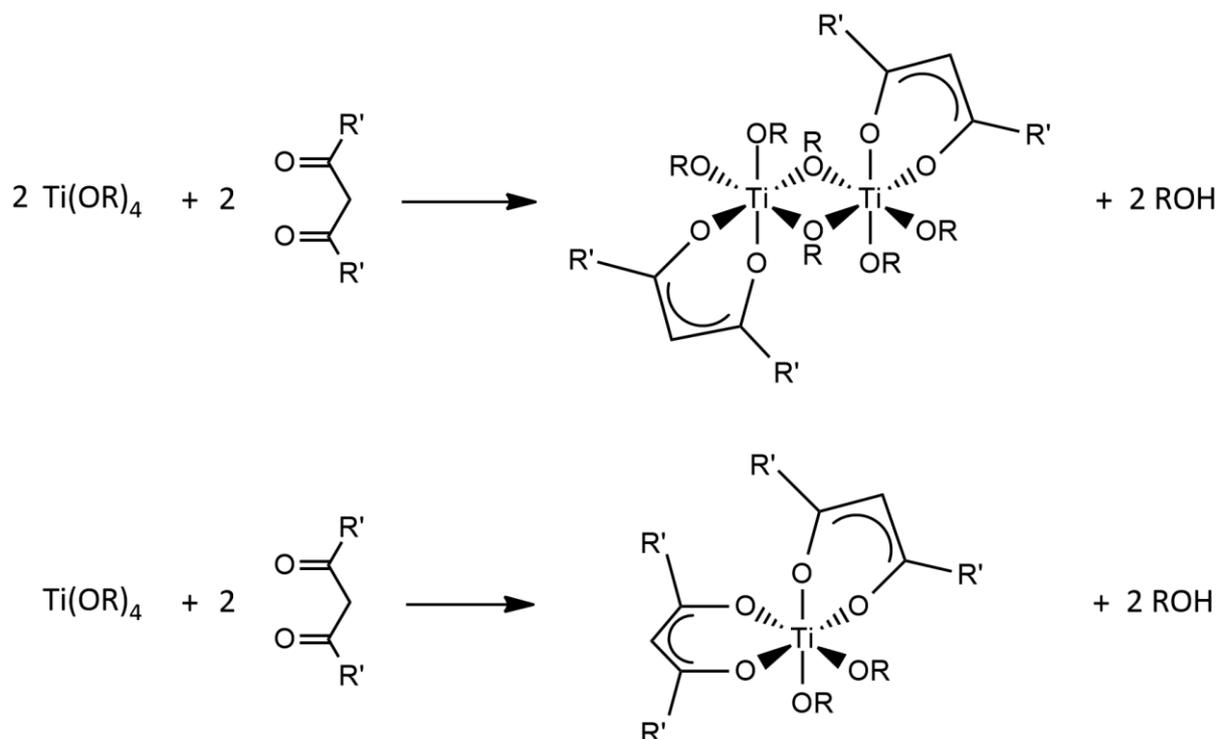


Figure 2 - 42 : Complexes de coordination formés par la réaction entre un alcoxyde de titane et une  $\beta$ -dicétone pour un mélange équimolaire et bimolaire

En solution, les réactions entre un alcoxyde de titane et une  $\beta$ -dicétone ou un  $\beta$ -cétoester sont régies par une série d'équilibres. Il existe un équilibre entre les espèces monomères pour lesquelles le titane est en coordinence 5 et les espèces dimères avec le titane en coordinence 6 (Figure 2 - 43). Cet équilibre est d'autant plus déplacé vers l'espèce monomère que le ligand alcoxy est volumineux.<sup>16</sup>

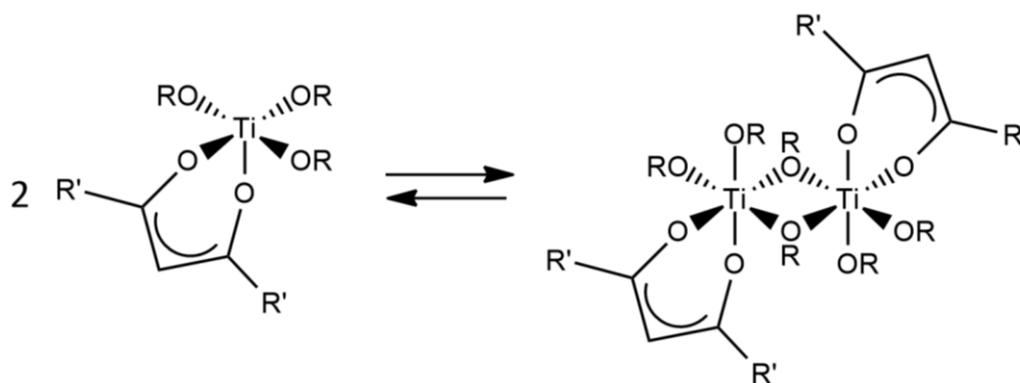


Figure 2 - 43 : Equilibre entre  $Ti(OR)_3(BL)$  et  $[Ti(OR)_3(BL)]_2$

Lors d'un mélange équimolaire entre un alcoxyde de titane  $Ti(OR)_4$  et une  $\beta$ -dicétone, il a été mis en évidence l'existence d'un équilibre de redistribution des ligands comme décrit sur la Figure 2 - 44.<sup>17</sup>

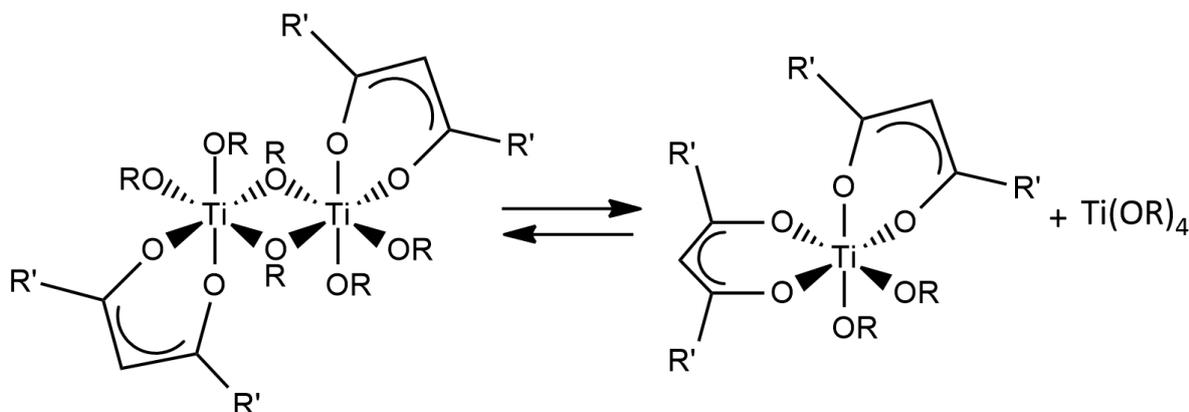


Figure 2 - 44 : Redistribution de ligands entre une forme dimère  $[Ti(OR)_3(BL)]_2$  et une forme monomère disubstituée  $Ti(OR)_2(BL)_2$

De plus, le complexe disubstitué  $Ti(OR)_2(BL)_2$ , obtenu par réaction entre  $Ti(OR)_4$  et deux équivalents de ligand BLH est en équilibre avec un complexe monosubstitué. Autrement dit, la réaction n'est pas complète. Ainsi, pour l'acétylacétone, le maximum de ligand par titane observé est de 2 alors que pour des  $\beta$ -cétocesters, ce nombre est moins important. Pour notre ligand d'intérêt, le MEAA, des études ont montré qu'il y a environ 1,5 ligands par titane.<sup>18</sup> **Dans les métallopolymères, on s'attend donc à ce que tous les ligands ne soient pas engagés dans une liaison métal-ligand, et qu'il reste des butoxys liés au titane.** En outre, dans le cas d'une fonction  $\beta$ -cétocester, des études ont montré qu'il peut avoir des réactions de transestérification avec le butanol libéré catalysées par le titane (Figure 2 - 45 a). En présence d'eau, l'hydrolyse des fonctions esters pourrait conduire également à la libération d'autres espèces comme l'acide méthacrylique, qui peut réagir avec le titane *via* sa fonction acide carboxylique comme décrit dans le paragraphe précédent (Figure 2 - 45 b).

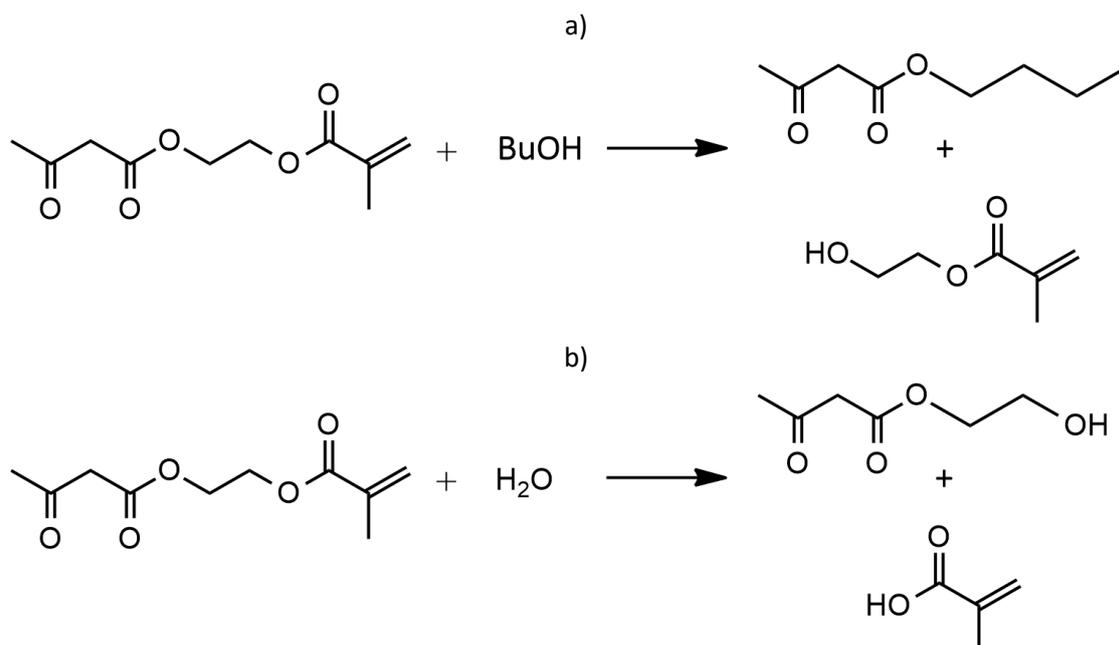


Figure 2 - 45 : a) Réaction de transestérification entre le MEAA et le BuOH et b) hydrolyse du MEAA

Le mélange dans le  $\text{CDCl}_3$  de PdBTi : MEAA à un taux Ti : MEAA de 0,8 : 1 a été réalisé. Les spectres RMN sont présentés sur la Figure 2 - 46 b) et ont été enregistrés après cinq minutes, une heure trente et une semaine de mélange. Les spectres des mélanges montrent clairement la formation de butan-1-ol par la présence du triplet à 3,62 ppm. La réaction de complexation a donc immédiatement lieu. En revanche, l'intégration de ce triplet (2H du butan-1-ol) par rapport à celle des massifs à 6,10 ppm et 5,59 ppm (qui correspondent aux 2 protons méthacryliques  $\text{H}_d$ ) nous indiquent que pour une molécule de MEAA, 1,1 molécules de butan-1-ol sont présentes dans le milieu au bout de cinq minutes et 1,2 molécules de butanol au bout d'une heure et trente minutes.

Le pic caractéristique à 11,92 ppm des protons  $\text{H}_{b'}$  de la forme énol est de faible intensité. En comparant les intégrations de ce pic avec celui caractéristique des protons  $\text{H}_b$ , il existe un rapport de 1 pour 100. De plus, à l'aide de l'intégration des pics attribués aux protons de la forme céto (2 protons  $\text{H}_b$  à 3,39 ppm) et aux protons de la forme énol (1 proton  $\text{H}_{b'}$  à 4,91 ppm), les proportions de forme énol et de forme céto sont calculées. Dans le  $\text{CDCl}_3$ , la forme énol est présente à 10 % pour le MEAA seul alors que, dans le mélange, la forme énol est majoritaire à 62 % au bout de cinq minutes et à 73 % au bout d'une heure et demie. Ainsi, la complexation du titane a bien lieu *via* la forme énol du  $\beta$ -cétoester.

Les pics des protons méthacryliques à 6,10 ppm et 5,59 ppm sont de plus moins bien définis dans le mélange que sur le spectre de l'espèce seule. Les protons sont en effet moins mobiles car le  $\beta$ -cétoester a réagi avec le titane.

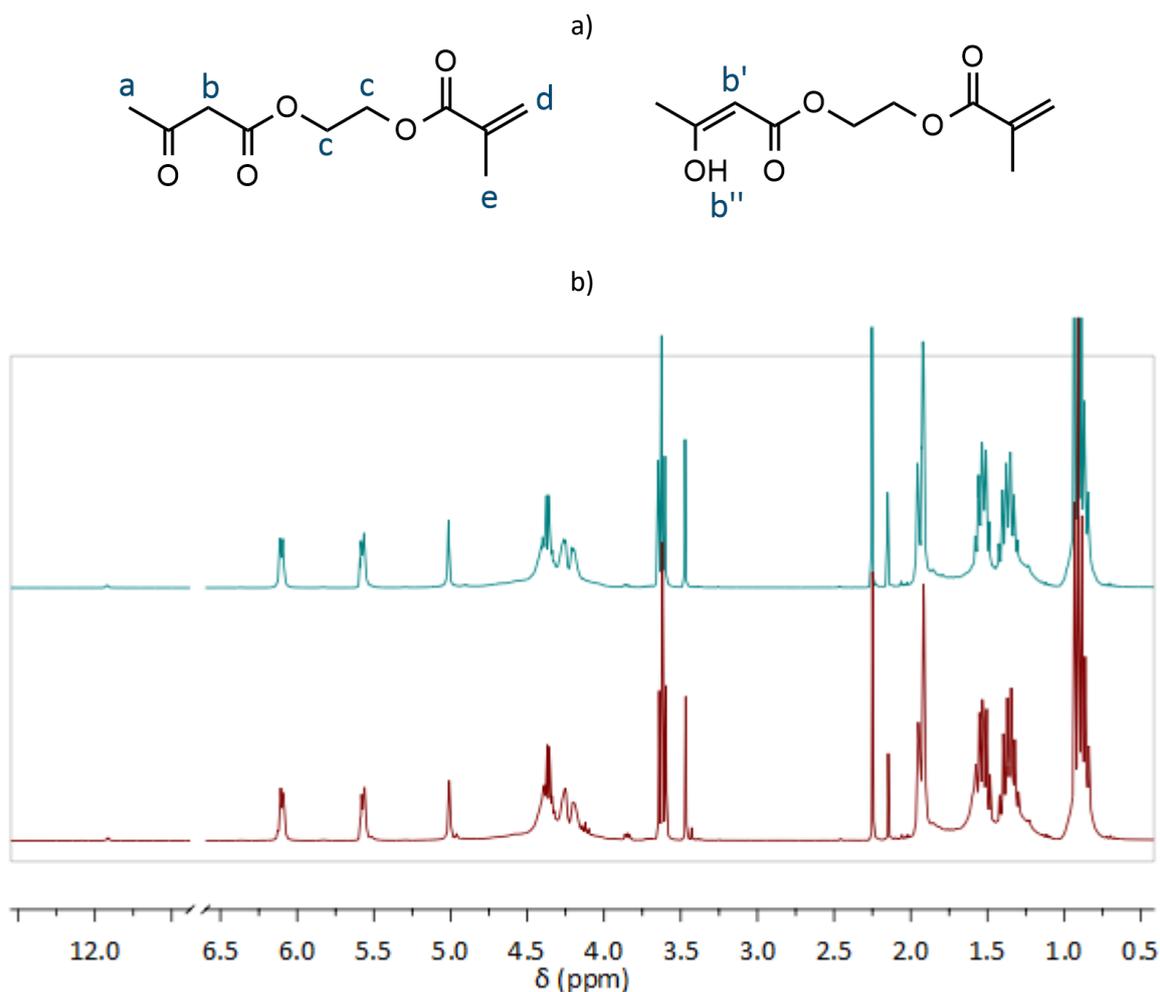


Figure 2 - 46 : a) Formule chimique du MEAA et b) spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz d'un mélange MEAA : PdBTi (0,8 MEAA pour 1 titane) dans le  $\text{CDCl}_3$  après 1h30 de mélange (spectre du haut) et une semaine de mélange (spectre du bas)

Des mélanges avec un taux MEAA : Ti de 2 : 1 ont également été réalisés (Figure 2 - 47). L'apparition du butanol est également immédiate. Pour deux molécules de MEAA, il y a formation d'une molécule de butanol au bout de cinq minutes et de 1,1 molécules de butanol au bout d'une heure et demie. Ceci montre qu'un atome de titane complexe avec une molécule de MEAA. De plus, le MEAA est sous sa forme énol à 22 % cinq minutes après le mélange et à 42 % une heure et trente minutes après le mélange.

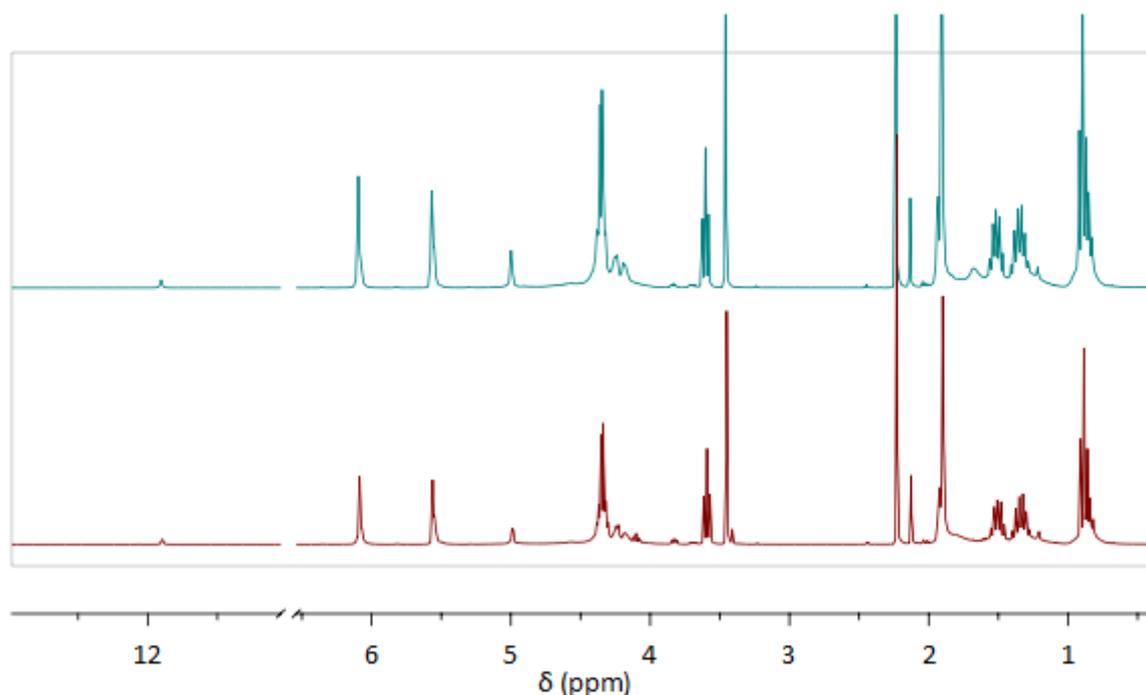


Figure 2 - 47 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300MHz d'un mélange MEAA : PdBTi (2 MEAA pour 1 titane) dans le  $\text{CDCl}_3$  après 1h30 de mélange (spectre du haut) et une semaine de mélange (spectre du bas)

Pour conclure, la composante inorganique qui est utilisée pour la synthèse des matériaux hybrides est un oxo-oligomère de titane. Dans le cadre de la réticulation des copolymères vinyliques *via* des liaisons métal-ligands, il s'agit donc d'un agent réticulant avec de multiples points d'accroche. En effet, la grande réactivité des ions  $\text{Ti}^{4+}$ , acide de Lewis, vis-à-vis de réactifs nucléophiles pourra être mise à profit pour élaborer les réseaux métallopolymères. L'oxo-oligomère de titane est une espèce pré-condensée et est donc plus stable aux phénomènes d'hydrolyse-condensation pouvant avoir lieu en milieu humide. Nous avons démontré que le polydibutyltitanate est réactif vis-à-vis de bases de Lewis telles qu'un acide carboxylique, un  $\beta$ -cétoester ou le doublet non liant d'un atome d'azote d'un groupement imidazole. Les études moléculaires appuyées par les données bibliographiques montrent que l'oxo-oligomère réagit bien en solution avec ces trois types de ligands selon des mécanismes différents, et conduit à des complexes de coordination qui se distinguent par le mode de coordination sur le cation.

Dans le cadre de métallopolymères synthétisés par une approche en deux étapes « bottom-up », il reste à savoir si le PdBTi peut réagir avec ces mêmes bases de Lewis, lorsqu'elles sont présentes comme ligands pendants sur une chaîne macromoléculaire. La chaîne macromoléculaire est composée de deux unités monomères différentes dont la principale est l'acrylate de butyle à 80 % molaire. Le titane catalyse des réactions de transestérification entre les fonctions esters de cette unité monomère et les groupements butoxys liés au titane. Néanmoins, cette réaction

n'entraîne pas la formation de sous-produit et elle ne permet pas de lier les chaînes organiques à la composante inorganique.

La réaction entre des fonctions imidazoles et le PdBTi ne forme pas de sous-produit (Figure 2 - 48). Malgré un mode de complexation monodente, la formation de complexes de coordination permet de réticuler des chaînes de polymères avec les fonctions pendantes imidazoles du copolymère.

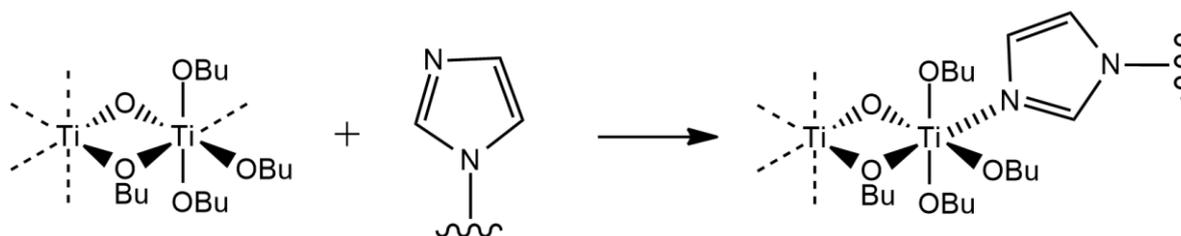


Figure 2 - 48 : Complexe de coordination formé par du PdBTi et une fonction pendante imidazole

Si le comonomère est l'acide méthacrylique, on s'attend à la formation de liaisons métal-ligands *via* un mécanisme de substitution nucléophile de groupement butoxys du PdBTi par les acides carboxyliques présents sur la chaîne macromoléculaire. Les ligands adoptent un mode de complexation bidentate pontants et la réaction entraîne la formation d'au moins un sous-produit : le butan-1-ol. Dans la mesure où le titane catalyse des réactions d'estérification, il n'est pas à exclure la présence de réactions secondaires avec la formation d'eau. Dans ce cas, il y a formation d'unités monomères méthacrylates de butyle et augmentation du taux de condensation du titane. Les liaisons carboxylate-titane forment des liaisons inter-chaînes et réticulent le copolymère comme le montre le schéma suivant (Figure 2 - 49) :

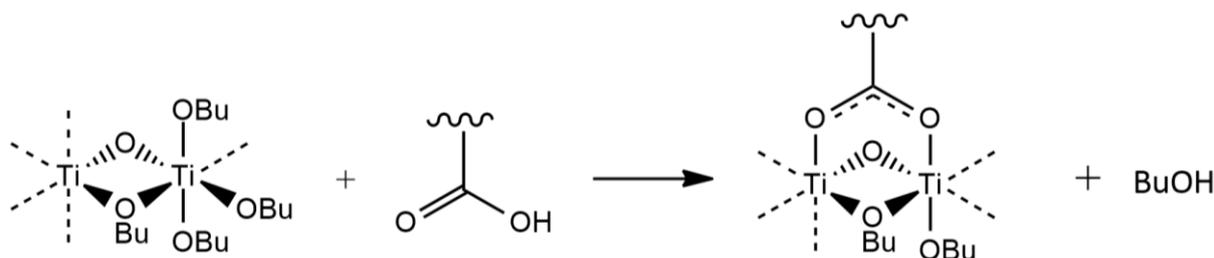


Figure 2 - 49 : Réaction entre le PdBTi et une fonction pendante acide carboxylique

Les fonctions  $\beta$ -cétoesters, après déprotonation, sous leur forme énolate, sont également des ligands bidentates du titane mais le mode de complexation est chélatant comme illustré sur la Figure 2 - 50. La réaction d'un  $\beta$ -cétoester avec le PdBTi entraîne la formation d'un sous-produit au moins, le butanol. Plusieurs réactions secondaires sont également envisageables, conduisant à la formation de sous-produits volatils et à des groupements méthacryliques ou méthacrylates, bases de Lewis qui pourront participer au processus de réticulation.

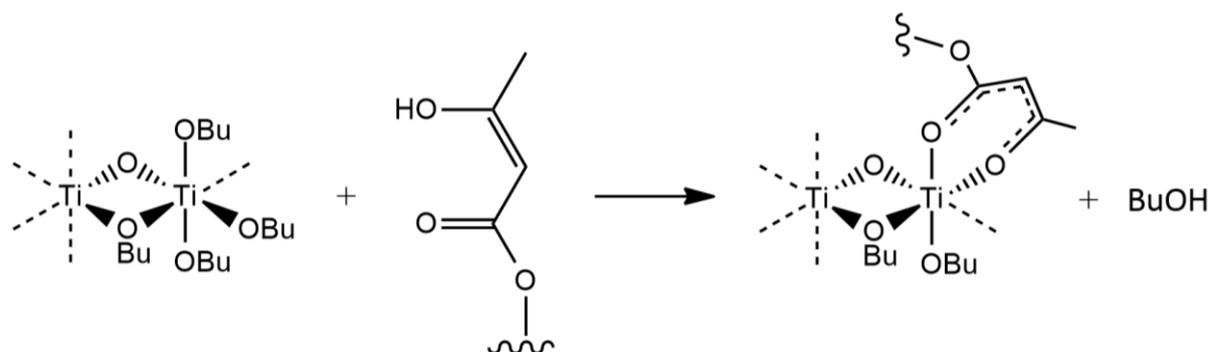


Figure 2 - 50 : Complexe de coordination formé par du PdBTi et une fonction pendante  $\beta$ -cétoester

### III. Synthèse et caractérisations de matériaux hybrides

Les parties précédentes ont permis de décrire la composante organique et la composante inorganique qui constituent les matériaux hybrides de cette étude. Le polydibutyltitanate peut former des liaisons métal-ligands avec une fonction imidazole, une fonction acide carboxylique ou encore une fonction  $\beta$ -cétoester *via* différents modes de complexation. Alors que nous avons démontré que les liaisons métal-ligands se forment en solution, favorisées par le mouvement brownien des molécules, il reste à savoir si ces liaisons peuvent se former au sein d'un solide, donc avec les copolymères statistiques synthétisés, et assurer le rôle de points de réticulation. Cette partie décrit la synthèse de matériaux hybrides par une voie de chimie douce. Puis, nous présentons les réseaux formés d'un point de vue structural et mécanique.

#### III. A. Synthèse de matériaux hybrides

##### III. A. 1. Synthèse de matériaux hybrides par une voie de chimie douce

Le protocole expérimental de la synthèse des matériaux hybrides est le suivant. Pour obtenir une pièce monolithique de taille 14 cm x 9 cm x 0,15 cm, 25 g de copolymère sont dissous dans 400 mL de THF (200 mL pour les PVIm-20). La quantité de solvant a été choisie afin d'éviter une gélification trop rapide après l'ajout de la composante inorganique. Bien que nous ayons démontré que les réactions se produisent à température ambiante, le ballon est placé dans un bain d'huile à 60°C et sous un réfrigérant à eau afin d'avoir une bonne homogénéisation du mélange. La quantité choisie de PdBTi est dissous dans 10 mL de THF puis ajoutée au copolymère. Le mélange réagit pendant une heure. La solution est ensuite coulée dans un moule parallélépipédique de 14 cm x 9 cm x 5,5 cm. Du papier aluminium percé placé sur le moule permet d'obtenir une évaporation lente du solvant pendant trois jours. Puis, le moule est placé à l'étuve pendant trois jours afin d'éliminer toute trace de solvant.

Les matériaux hybrides ainsi formés se sont appelés Hx-PVIm-m, Hx-PMAA-m et Hx-PMEAA-m avec x le nombre de fonctions pendantes pour 1 atome de titane, et PVIm-m, PMAA-m ou PMEAA-m le copolymère utilisé.

Les rapports molaires et massiques des différents matériaux synthétisés sont présentés dans le Tableau 2 - 13 :

Tableau 2 - 13 : Masses utilisées pour la synthèse de matériaux hybrides et fraction massique de titane introduit

	H5-PVIm-20	H5-PMAA-20	H5-PMEAA-20
<b>f° : Ti</b>	5 : 1	5 : 1	5 : 1
<b>Masse copolymère (g)</b>	25	25	25
<b>Masse PdBTi (g)</b>	1,75	1,78	1,46
<b>Fraction massique de titane introduit</b>	1,5 %	1,5 %	1,2 %

Dès l'ajout du PdBTi, le milieu réactionnel prend une teinte jaune-orange pour les copolymères à base d'acide carboxylique et de  $\beta$ -cétoester. Cette coloration est caractéristique d'un transfert de charges dû à la complexation de ligands bidentates pontants ou chélatants sur un cation métallique. Enfin, ce protocole permet d'obtenir des matériaux monolithiques sans défaut macroscopique. Les matériaux ainsi obtenus se comportent qualitativement comme des solides (visco)-élastiques contrairement aux copolymères purement organiques comme le montre la Figure 2 - 51.

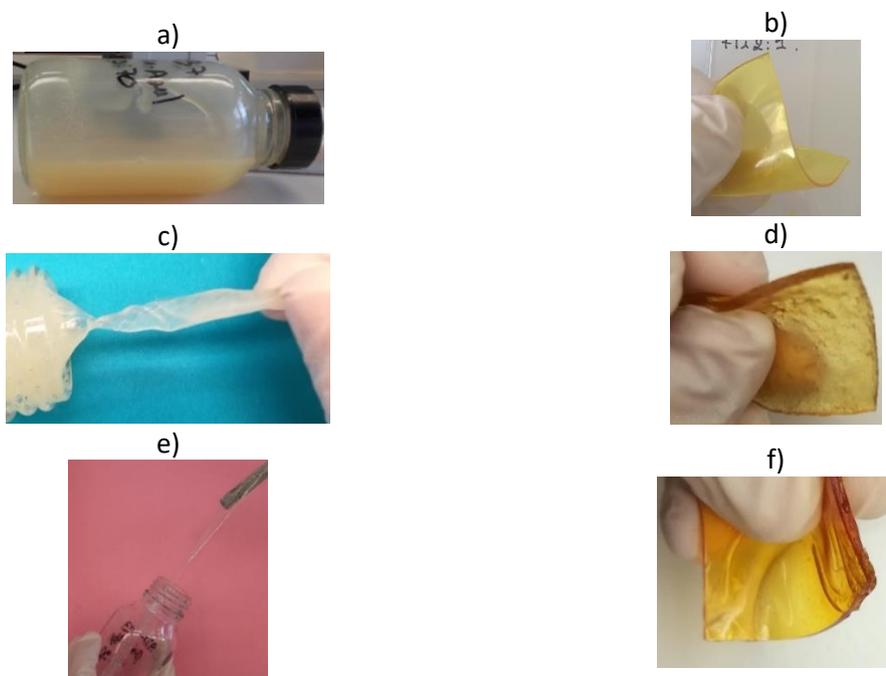


Figure 2 - 51 : Photographies a) d'un copolymère PVIm-20, b) d'un hybride H5-PVIm-20, c) d'un copolymère PMAA-20, d) d'un hybride H5-PMAA-20, e) d'un copolymère PMEAA-20 et f) d'un hybride H5-PMEAA-20

Les réseaux chimiques ont généralement une bonne résistance aux solvants et ne se dissolvent pas dans les bons solvants des chaînes non réticulées. La synthèse des matériaux hybrides est effectuée dans le THF après dissolution des copolymères organiques. Les matériaux hybrides sont donc placés dans le THF à 60°C. Les clichés pris après soixante-douze heures d'immersion sont présentés sur la Figure 2 - 52. Les copolymères hybrides gonflent mais ne se solubilisent pas, première preuve qualitative de la réticulation par l'ajout de la composante inorganique.

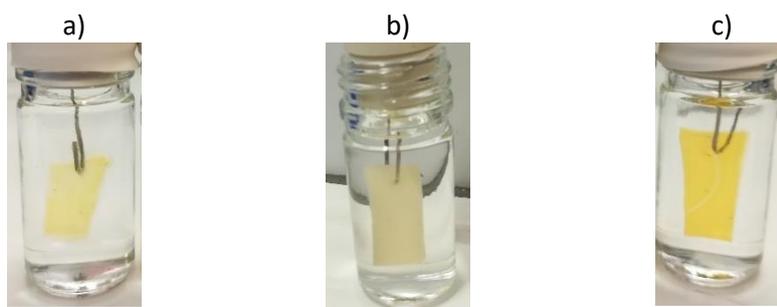


Figure 2 - 52 : Tests de gonflement dans le THF à 60°C après 72 h d'immersion de matériaux hybrides avec un rapport ligand : titane de 5 : 1 pour un ligand a) imidazole (H5-PVIm-20), b) carboxylate (H5-PMAA-20) et c)  $\beta$ -cétoster (H5-PMEEA-20)

Ainsi, par une voie de chimie douce, les copolymères sont hybridés pour former des matériaux monolithiques avec une tenue mécanique. L'ajout de la composante inorganique permet donc de réticuler les copolymères. La partie III. C permet de démontrer quantitativement le phénomène de réticulation.

### III. A. 2. Comportements thermiques des matériaux hybrides : analyses ATG

Les analyses thermogravimétriques sont réalisées sous air à 10°C/min sur les matériaux hybrides. Les thermogrammes du copolymère avec la fonction imidazole et les hybrides correspondants avec différents taux de titane sont présentés sur la Figure 2 - 53. Quel que soit l'échantillon considéré, la masse est stable jusqu'à 250°C environ. Une chute de masse de l'ordre de 70 % se produit jusqu'à 400°C environ, suivie d'une autre chute jusqu'à stabilisation de la masse à 650°C environ. Les matériaux hybrides avec un taux  $f^{\circ}$  : Ti de 2 : 1 et de 1 : 1 perdent 2 % de leur masse 60°C en dessous du copolymère purement organique. Dans la mesure où l'analyse ATG du PdBTi montre qu'il y a une perte de masse à 100°C, la perte de stabilité thermique des matériaux hybrides peut s'expliquer par une évolution de la composante inorganique à ces températures.

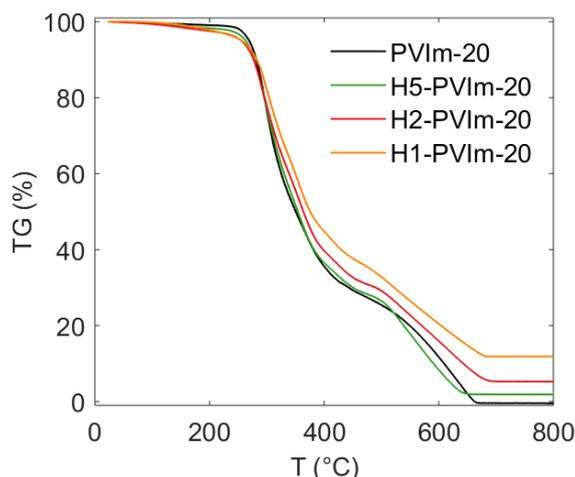


Figure 2 - 53 : Thermogrammes ATG d'un copolymère avec 20 % d'unités imidazoles (PVIIm-20) et de ses hybrides à différents taux de titane (Hx-PVIIm-20) – réalisés sous air à 10°C/min

Au-delà de 800°C, seul du TiO<sub>2</sub> reste dans le creuset ce qui permet de déterminer la masse effective de titane introduit dans le matériau (Tableau 2 - 14). La masse résiduelle d'oxyde de titane et la masse de la composante inorganique introduite dans le mélange doivent être égales dans le cas de ce ligand puisque la réaction imidazole – alcoxyde de titane ne conduit pas à l'élimination de sous-produit. L'écart entre ces deux masses est important dans le cas d'un matériau hybride avec un taux f° : Ti de 1 : 1. Cette différence peut être interprétée comme résultant de la réaction du PdBTi avec l'humidité ambiante et donc par la formation de ponts oxos avec libération concomitante de butanol volatil.

Tableau 2 - 14 : Données issues des thermogrammes d'un copolymère imidazole et de ses hybrides à différents taux ligands : métal (Figure 2 - 53)

	PVIIm-20	H5-PVIIm-20	H2-PVIIm-20	H1-PVIIm-20
<b>f° : Ti</b>	Sans titane	5 : 1	2 : 1	1 : 1
<b>Perte de masse de 2 %</b>	251°C	222°C	178°C	195°C
<b>Masse résiduelle</b>	-0,4 %	1,9 %	5,3 %	11,9 %
<b>Masse de titane résiduelle</b>	/	1,1 %	3,2 %	7,1 %
<b>Masse de titane introduite</b>	/	1,5 %	3,4 %	5,8 %

Les thermogrammes des copolymères avec une fonction acide carboxylique ou une fonction β-cétoester et les hybrides correspondants sont présentés sur la Figure 2 - 54. En considérant une perte de masse de 2 %, les matériaux hybrides sont également moins stables que les copolymères purement organiques. Pour le système avec une fonction acide carboxylique, le copolymère présente deux chutes de masse à partir de 250°C (90 % de perte) et de 450°C. Le thermogramme de l'hybride présente également deux pertes de masse : la première correspond à une perte de 80 % entre 250°C et 400°C

environ et la seconde correspond à une perte de 18 % jusqu'à 500°C. L'ajout du titane rend donc le matériau moins stable en température.

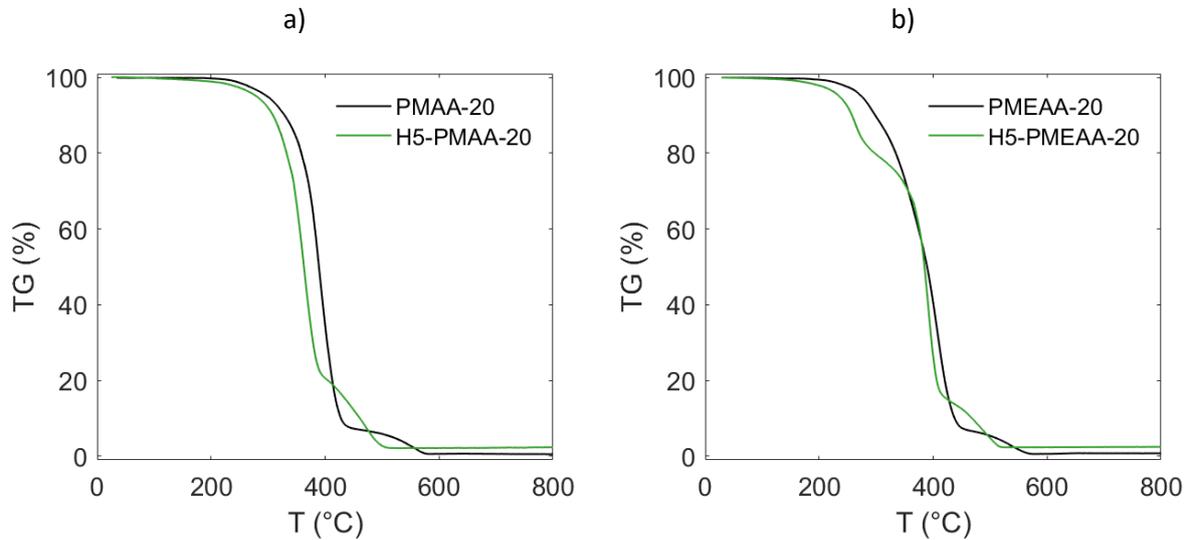


Figure 2 - 54 : Thermogrammes ATG d'un copolymère et d'un hybride avec un rapport  $f^\circ : Ti$  de 5 : 1 avec a) un acide carboxylique (PMAA-20) et b) un  $\beta$ -cétoester (PMEAA-20) – réalisés sous air à  $10^\circ C/min$

La masse effective de titane introduit dans le matériau peut alors être calculée après passage à  $800^\circ C$  car seul du  $TiO_2$  reste dans le creuset. Cependant, la sensibilité de l'appareil ne permet pas d'être précis à moins de 1 % près. Si l'on considère que la réaction entre une fonction  $\beta$ -cétoester et un alcoxyde de titane induit la formation d'une molécule de butanol et si l'on suppose que cette molécule de butanol a été éliminée par le passage à l'étuve à  $60^\circ C$  pendant trois jours, alors la masse du matériau hybride,  $m_h$ , introduite dans la mesure correspond à :

$$m_h = m(\text{copolymère}) + m(PdBTi) - M(BuOH) * n(Ti)$$

Et donc la masse résiduelle théorique de titane introduit est calculée de la manière suivante :

$$\frac{m(Ti)}{100g} = 0,225 * \frac{m(PdBTi)}{m_h}$$

Les données issues des thermogrammes ATG sont en adéquation avec les calculs de masses résiduelles théoriques calculées à partir de la composition initiale des mélanges (Tableau 2 - 15).

Tableau 2 - 15 : Données issues des thermogrammes d'un copolymère avec des fonctions acides carboxyliques ou  $\beta$ -cétoesters et de leur hybride (Figure 2 - 54)

	PMAA-20	H5-PMAA-20	PMEAA-20	H5-PMEAA-20
<b>f° : Ti</b>	Sans titane	5 : 1	Sans titane	5 : 1
<b>Perte de masse de 2 %</b>	260°C	235°C	242°C	196°C
<b>Masse résiduelle (TiO<sub>2</sub>)</b>	0,5 %	2,4 %	0,8 %	2,4 %
<b>Masse résiduelle de titane</b>	/	1,4 %	/	1,4 %
<b>Masse résiduelle de titane théorique</b>	/	1,5 %	/	1,3 %

Le copolymère avec une fonction  $\beta$ -cétoester présente le même thermogramme (Figure 2 - 54 b) que son homologue avec une fonction acide carboxylique. En revanche, le matériau hybride présente trois pertes de masse contrairement au copolymère. La première de 20 % commence à 200°C et finit à 300°C, la seconde se termine vers 400°C et correspond à une perte de masse de l'ordre de 60 %. Enfin, la troisième perte de masse s'achève vers 500°C. La Figure 2 - 55 regroupe les thermogrammes de copolymères hybrides avec le même taux métal : fonctions pendantes, mais avec des taux de copolymérisation allant de 8 % à 29 % en unités complexantes. Les mesures montrent que la première marche est d'autant plus marquée que le copolymère est riche en unités MEAA (Tableau 2 - 16). Il s'agirait donc de la dégradation des régions riches en complexes de coordination.

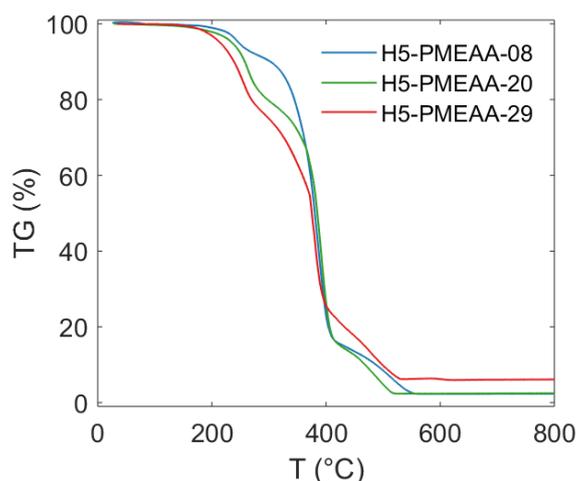


Figure 2 - 55 : Thermogrammes ATG de copolymères hybrides avec une fonction  $\beta$ -cétoester ( $f^\circ : Ti = 5 : 1$ ) pour différents taux de copolymérisation – mesures réalisées sous air à 10°C/min

Tableau 2 - 16 : Données issues des thermogrammes ATG de la Figure 2 - 55

	H5-PMEAA-08	H5-PMEAA-20	H5-PMEAA-29
% mol en unités MEAA	8	20	29
Perte de masse de 2 %	223°C	196°C	189°C
Températures 1 <sup>e</sup> perte de masse (°C)	220 - 310	220-320	175 -280
Valeur de perte de masse sur la 1 <sup>e</sup> chute	8 %	20 %	22 %

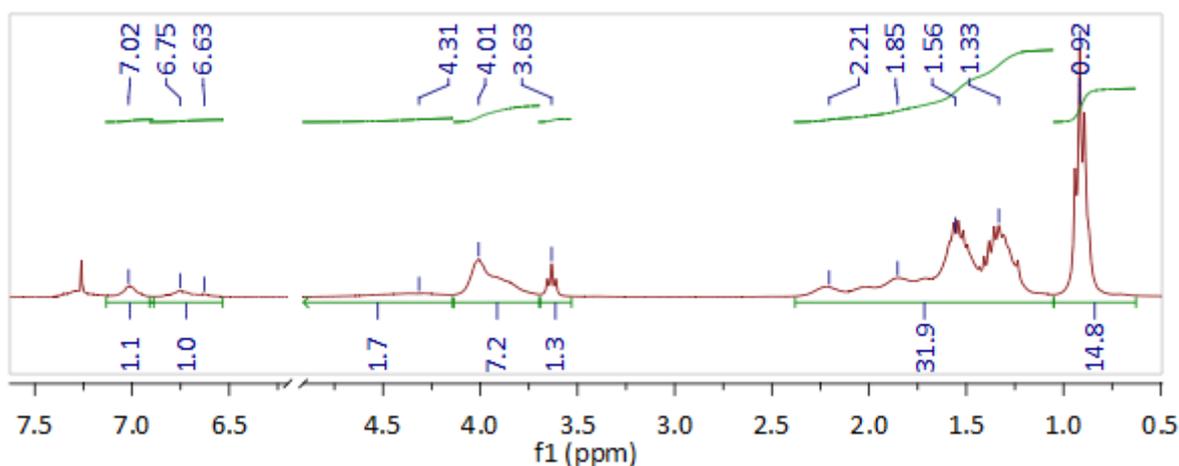
### III. B. Formation de complexes de coordination au sein des copolymères

L'ajout du PdBTi permet de former des liaisons interchaînes *via* complexation du titane par les fonctions imidazole, carboxylate et  $\beta$ -cétoester.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  de H1-PVIm-19, H1-PMAA-16 et H1-PMEAA-23 gonflés dans le  $\text{CDCl}_3$  sont présentés sur la Figure 2 - 56, la Figure 2 - 57 et la Figure 2 - 58. Ces hybrides ont été formés par dissolution et mélange du copolymère et du PdBTi dans le  $\text{CDCl}_3$  pendant une heure à 60°C.

Pour tous les matériaux, un triplet à 3,63 ppm est présent. Ce triplet correspond aux protons  $-\text{O}-\text{CH}_2$  du 1-butanol présent dans le flacon de PdBTi mais le butanol est également un produit d'élimination des réactions entre le PdBTi et les fonctions carboxylates et  $\beta$ -cétoesters.

Pour le ligand imidazole, les pics caractéristiques des protons présents sur le cycle ne sont pas déblindés comme ceux de la 1-méthylimidazole observés au cours de l'étude moléculaire (Figure 2 - 36).

Figure 2 - 56 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  300 MHz dans le  $\text{CDCl}_3$  d'un matériau hybride H1-PVIm-19

Pour le ligand carboxylate, on observe l'apparition d'un triplet à 3,65 ppm. Ce triplet correspond aux protons  $-O-CH_2-$  du butan-1-ol, produit d'élimination de la réaction entre le polydibutyltitanate et un acide carboxylique.

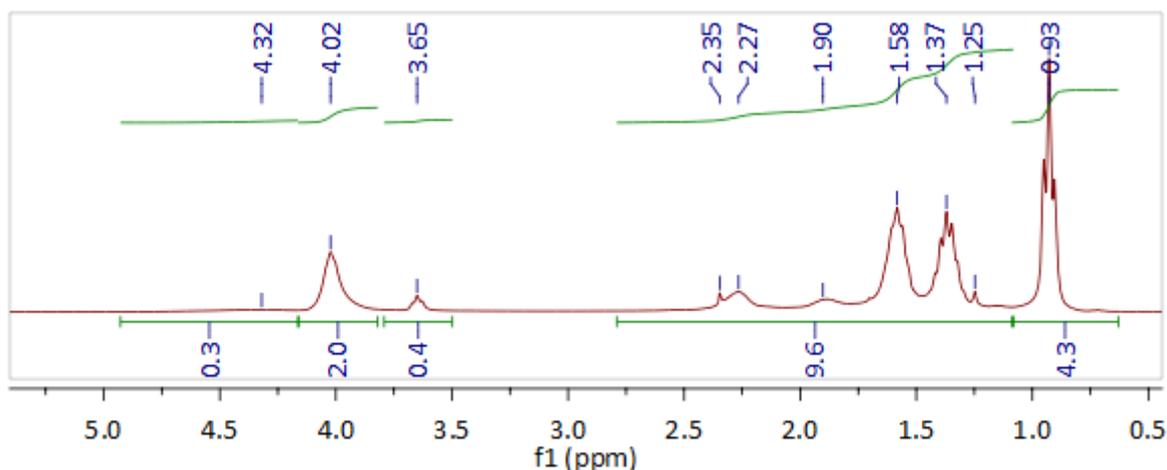


Figure 2 - 57 : Spectres RMN  $^1H$  300 MHz dans le  $CDCl_3$  d'un matériau hybride H1-PMAA-16

Pour le ligand  $\beta$ -cétoester, on observe également l'apparition de ce pic dû au butanol. De plus, les protons de la forme énol du  $\beta$ -cétoester donnent un signal moins intense que sur le spectre du copolymère seul en accord avec la formation de groupements énolates engagés dans des liaisons chimiques avec le titane.

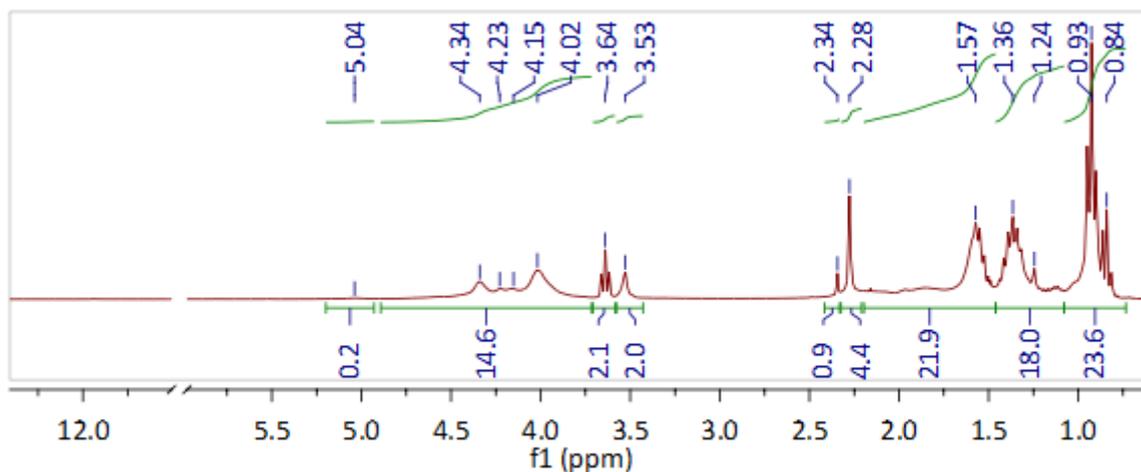


Figure 2 - 58 : Spectres RMN  $^1H$  300 MHz dans le  $CDCl_3$  d'un matériau hybride H1-PMEAA-23

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet de s'assurer que le solvant a été totalement éliminé et également de caractériser la formation de complexes avec le titane. Les spectres des copolymères organiques ont été décrits dans le paragraphe I. B. 2.

La Figure 2 - 59 présente les spectres infrarouge d'un copolymère PVIIm-20 et des hybrides avec différents taux ligands : métal. Après ajout du titane, il y a un affaissement de la ligne de base à de faibles nombres d'ondes, en particulier pour les hybrides riches en titane (H1-PVIIm-20 et H0,5-

PVIm-20). Cet affaissement est caractéristique des vibrations d'élongation symétrique des liaisons Ti-O-Ti. De plus, pour ces deux matériaux hybrides riches en titane, une nouvelle bande à  $1090\text{ cm}^{-1}$  apparaît. Cette bande est dans la gamme des bandes de vibration d'élongation des liaisons C-N liées au titane.<sup>19</sup>

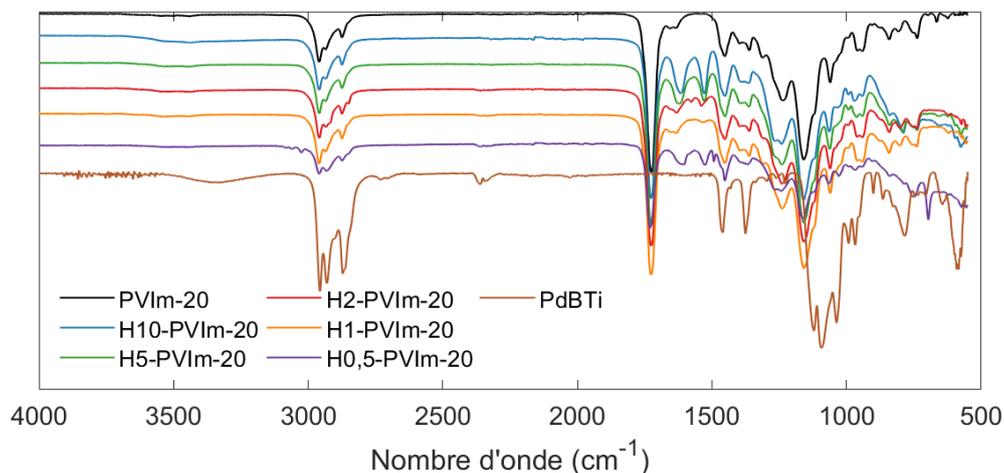


Figure 2 - 59 : Spectres infrarouge du PdBTi, d'un copolymère PVIm-20 et des matériaux hybrides H10-PVIm-20, H5-PVIm-20, H2-PVIm-20, H1-PVIm-20 et H0,5-PVIm-20

La Figure 2 - 60 présente les spectres infrarouge d'un copolymère avec une fonction pendante acide carboxylique, le PMAA-20, et ceux des hybrides avec différents taux ligands : métal. La ligne de base s'affaisse également à de faibles nombres d'ondes, en particulier pour les hybrides riches en titane (H1-PMAA-20 et H0,5-PMAA-20). De plus, une bande large à  $1538\text{ cm}^{-1}$  apparaît. Cette bande est d'autant plus intense que la quantité de titane introduite est importante. Cette bande est caractéristique d'un groupement carboxylate lié au titane.<sup>20</sup> L'analyse ne permet néanmoins pas de préciser le mode de complexation des carboxylates sur le cation métallique.

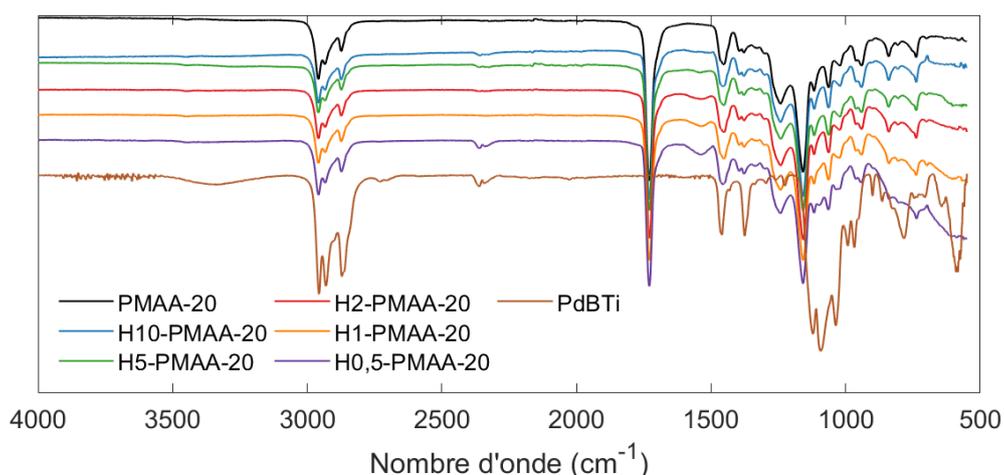


Figure 2 - 60 : Spectres infrarouge du PdBTi, d'un copolymère PMAA-20 et des matériaux hybrides H10-PMAA-20, H5-PMAA-20, H2-PMAA-20, H1-PMAA-20 et H0,5-PMAA-20

La Figure 2 - 61 présente les spectres infrarouge d'un copolymère PMEAA-20 et de ses hybrides avec différents taux ligands : métal. L'ajout du métal dans le copolymère entraîne l'apparition de deux

pics intenses à  $1615\text{ cm}^{-1}$  et  $1525\text{ cm}^{-1}$  et d'une bande à  $570\text{ cm}^{-1}$ . Ces pics sont d'autant plus intenses que la quantité de titane introduite est importante. A titre comparatif, l'ajout d'acétylacétone sur du  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  entraîne la présence de bandes à  $1605\text{ cm}^{-1}$ ,  $1525\text{ cm}^{-1}$  et  $1425\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations  $\nu\text{C}=\text{O}$  et  $\nu\text{C}=\text{C}$  de l'acétylacétone liée. La bande à  $445\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu\text{Ti}-\text{O}$  de la liaison titane-oxygène énolique de l'acétylacétone.<sup>20</sup> Ces bandes sont donc témoins de la complexation du titane et des fonctions  $\beta$ -cétoesters au sein du matériau. Enfin, il existe également un affaissement de la ligne de base à de faibles nombres d'ondes, en particulier pour les hybrides riches en titane (H1-PMEAA-20 et H0,5-PMEAA-20), caractéristique des vibrations d'élongation symétrique des liaisons Ti-O-Ti.

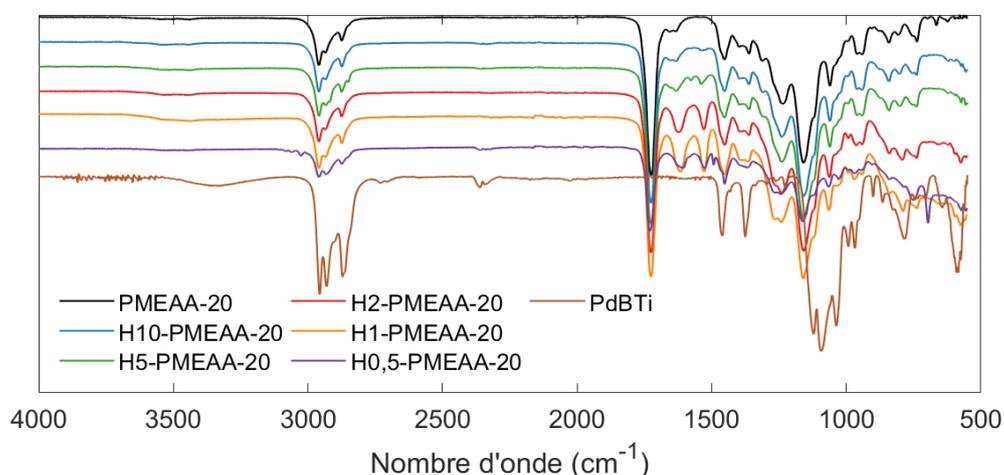
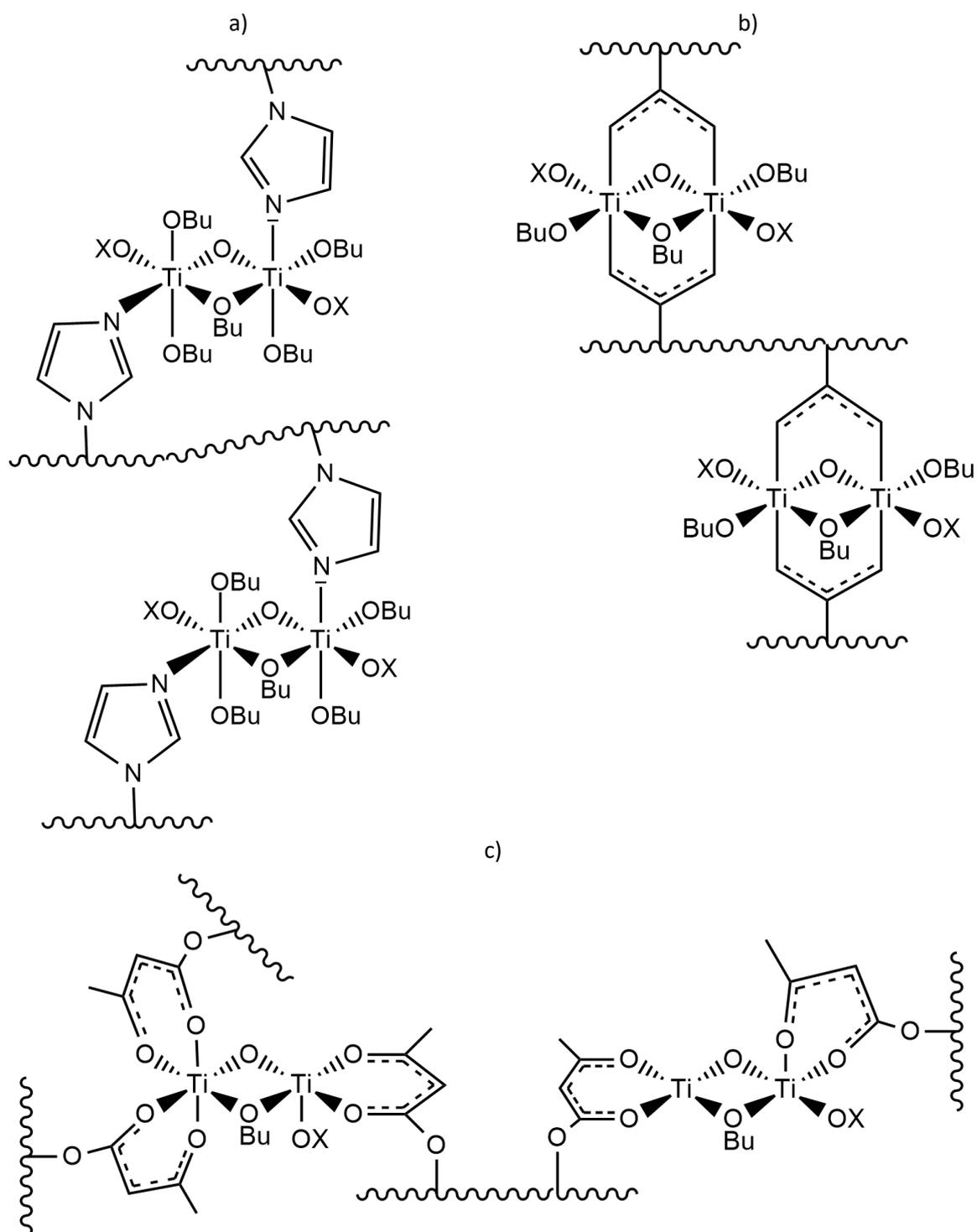


Figure 2 - 61 : Spectres infrarouge du PdBTi, d'un copolymère PMEAA-20 et des matériaux hybrides H10-PMEAA-20, H5-PMEAA-20, H2-PMEAA-20, H1-PMEAA-20 et H0,5-PMEAA-20

La spectroscopie infrarouge permet donc de mettre en évidence la formation de complexes titane-imidazole, titane-carboxylate et titane- $\beta$ -cétoester.

### III. C. Preuves de réticulation par des complexes de coordination

Dans la mesure où le PdBTi est un oxo-oligomère de titane et donc un système multi-accroche pour les fonctions pendantes présentes sur les copolymères puisque les ions métalliques sont liés les uns aux autres par des ponts oxos, la formation de complexes de coordination doit permettre de réticuler les chaînes comme le montre la Figure 2 - 62.



X = Bu ou Ti

Figure 2 - 62 : Complexes de coordination formés par le PdBTi et des liaisons pendantes a) imidazoles, b) carboxylates et c) β-cétoesters

## III. C. 1. Comportements thermiques des matériaux hybrides : analyses DSC

Si la composante inorganique réticule les chaînes des copolymères *via* des liaisons métal-ligands, une augmentation de la température de transition vitreuse est attendue dans la mesure où les segments de chaîne sont plus contraints. Nous avons donc réalisé des mesures DSC sur les matériaux hybrides qui se distinguent par le taux ligands : titane. Les thermogrammes sont présentés sur la Figure 2 - 63.

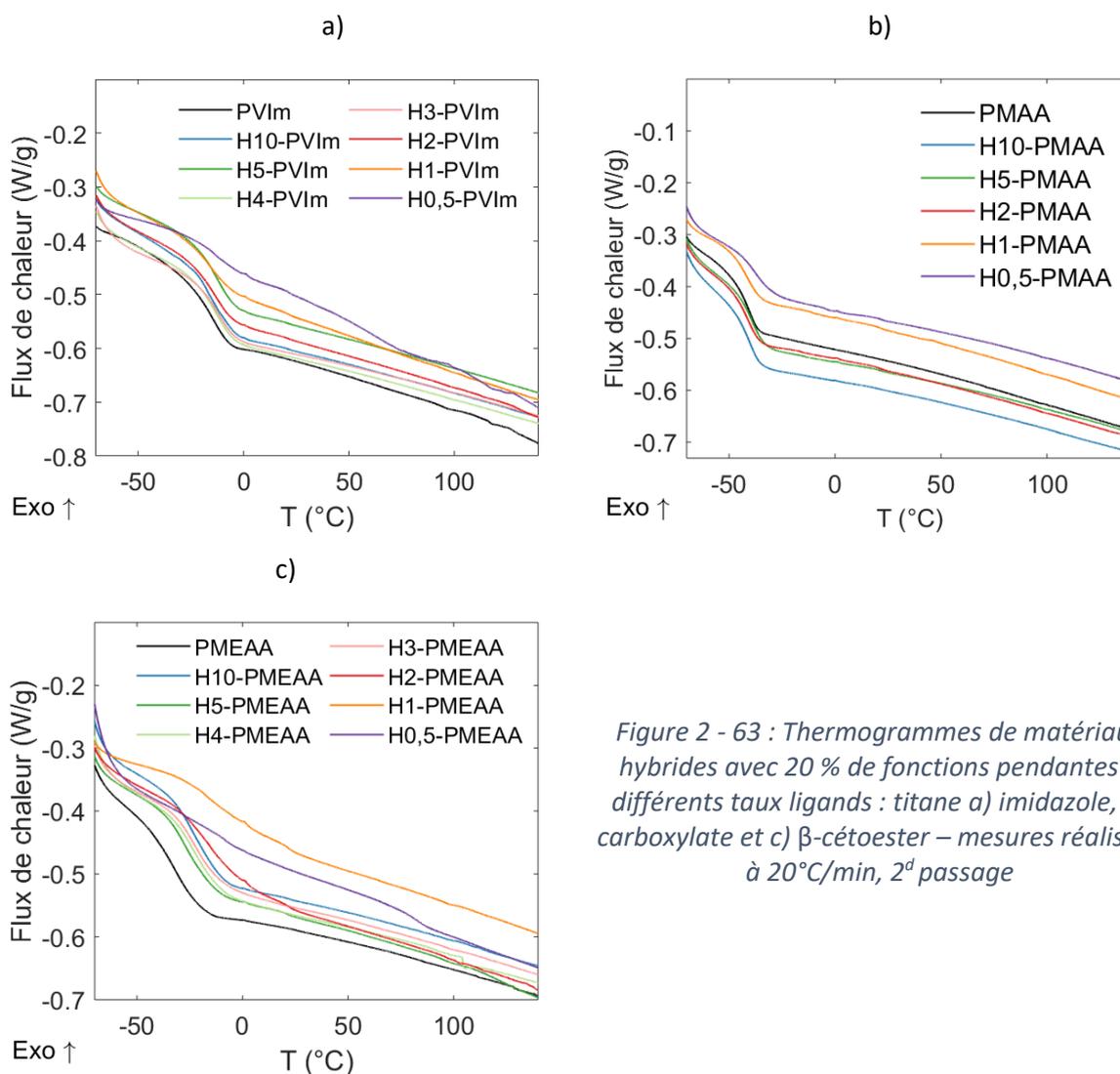


Figure 2 - 63 : Thermogrammes de matériaux hybrides avec 20 % de fonctions pendantes à différents taux ligands : titane a) imidazole, b) carboxylate et c)  $\beta$ -cétoester – mesures réalisées à 20°C/min, 2<sup>d</sup> passage

Pour des copolymères avec des fonctions imidazoles et carboxylates, dans la gamme de températures étudiée, les matériaux hybrides présentent, comme leurs homologues purement organiques, une seule température de transition vitreuse qui reste inférieure à la température ambiante (Tableau 2 - 17). Elle varie peu avec l'ajout de titane. La température de transition vitreuse ainsi mesurée ne rendrait donc compte que des segments de chaînes non contraints par la formation de complexes de coordination. Ce résultat suggère qu'il existe une ségrégation de phases entre des domaines riches en complexes de coordination et des domaines purement organiques.

Tableau 2 - 17 : Températures de transition vitreuse de matériaux hybrides à différents taux ligands : titane

Ligand	Imidazole	Carboxylate	$\beta$ -cétoester
Sans Ti	-15°C	-40°C	-32°C
10 : 1	-17°C	-40°C	-24°C
5 : 1	-13°C	-39°C	-27°C
4 : 1	-13°C	/	-24°C
3 : 1	-12°C	/	-23°C
2 : 1	-14°C	-41°C	-15°C
1 : 1	-16°C	-41°C	-17°C
0,5 : 1	-16°C	-38°C	-17°C

En revanche, pour les matériaux avec une fonction  $\beta$ -cétoester, une augmentation de la température de transition vitreuse plus significative est observée : augmentation de 8°C après l'ajout du titane pour un taux de 10 : 1 et de 15°C pour des hybrides avec un taux ligand : titane de 1 : 1. Cette augmentation de la température de transition vitreuse pourrait s'expliquer par une ségrégation de phases moins marquée que pour les deux autres copolymères. Ainsi, en augmentant la quantité de titane dans le matériau, le phénomène de réticulation a plus d'impact sur la mobilité des segments de chaîne, les domaines riches en complexes de coordination étant plus interpénétrés avec les domaines organiques. Lorsque le taux ligand : titane est de 0,5 : 1, une deuxième température de transition vitreuse est mesurée à 83°C. Cette température se rapproche de la température de l'homopolymère polyMEAA et suggère pour cette composition une nano- ou micro-ségrégation de phases différente.

De plus, la variation du flux de chaleur due à la variation de la capacité calorifique au passage de la transition vitreuse tend à être plus faible pour les matériaux les plus riches en titane. La Figure 2 - 64 représente le saut de capacité calorifique, recalculé pour ne prendre en compte que la fraction massique de la composante organique dans les matériaux hybrides. La variation de la capacité calorifique au passage de la transition vitreuse semble constante jusqu'à un taux ligand : titane de 4 : 1 ; puis, plus la fraction massique en titane augmente, plus le saut de capacité calorifique est réduit. Les segments de chaîne sont alors plus contraints en raison d'un taux de réticulation plus important ou d'une ségrégation de phases moins marquée. En revanche, à la stœchiométrie ligand : titane ou en excès de titane (taux fonctions pendantes : titane de 1 : 1 et de 0,5 : 1), conditions pour lesquelles les liaisons engagées sont maximum pour les groupements carboxylates (et  $\beta$ -cétoesters), il ne devrait pas y avoir de différence entre ces deux matériaux hybrides. Ainsi, soit la réaction de complexation ne serait pas totale, c'est-à-dire que tous les atomes de titane ne sont pas engagés dans des liaisons métal-ligands, en particulier ceux au cœur de l'oxo-oligomère de titane pour cause d'encombrement

stérique. Soit, ces observations confirment la formation de nanostructures différentes en fonction des copolymères. Pour, les matériaux hybrides à base  $\beta$ -cétoester, l'interpénétration des domaines organiques avec les domaines hybrides serait ici privilégiée.

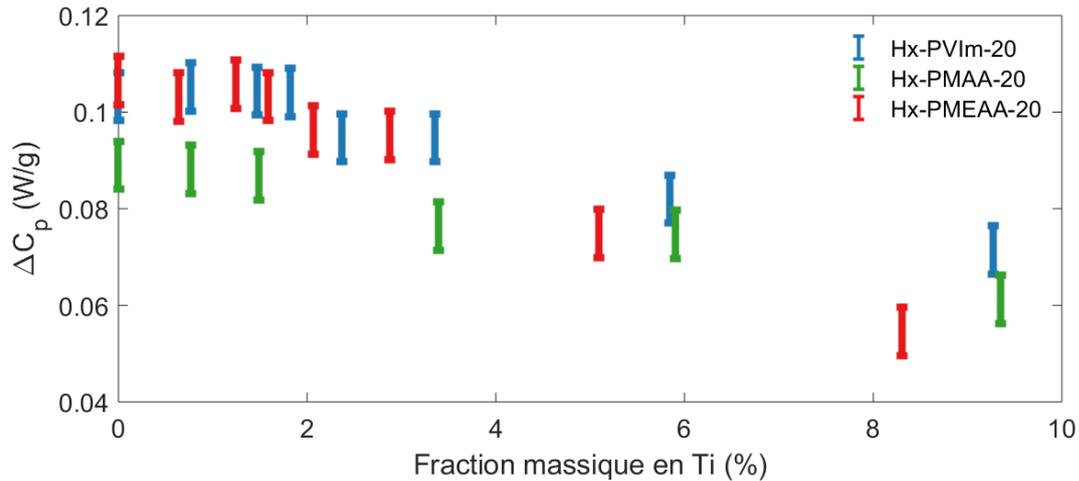


Figure 2 - 64 : Evolution de la variation de la capacité calorifique de matériaux hybrides à différents taux fonctions pendantes : titane en fonction de la fraction massique de titane

### III. C. 2. Comportements mécaniques de matériaux hybrides

#### III. C. 2. a. Comparaison des propriétés rhéologiques d'un copolymère organique et d'un matériau hybride

La Figure 2 - 65 présente l'évolution des modules de cisaillement de conservation et de perte en fonction de la température des copolymères purement organiques et des hybrides correspondants avec un taux ligands : titane de 5 : 1. Comme démontré dans le paragraphe I. C., les copolymères organiques ont le comportement classique de chaînes non réticulées et non enchevêtrées avec une chute de module quand la température est supérieure à la température de transition vitreuse. Les copolymères hybrides présentent également une chute de module au passage de la transition vitreuse jusqu'à 50°C pour le ligand imidazole et jusqu'à 25°C environ pour les deux autres ligands. Néanmoins, contrairement aux copolymères non hybrides, cette chute de module est suivie d'un plateau caoutchoutique caractéristique des réseaux chimiques. On observe pour les matériaux à base de  $\beta$ -cétoester, une seconde chute de module au-delà de 100°C, en accord avec les données de l'analyse enthalpique différentielle. L'introduction des cations métalliques *via* la formation de complexes de coordination permet donc bien de former des points de réticulation entre les chaînes de copolymères. La valeur des modules au plateau est reportée dans le Tableau 2 - 18. Ces valeurs mettent en évidence une différence significative sur les grandeurs mécaniques en fonction de la composition des matériaux. Le module élastique de cisaillement étant respectivement plus élevé pour les hybrides à base de comonomère  $\beta$ -cétoesters, acide carboxyliques et imidazoles.

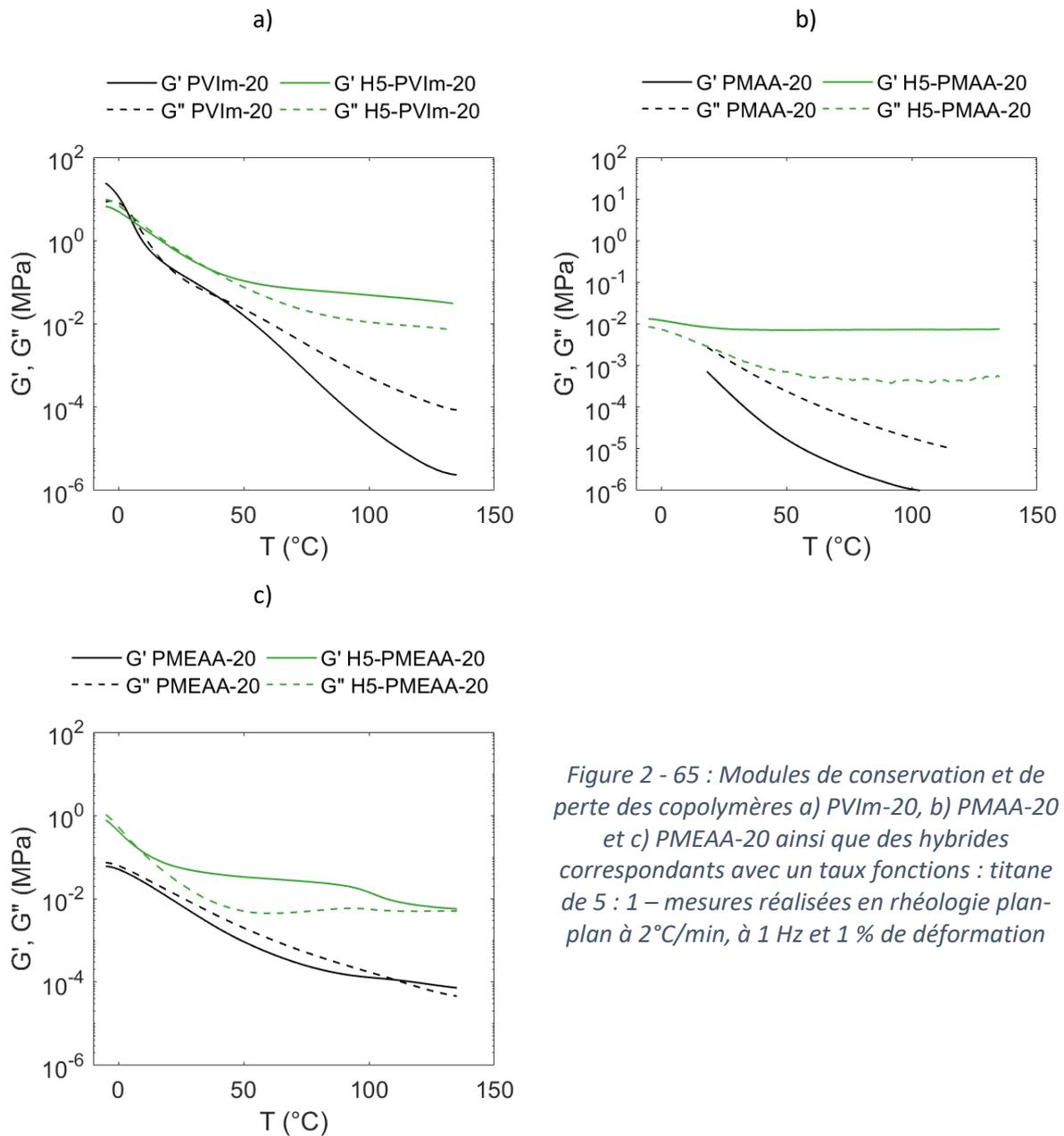


Figure 2 - 65 : Modules de conservation et de perte des copolymères a) PVIm-20, b) PMAA-20 et c) PMEAA-20 ainsi que des hybrides correspondants avec un taux fonctions : titane de 5 : 1 – mesures réalisées en rhéologie plan à 2°C/min, à 1 Hz et 1 % de déformation

Tableau 2 - 18 :  $G'$  et  $G''$  à 100°C pour H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20

	H5-PVIm-20	H5-PMAA-20	H5-PMEAA-20
$G'(100^\circ\text{C})$ (MPa)	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$
$G''(100^\circ\text{C})$ (MPa)	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$

III. C. 2. b. Comparaison des propriétés mécaniques en DMTA et en traction des trois matériaux synthétisés

Les analyses mécaniques à faibles déformations en température (DMTA) avec une sollicitation en tension des matériaux hybrides permettent de mesurer les modules de conservation,  $E'$ , et de perte,  $E''$ , et de déterminer le facteur de perte  $\tan\delta$ . Le caractère fortement visqueux des copolymères organiques ne permet pas de les solliciter en tension. Des balayages en amplitude sont préalablement

réalisés pour effectuer les mesures dans le domaine linéaire viscoélastique. Ils sont présentés en annexe II.E..

La Figure 2 - 66 montre des mesures DMTA en tension réalisées à trois reprises sur les trois familles d'échantillons. Si les mesures des modules sont relativement reproductibles après passage de la transition vitreuse, une importante disparité existe dans la mesure des modules dans le domaine vitreux. Ainsi, nous ne discuterons pas des valeurs de modules dans l'état vitreux, dont les valeurs sont comme attendues de l'ordre du gigapascal, ces dernières n'étant généralement pas affectées par le taux de réticulation, ni par un phénomène de ségrégation de phases ou encore par un effet de charge. Les valeurs des modules élastiques au-delà de la  $T_{\alpha}$  sont données à 1 % près.

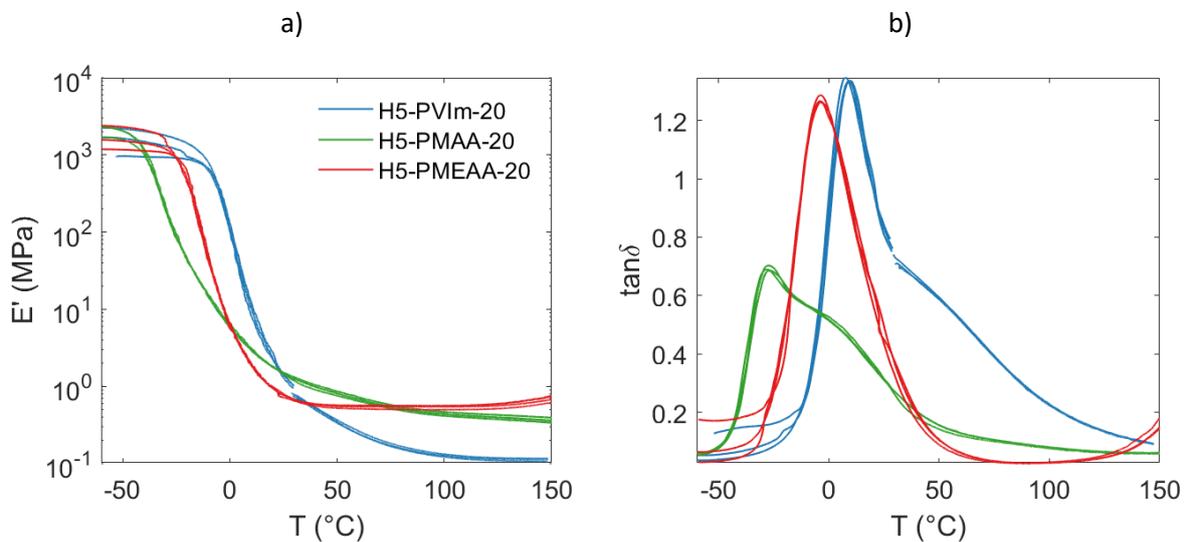


Figure 2 - 66 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  d'hybrides H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20 mesurés à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,1 %

Le thermogramme présente les variations des modules de stockage et les facteurs de perte en fonction de la température des trois matériaux synthétisés avec le même taux fonctions pendantes : titane. Les matériaux hybrides présentent une variation du module élastique avec la température caractéristique d'un polymère réticulé comme déjà démontré par les mesures en rhéologie plan-plan par la présence d'un plateau caoutchoutique à haute température. Pour les trois matériaux, la température  $T_{\alpha}$  est mesurée au maximum du facteur de perte et elle est attribuée à la température de transition vitreuse. Dans les trois cas, la température de transition est inférieure à l'ambiante. Quels que soient les copolymères, les valeurs de modules élastiques au plateau sont dans la gamme de celles des élastomères. Le copolymère avec des fonctions imidazoles a néanmoins des propriétés mécaniques moindres, en termes de rigidité, par rapport aux deux autres avec un module de 0,12 MPa à 100°C (Tableau 2 - 19), alors que les matériaux avec des fonctions carboxylates ou  $\beta$ -cétolates ont un module cinq fois supérieur à la même température, de l'ordre de 0,5 MPa.

Sous réserve de considérer nos matériaux comme des élastomères homogènes réticulés, le module au plateau est proportionnel à la densité de réticulation,  $\rho_e$ , selon la formule suivante :

$$\rho_e = \frac{E'}{3RT}$$

Tableau 2 - 19 :  $E'$  à 25°C et à 100°C,  $T_\alpha$  et densité de réticulation,  $\rho_e$ , d'hybrides H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20

	H5-PVIm-20	H5-PMAA-20	H5-PMEAA-20
$E'(25^\circ\text{C})$ (MPa)	1,4	1,5	$7,9 \cdot 10^{-1}$
$E'(100^\circ\text{C})$ (Mpa)	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-1}$
$T_\alpha$ (°C)	9,7	-28	-3,5
$\rho_e$ (mol/m <sup>3</sup> )	13	49	59

La densité de réticulation augmente avec la force de la liaison métal-ligand. Le matériau hybride avec une fonction imidazole a une densité de réticulation bien inférieure à celles des autres et le matériau avec une fonction  $\beta$ -cétoester a une densité de réticulation supérieure à celle de l'hybride avec une fonction carboxylate. En supposant que les trois matériaux ont une masse volumique égale, les élastomères avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters ont plus de points de réticulation que ceux avec des fonctions carboxylates et que ceux avec des fonctions imidazoles.

Le pic du facteur de perte de l'hybride H5-PVIm-20 et celui de l'hybride H5-PMAA-20 ne sont pas symétriques, ceci est dû au mode de sollicitation. En effet, si les échantillons sont sollicités en mode poutre encadrée double (Figure 2 - 67), l'épaulement disparaît. La température de transition vitreuse est mesurée au maximum du facteur de perte.

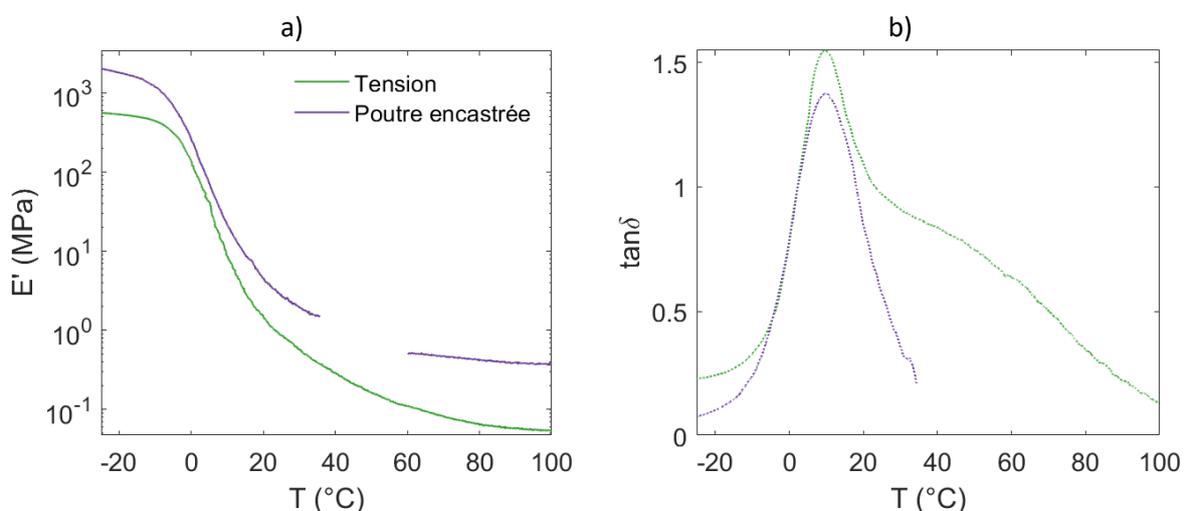


Figure 2 - 67 : a) Modules de conservation,  $E'$ , et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  d'hybrides H5-PVIm-20 mesurés à 2°C/min avec des mors de tension (déformation de 0,1 %) ou de poutre encadrée double (déformation de 0,01 %)



carboxylique ou  $\beta$ -cétoester présentent une rupture à de plus faibles déformations, respectivement à 40 % et 87 % d'élongation, que le matériau avec une fonction imidazole (290 %). Quant à la contrainte à rupture,  $\sigma_b$ , elle est semblable pour les échantillons avec une fonction imidazole et une fonction carboxylate (environ 0,01 MPa) alors que la contrainte à rupture de l'échantillon avec une fonction  $\beta$ -cétoester est de 0,2 MPa.

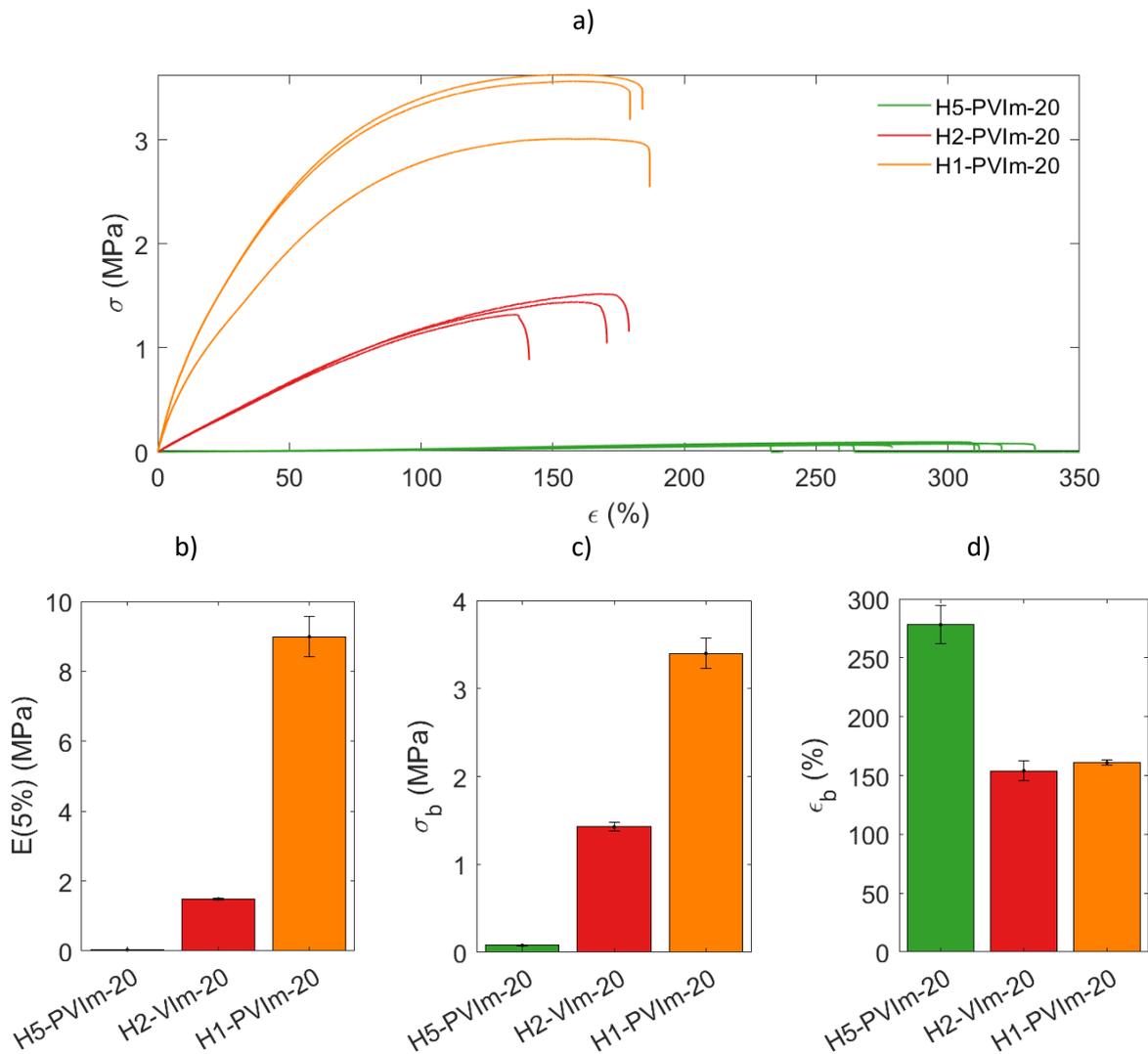


Figure 2 - 69 : Essais de traction uniaxiale réalisés à 1 mm/min sur des matériaux H5-PVIm-20, H2-PVIm-20 et H1-PVIm-20 a) courbes de contrainte-élongation, b) modules à 5 %, c) contraintes à rupture et d) déformations à rupture

Les propriétés en traction changent également en fonction du taux de composante inorganique au sein des matériaux hybrides. Les courbes de contrainte-élongation pour un système avec des taux imidazole : titane de 5 : 1, de 2 : 1 et de 1 : 1 sont présentées sur la Figure 2 - 69. Augmenter la quantité de cations métalliques permet *a priori* d'augmenter le nombre de liaisons métal-ligands et donc d'augmenter le nombre de points de réticulation. Ainsi, le module élastique mesuré à 5 % de déformation est 40 fois plus grand lorsque le taux  $f^\circ$  : Ti passe de 5 : 1 à 2 : 1 et 6 fois plus important lorsque le taux  $f^\circ$  : Ti passe de 2 : 1 à 1 : 1. La même variation est observée sur la

contrainte à rupture. Augmenter la quantité de titane réduit logiquement la déformation à rupture,  $\epsilon_b$ . Cette dernière est de l'ordre de 300 % pour un taux  $f^\circ : Ti$  de 5 : 1 et est divisée par 2 pour les deux autres matériaux, plus riches en titane, ce qui va bien dans le sens d'un taux de réticulation plus important à plus fort taux de titane. Les mêmes observations ont été faites qualitativement sur les matériaux avec une fonction  $\beta$ -cétoester et une fonction carboxylate.

Afin d'avoir une meilleure compréhension du comportement mécanique des matériaux hybrides, des essais de chargement-déchargement ont été effectués sur les échantillons en tension. Pour les matériaux hybrides H5-PVIm-20, une courbe représentative des essais de traction monotone est également représentée. Lorsque le matériau subit une charge puis une décharge unique à 50 %, 100 % puis 150 % (Figure 2 - 70 a), la courbe suit l'évolution de l'essai monotone. Il existe tout de même un adoucissement de la contrainte à même déformation entre le  $n^{\text{ième}}$  chargement et le  $n+1^{\text{ième}}$  chargement. Les matériaux ont également été soumis à une extension uniaxiale cyclique avec augmentation de la déformation maximale (50 %, 100 % ou 150 %) tous les cinq cycles (Figure 2 - 70 b).

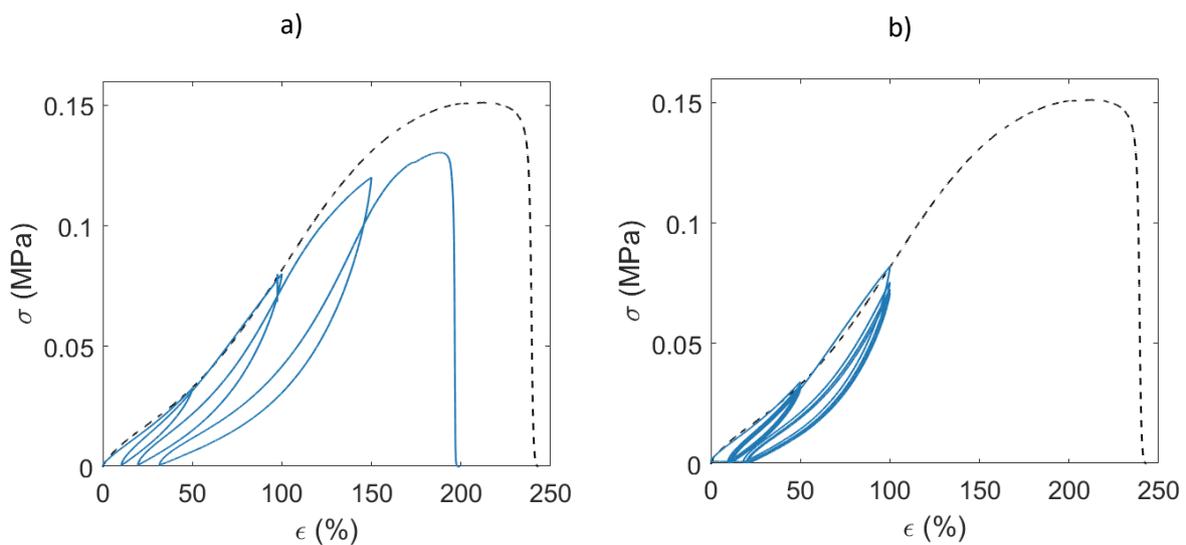


Figure 2 - 70 : Courbes de traction uniaxiale réalisée sur un H5-PVIm-20 : chargement monotone (pointillés) et charges-décharges réalisées à 50 %, 100 % puis 150 % d'élongation a) à une reprise et b) à 5 reprises – mesures réalisées à 1mm/min

A l'instar des élastomères chargés, un comportement non élastique aux grandes déformations est observé.<sup>21</sup> Les boucles chargement-déchargement révèlent un phénomène d'hystérèse : le chemin de déchargement est différent du chemin de chargement ce qui indique une dissipation d'énergie au cours du cycle. Une modification importante de la courbe de traction après une première extension est observée. Le renforcement présent initialement a été partiellement détruit par l'étirage. De plus, le chemin de déchargement montre qu'une partie de l'énergie mécanique fournie à l'échantillon pour le déformer a été dissipée de façon irréversible, ce qui correspond à un comportement viscoplastique

puisque les déformations résiduelles persistent après déchargement. Après plusieurs cycles de déformation, la courbe de traction varie moins, les courbes tendent à se superposer.

Pour les matériaux hybrides H5-PMAA-20, une courbe représentative des essais de traction monotone est également représentée. Lorsque le matériau subit une charge puis une décharge unique à 10 %, 20 % puis 30 % (Figure 2 - 71 a), la courbe suit aussi l'évolution de l'essai monotone. Il existe un adoucissement de la contrainte à même déformation entre le  $n^{\text{ième}}$  chargement et le  $n+1^{\text{ième}}$  chargement. Les matériaux ont également été soumis à une extension uniaxiale cyclique avec augmentation de la déformation maximale (10 %, 20 % ou 30 %) tous les cinq cycles (Figure 2 - 71 b). Comme pour les matériaux avec des ligands imidazoles, il existe un phénomène d'hystérèse et donc de dissipation d'énergie au cours des cycles dont une partie a été dissipée de façon irréversible (déformations résiduelles). Après plusieurs cycles de déformation, la courbe de traction varie moins, les courbes tendent à se superposer.

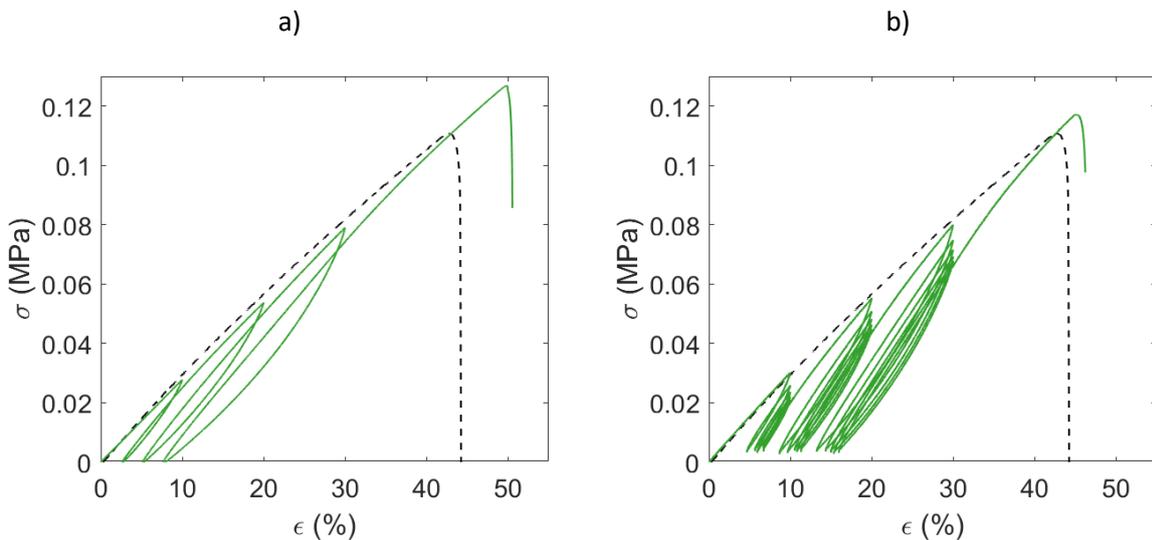


Figure 2 - 71 : Courbes de traction uniaxiale réalisée sur un H5-PMAA-20 : chargement monotone (pointillés) et charges-décharges réalisées à 10 %, 20 % puis 30 % d'élongation a) à une reprise et b) à 5 reprises – mesures réalisées à 1mm/min

Les mêmes expériences ont été réalisées sur un matériau avec des ligands  $\beta$ -cétoesters (Figure 2 - 72) avec des charges à 20 %, 40 % et 60 %. Une diminution de la contrainte à déformation constante au cours des cycles, est également observée ; elle est cependant plus importante que dans les cas précédents, la courbe d'essai cyclique ne suit plus la courbe d'essai monotone aux grandes déformations. Une déformation résiduelle est également présente.

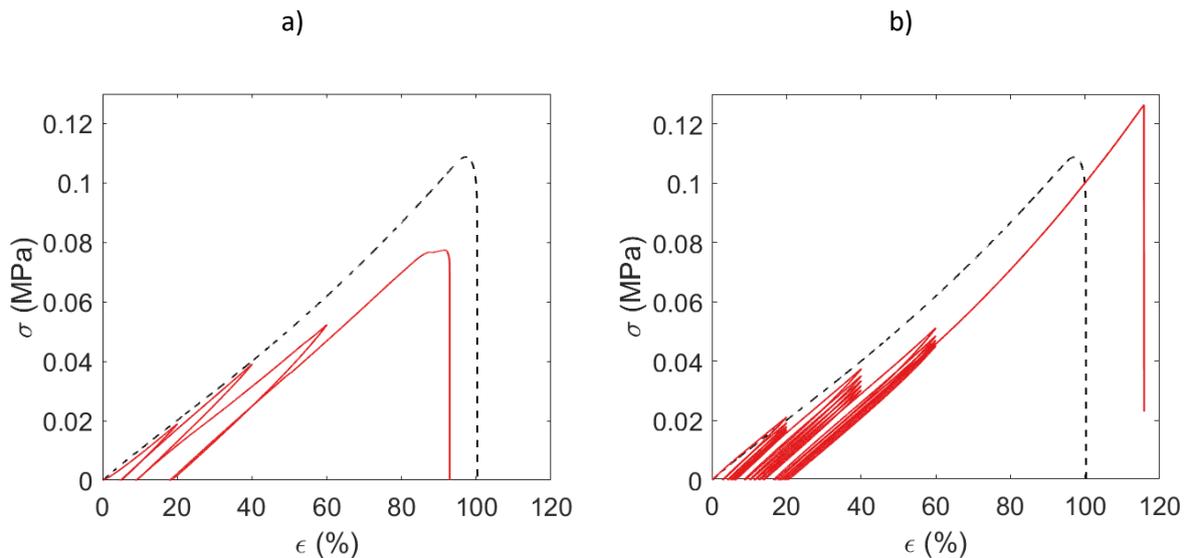


Figure 2 - 72 : Courbes de traction uniaxiale réalisée sur un H5-PMEEA-20 : chargement monotone (pointillés) et charges-décharges réalisées à 20 %, 40 % puis 60 % d'élongation a) à une reprise et b) à 5 reprises – mesures réalisées à 1mm/min

Trois matériaux ont été synthétisés avec un même taux de comonomère de 20 % molaire en unités complexantes et avec un même taux ligand : titane et donc, *a priori*, avec le même nombre de points de réticulation. Ils ne se distinguent que par la nature du ligand organique et donc par le mode de complexation ou la force de liaison. Néanmoins, les analyses enthalpiques différentielles suggèrent d'une part, des micro-structurations des matériaux hybrides différentes : des domaines riches en complexes de coordination s'agrègent ou s'interpénètrent avec la composante organique. D'autre part, les analyses thermomécaniques aux faibles déformations (DMTA) confirment que les trois copolymères hybrides ont des températures de transition vitreuse inférieures à l'ambiante mais que le module de stockage au plateau caoutchoutique dépend de la nature chimique du copolymère : de l'ordre de  $10^{-1}$  MPa pour les ligands bidentates et de l'ordre de  $10^{-2}$  MPa pour le ligand monodentate. Quant aux comportements aux fortes déformations, par des essais en traction, ils tendent à prouver que les matériaux hybrides se comportent comme des élastomères et confirment les différences observées en particulier sur les valeurs du module d'Young.

### III. C. 2. c. Effet du taux ligand : titane sur la réticulation

Afin d'étudier l'influence du taux de réticulation sur les réponses mécaniques, nous avons réalisé des expériences de DMTA sur des matériaux hybrides avec différents taux ligand : titane pour les hybrides avec une fonction imidazole (Figure 2 - 73 et Tableau 2 - 20). Le copolymère hybride avec un taux métal : ligands de 1 : 10 ne présente pas de plateau caoutchoutique. Le nombre de fonctions engagées dans des complexes ne doit pas être suffisant pour permettre une réticulation d'origine chimique efficace des chaînes macromoléculaires, le matériau s'écoule donc à haute température.

Comme l'ont montré les analyses DSC (Figure 2 - 63), la température de transition vitreuse ne varie pas avec le taux ligands : métal. Pareillement, en DMTA, la valeur de  $T_\alpha$  prise au maximum du pic de  $\tan\delta$  ne varie pas avec le taux de composante inorganique. Par contre, en augmentant le nombre de fonctions imidazoles engagées dans la réticulation, la valeur du module au plateau caoutchoutique augmente. Aussi, en accord avec une micro-ségrégation de phases entre des domaines riches en polymères et des domaines hybrides, la température de transition vitreuse observée en DSC et en DMA correspondrait aux phases majoritairement organiques. L'augmentation du module au plateau caoutchoutique serait la conséquence des segments de chaîne à l'interphase au niveau des domaines hybrides, d'autant plus contraints que le taux de cations métalliques et donc de fonctions engagées dans la réticulation sont importants. De plus, la valeur du facteur de perte à  $T_\alpha$  diminue lorsque la quantité de titane introduite augmente, les matériaux ont donc un caractère visqueux plus marqué lorsque la quantité de titane diminue.

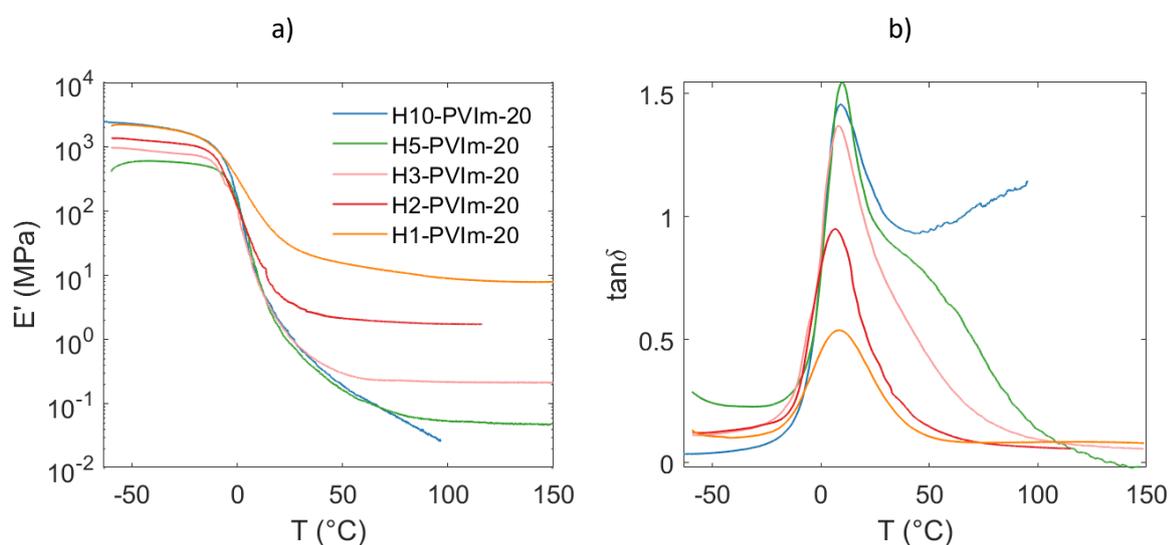


Figure 2 - 73 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  d'hybrides Hx-PVIm-20 mesurés à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,1 %

Tableau 2 - 20 : Modules de conservation,  $E'$ , à 75°C, températures de transition  $\alpha$ ,  $T_\alpha$  et densités de réticulation,  $\rho_e$ , d'hybrides Hx-PVIm-20

	$E'(75^\circ\text{C})$ (MPa)	$T_\alpha$ (°C)	$\rho_e$ (mol.m <sup>-3</sup> )
<b>H10-PVIm-20</b>	$2,6 \cdot 10^{-2}$	8,9	2,8
<b>H5-PVIm-20</b>	$5,4 \cdot 10^{-2}$	9,7	5,8
<b>H3-PVIm-20</b>	0,22	8,05	24
<b>H2-PVIm-20</b>	1,7	6,7	$1,8 \cdot 10^2$
<b>H1-PVIm-20</b>	8,9	8,5	$9,5 \cdot 10^2$

Les mêmes mesures ont été effectuées sur des copolymères avec une fonction pendante  $\beta$ -cétoester (Figure 2 - 74 et Tableau 2 - 21). Le module atteint un plateau après passage de la transition vitreuse, même à faible taux de titane, et la valeur du facteur de perte à  $T_\alpha$  diminue lorsque la quantité de titane introduite augmente. Par contre, le module augmente à des températures supérieures à 125°C.

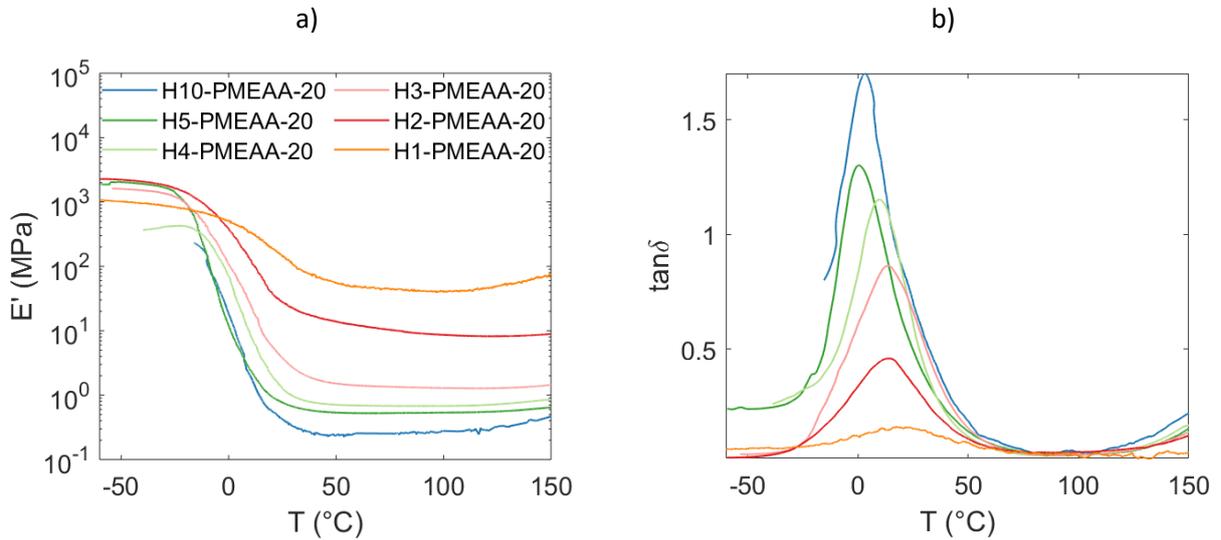


Figure 2 - 74 : a) Modules de conservation,  $E'$ , et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  d'hybrides  $H_x$ -PMEAA-20 mesurés à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,2 %

Tableau 2 - 21 : Modules de conservation,  $E'$ , à 75°C, températures de transition  $\alpha$ ,  $T_\alpha$ , et densités de réticulation,  $\rho_e$ , d'hybrides  $H_x$ -PMEAA-20

	$E'(75^\circ\text{C})$ (MPa)	$T_\alpha$ (°C)	$\rho_e$ (mol.m <sup>-3</sup> )
<b>H10-PMEAA-20</b>	0,26	3,3	30
<b>H5-PMEAA-20</b>	0,52	0,6	60
<b>H4-PMEAA-20</b>	0,68	9,6	80
<b>H3-PMEAA-20</b>	1,3	13,9	$1,5 \cdot 10^2$
<b>H2-PMEAA-20</b>	10	13,9	$1,1 \cdot 10^3$
<b>H1-PMEAA-20</b>	45	22,6	$5,2 \cdot 10^3$

Cette augmentation du module avec la température est probablement due à une réorganisation ou une modification chimique des réseaux. Néanmoins, une augmentation du nombre de liaisons engagées dans la réticulation ou des réactions secondaires, comme une condensation accrue du titane, conduirait à élimination des sous-produits et donc à une perte de masse en analyse thermogravimétrique. Dans la mesure où l'analyse ATG réalisée sous air à 2°C/min ne montre pas de perte de masse significative dans cette gamme de températures, l'augmentation du module élastique avec la température doit être la conséquence d'une réorganisation de la microstructure des matériaux (Figure 2 - 75).

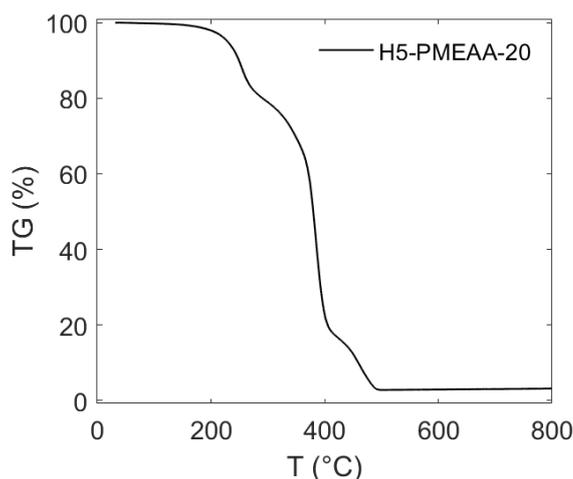


Figure 2 - 75 : Thermogramme ATG d'un copolymère avec 20 % d'unités  $\beta$ -cétoesters et un rapport fonctions : titane de 5 : 1 (H5-PMEAA-20) – réalisé sous air à 2°C/min

De la même manière que pour les copolymères avec une fonction imidazole, le module au plateau est d'autant plus élevé que le taux titane : ligand est important (Tableau 2 - 21). En accord avec les analyses DSC, la température de transition vitreuse augmente également avec l'augmentation de la quantité de titane introduite : elle est de 3°C pour un hybride avec un taux ligand : titane de 10 : 1 et de 23°C pour un hybride avec un taux ligand : titane de 1 : 1.

La Figure 2 - 76 reporte les densités de réticulation calculées en fonction de la fraction massique en titane. La densité de réticulation augmente avec la quantité de titane introduite. Plus de fonctions pendantes sont en effet engagées dans une liaison métal-ligand et donc dans un point de réticulation. En revanche, la variation de la densité de réticulation ne varie pas linéairement avec la fraction massique de titane mais plutôt de manière exponentielle. A fort taux de titane, l'encombrement stérique subit par l'oxo-oligomère de titane doit limiter le taux de réticulation.

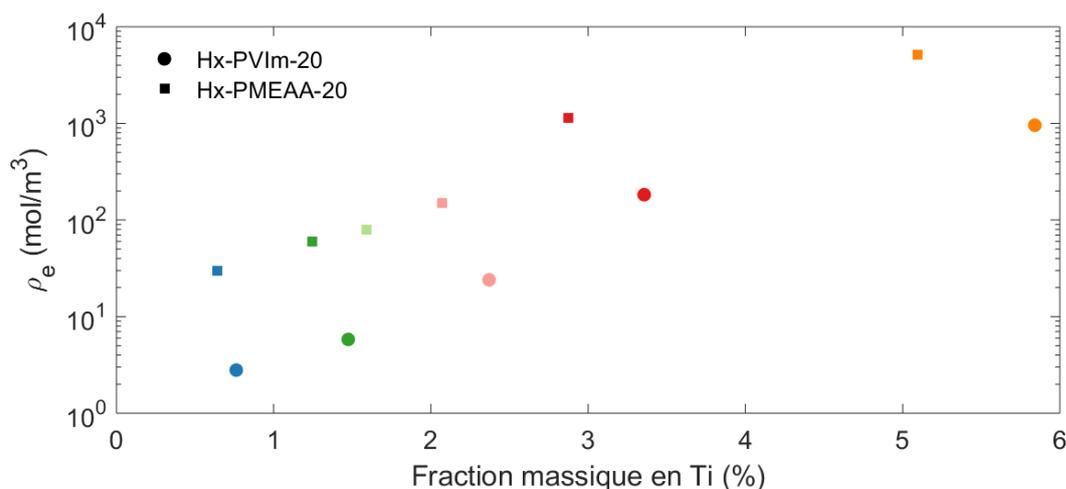


Figure 2 - 76 : Variation de la densité de réticulation en fonction de la fraction massique en titane dans des matériaux hybrides avec une fonction imidazole ou une fonction  $\beta$ -cétoester avec différents taux  $f^\circ$  : Ti (10 : 1 en bleu, 5 : 1 en vert foncé, 4 : 1 en vert clair, 3 : 1 en rose, 2 : 1 en rouge et 1 : 1 en orange)

### III. D. Effets de traitements thermiques sur des matériaux hybrides

Le traitement thermique subi par les matériaux hybrides est de 60°C pendant trois jours. Cependant, le THF, d'une part, a une température d'ébullition de 66°C. D'autre part, le 1-butanol, produit d'élimination des réactions du titane avec un acide carboxylique ou un  $\beta$ -cétoester, a une température d'ébullition de 117°C. Les échantillons ont donc été traités à 100°C et à 120°C pendant dix-sept heures.

#### III. D. 1. Aspects structuraux

##### *III. D. 1. a. Influence d'un traitement thermique sur la température de transition vitreuse*

La Figure 2 - 77 présente les thermogrammes DSC des matériaux hybrides non traités et traités thermiquement. La valeur de la température de transition vitreuse ne tend pas à augmenter avec le traitement thermique quels que soient les échantillons. Si des molécules de faibles masses molaires comme le THF ou le 1-butanol ne sont pas éliminées lors du premier traitement thermique de trois jours à 60°C, elles pourraient induire un effet plastifiant. Les conditions de post-traitement thermique appliquées à nos échantillons ne conduisent pas non plus à une modification drastique de la température de transition vitreuse. Il n'y a donc pas de plastifiant pouvant être éliminé par ces traitements thermiques dans les copolymères hybrides.

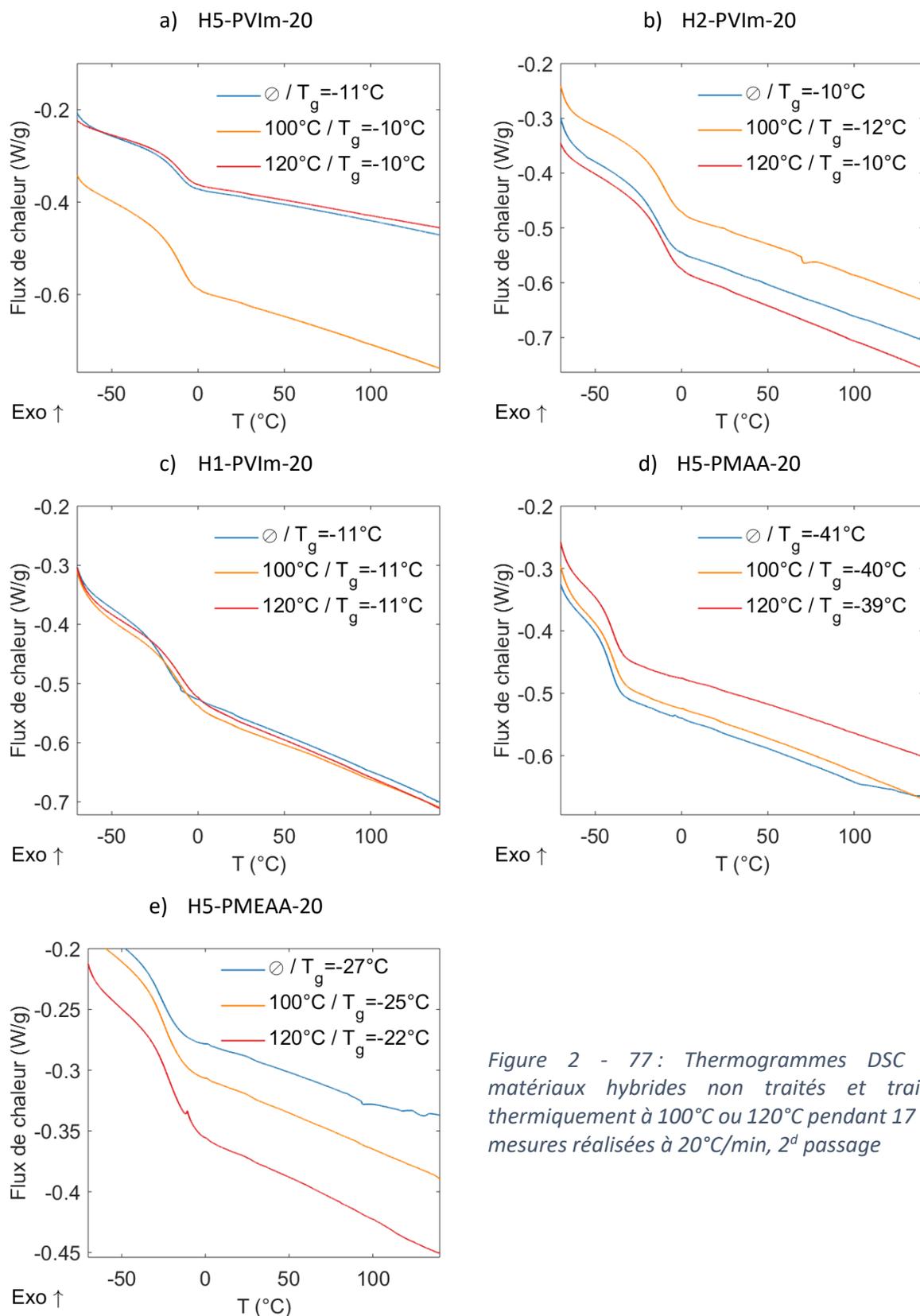


Figure 2 - 77: Thermogrammes DSC de matériaux hybrides non traités et traités thermiquement à  $100^\circ\text{C}$  ou  $120^\circ\text{C}$  pendant 17 h – mesures réalisées à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 2<sup>d</sup> passage

III. D. 1. b. Influence d'un traitement thermique sur la décomposition thermique

La Figure 2 - 78 présente les thermogrammes ATG de matériaux hybrides bruts de synthèse et traités thermiquement dix-sept heures à 100°C ou 120°C. Les traitements thermiques ont également très peu d'influence sur la décomposition thermique des copolymères (Tableau 2 - 22).

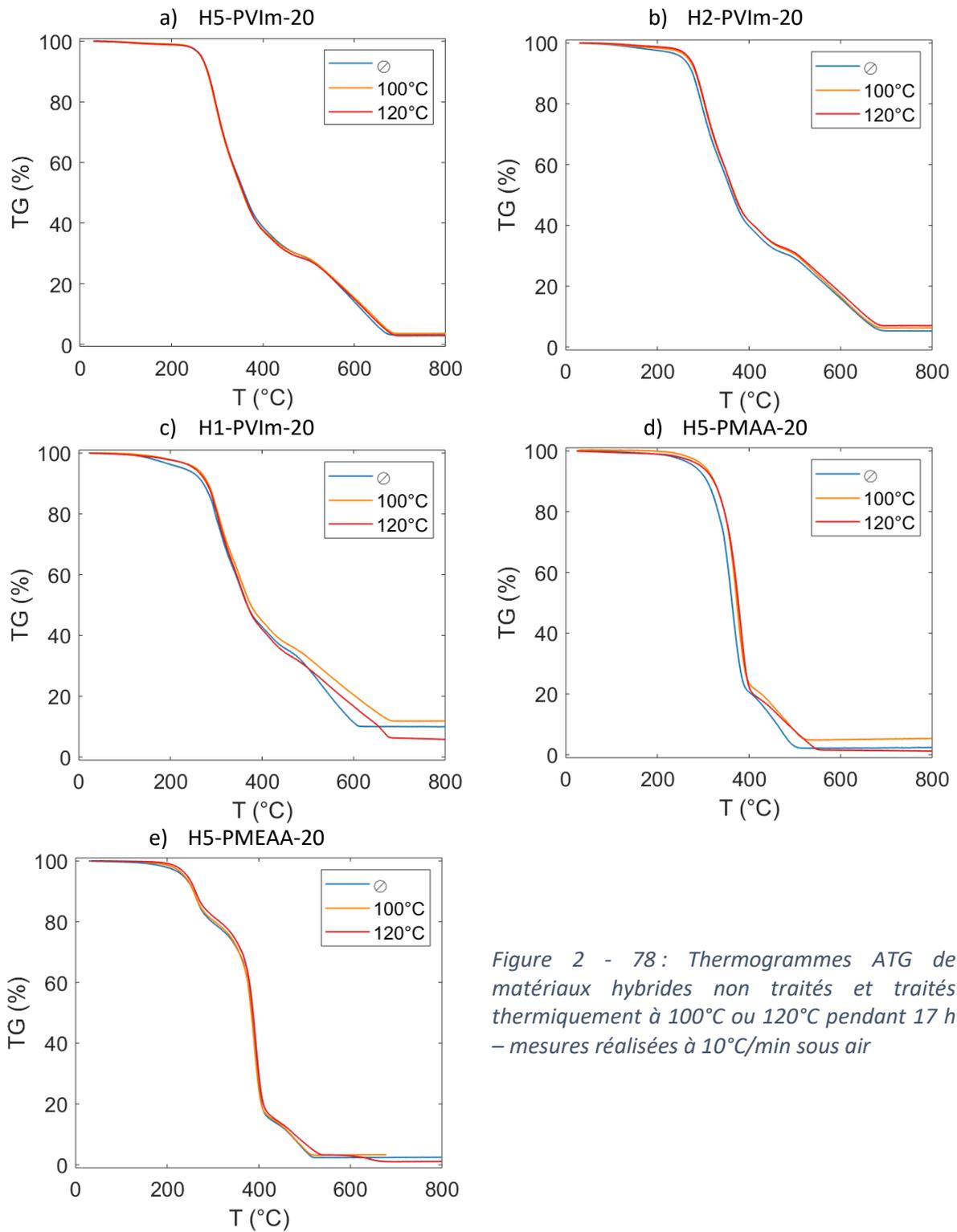


Figure 2 - 78 : Thermogrammes ATG de matériaux hybrides non traités et traités thermiquement à 100°C ou 120°C pendant 17 h – mesures réalisées à 10°C/min sous air

Tableau 2 - 22 : Températures de perte de 2 % de masse et masses résiduelles de copolymères hybrides non traités et traités à 100°C et 120°C pendant 17 h – données issues de la Figure 2 - 78

Traitement	Température de perte de 2 % de masse			Masse résiduelles		
	∅	100°C	120°C	∅	100°C	120°C
H1-PVIm-20	160°C	193°C	191°C	10 %	11 %	5,9 %
H2-PVIm-20	176°C	221°C	240°C	5,2 %	6,3 %	7,0 %
H5-PVIm-20	241°C	243°C	241°C	3,1 %	3,6 %	2,9 %
H5-PMAA-20	253°C	246°C	269°C	2,3 %	5,3 %	1,2 %
H5-PMEAA-20	196°C	211°C	222°C	2,4 %	3,3 %	1,1 %

### III. D. 2. Comportements en DMTA

Les échantillons non traités et traités thermiquement ont été analysés en DMTA. Pour le matériau avec un ligand imidazole et un taux ligands : titane de 5 : 1 (Figure 2 - 79 et Tableau 2 - 23), le traitement thermique a peu d'influence sur les propriétés mécaniques aux petites déformations. En revanche, lorsque la quantité de titane introduite est plus importante, le traitement thermique augmente le module au plateau de manière significative (Figure 2 - 80 et Figure 2 - 81). De plus, quel que soit le taux ligands : titane étudié, le maximum du pic du facteur de perte diminue avec le traitement thermique et d'autant plus lorsque la température du traitement est importante. Les matériaux ont donc un caractère élastique plus marqué. Ainsi, le traitement thermique permet d'augmenter le nombre de fonctions pendantes engagées dans des liaisons métal-ligands et donc d'accroître le nombre de points de réticulation.

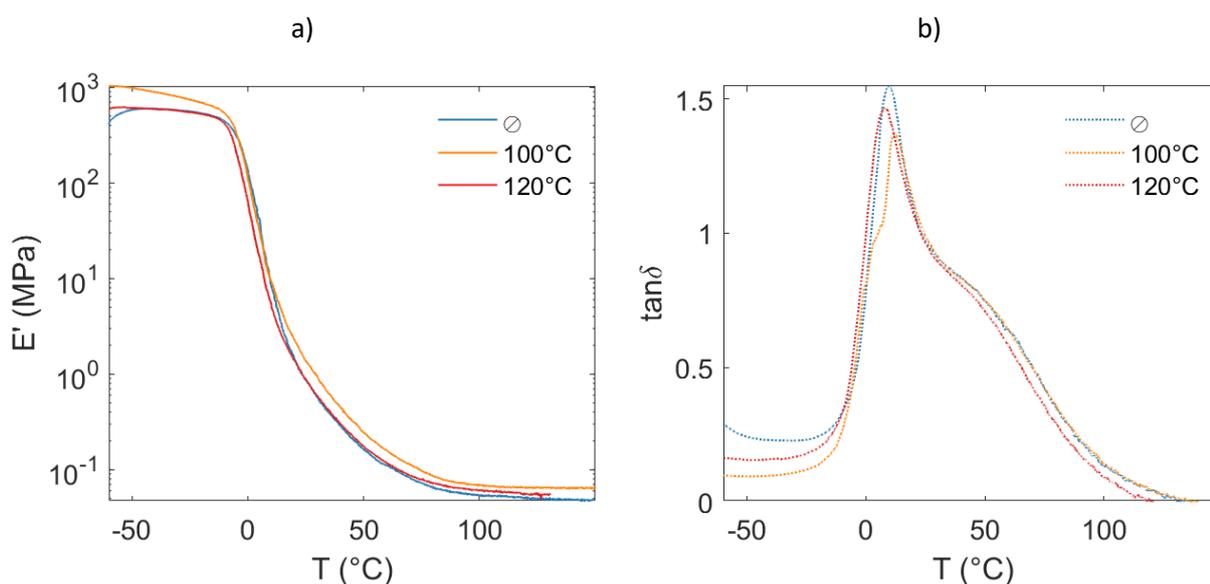


Figure 2 - 79 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de H5-PVIm-20 non traité (∅) et traités 17 h à 100°C et à 120°C - mesures réalisées en tension à 2°C/min, 1 Hz et 0,1 %

Tableau 2 - 23 :  $E'$  à 100°C et  $T_\alpha$  de H5-PVIm-20 traité à 100°C ou à 120°C 17 h et non traité

	Sans traitement	100°C	120°C
$E'(100^\circ\text{C})$ (MPa)	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$
$T_\alpha$ (°C)	9,6	11,7	8,0

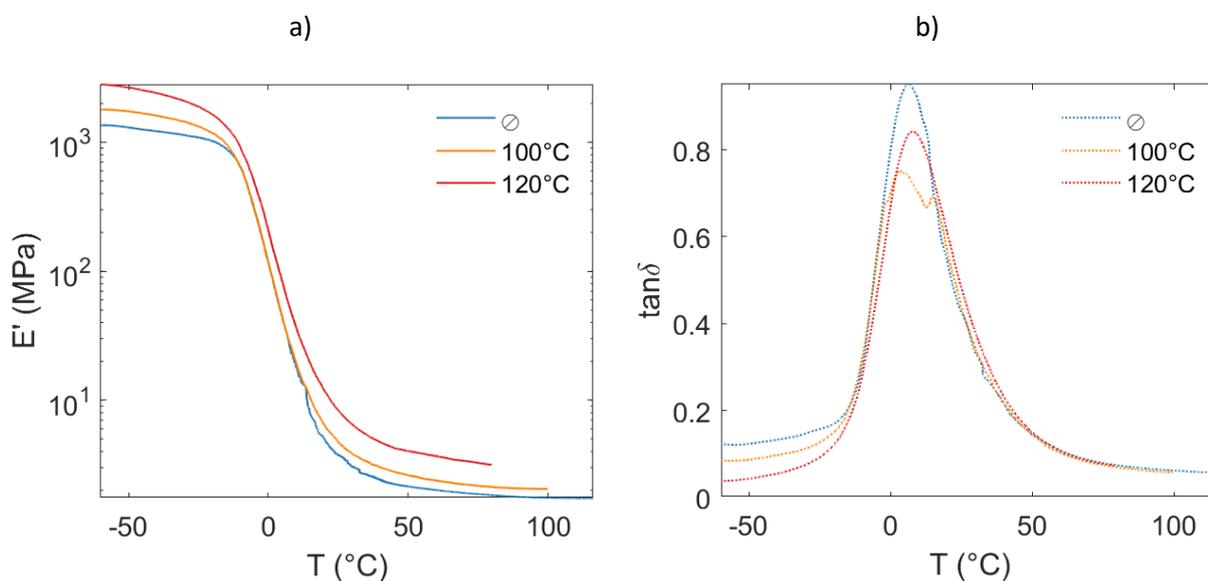


Figure 2 - 80 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de H2-PVIm-20 non traité ( $\emptyset$ ) et traités pendant 17 h à 100°C et à 120°C - mesures réalisées en tension à 2°C/min, 1 Hz et 0,1 %

Tableau 2 - 24 :  $E'$  à 75°C et  $T_\alpha$  de H2-PVIm-20 non traité et traité à 100°C ou à 120°C pendant 17 h

	Sans traitement	100°C	120°C
$E'(75^\circ\text{C})$ (MPa)	1,9	2,6	3,3
$T_\alpha$ (°C)	9,6	11,7	8,0

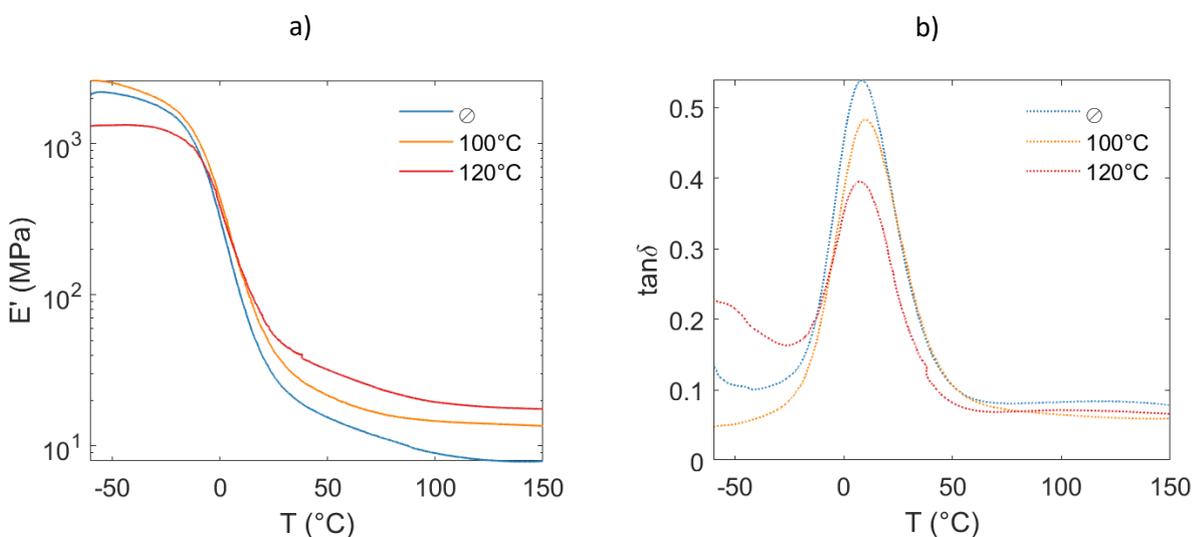


Figure 2 - 81 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de H1-PVIm-20 non traité ( $\emptyset$ ) et traités pendant 17 h à 100°C et à 120°C - mesures réalisées en tension à 2°C/min, 1 Hz et 0,1 %

Tableau 2 - 25 :  $E'$  à 75°C et  $T_\alpha$  de H2-PVIm-20 non traité et traité à 100°C ou à 120°C pendant 17h

	Sans traitement	100°C	120°C
$E'(75^\circ\text{C})$ (MPa)	11	16	23
$T_\alpha$ (°C)	8,1	9,7	7,4

Pour les échantillons avec des fonctions carboxyliques (Figure 2 - 82 et Tableau 2 - 26), les traitements thermiques ont peu d'effet sur les propriétés mécaniques aux petites déformations : la température de transition vitreuse ne change pas. Il y a un léger renfort sur le plateau caoutchoutique et une petite diminution du maximum du pic du facteur de perte entre un échantillon brut et les échantillons traités thermiquement.

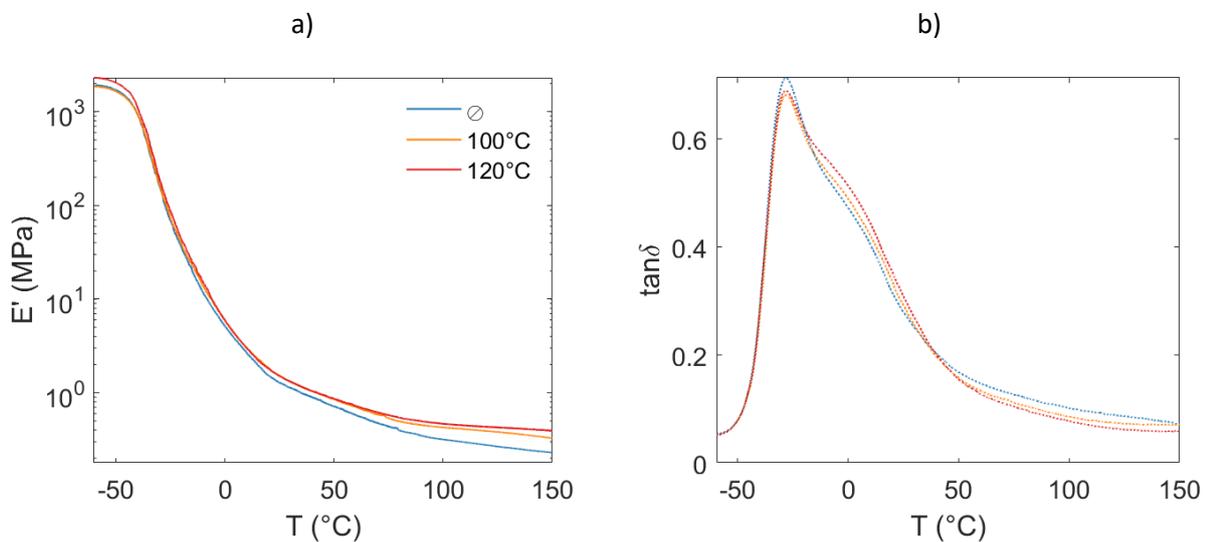


Figure 2 - 82 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de H5-PMAA-20 non traité ( $\emptyset$ ) et traités 17 h à 100°C et à 120°C - mesures réalisées en tension à 2°C/min et 0,1 %

Tableau 2 - 26 :  $E'$  à 100°C et  $T_\alpha$  de H5-PMAA-20 non traité et traité à 100°C ou à 120°C pendant 17 h

	Sans traitement	100°C	120°C
$E'(100^\circ\text{C})$ (MPa)	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$4,3 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$
$T_\alpha$ (°C)	-28	-28	-28

Pour les échantillons avec une fonction  $\beta$ -cétoester, les mesures DMTA montrent que le traitement thermique à 120°C entraîne une augmentation significative de la température de transition vitreuse de 10°C (Figure 2 - 83 et Tableau 2 - 27). Cette observation est en accord avec les mesures DSC qui indiquent un gain de 5°C sur la température de transition vitreuse (Figure 2 - 77). De plus, le module au plateau augmente d'une décade avec le traitement thermique. Le post-traitement thermique aurait donc un effet important sur la réticulation au sein de ce matériau.

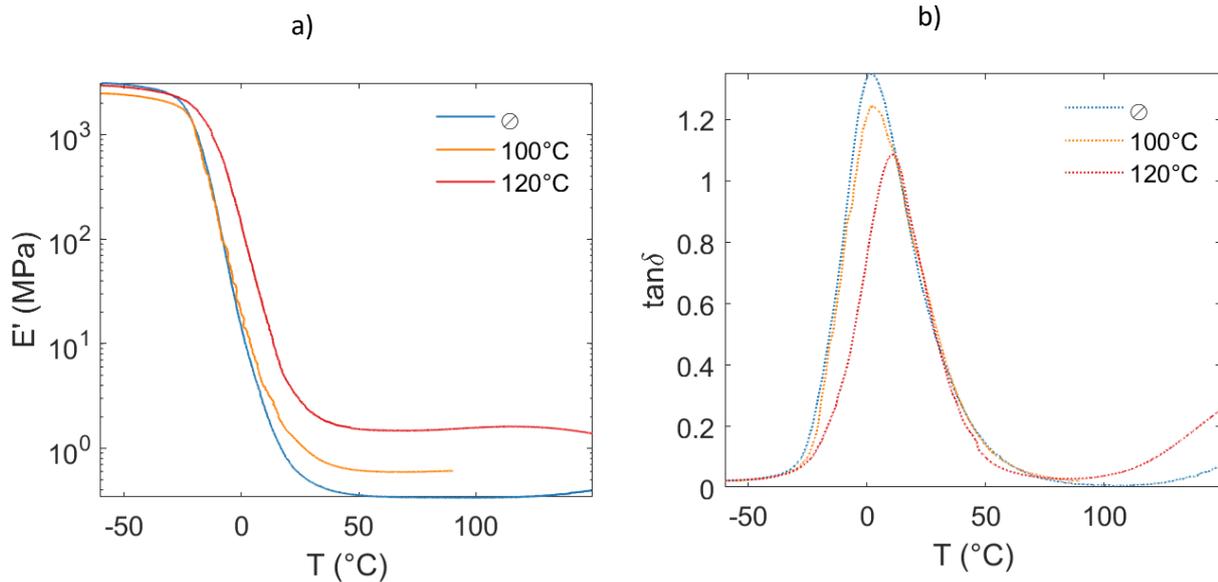


Figure 2 - 83 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de H5-PMEAA-20 non traité ( $\emptyset$ ) et traités pendant 17 h à 100°C et à 120°C - mesures réalisées en tension à 2°C/min et 0,1 %

Tableau 2 - 27 :  $E'$  à 75°C et  $T_\alpha$  de H5-PMEAA-20 non traité et traité à 100°C ou à 120°C pendant 17 h

	Sans traitement	100°C	120°C
$E'(75^\circ\text{C})$ (MPa)	$3,4 \cdot 10^{-1}$	$7,1 \cdot 10^{-1}$	1,5
$T_\alpha$ (°C)	1,7	2,9	11,3

Les traitements thermiques de 100°C et 120°C sur les matériaux hybrides ont tout d'abord une influence sur le maximum du facteur de perte : les matériaux présentent un caractère élastique plus marqué que les matériaux « bruts » de synthèse sans modification de la température de transition. Le traitement n'a pas d'autre influence visible sur les propriétés en DMTA des échantillons avec des fonctions carboxylates. En revanche, pour les matériaux avec des fonctions imidazoles, le plateau caoutchoutique augmente avec le traitement et ce d'autant plus que la quantité de titane introduite est importante. Le traitement thermique permet donc d'engager plus de liaisons dans le processus de réticulation. Le même effet, encore plus marqué, a été observé avec des hybrides s'appuyant sur des liaisons  $\beta$ -cétoster-titane.

### III. D. 3. Comportements en traction

Les échantillons non traités et traités à 100°C ou 120°C ont été testés en traction uniaxiale à 1 mm/min. Si les échantillons H5-PVIm-20 ne présentent que peu de différences aux petites déformations, la traction montre que le traitement thermique a un effet sur les propriétés à rupture des matériaux hybrides (Figure 2 - 84). La contrainte à rupture est, en effet, deux fois plus importante pour les éprouvettes ayant subi un traitement thermique.

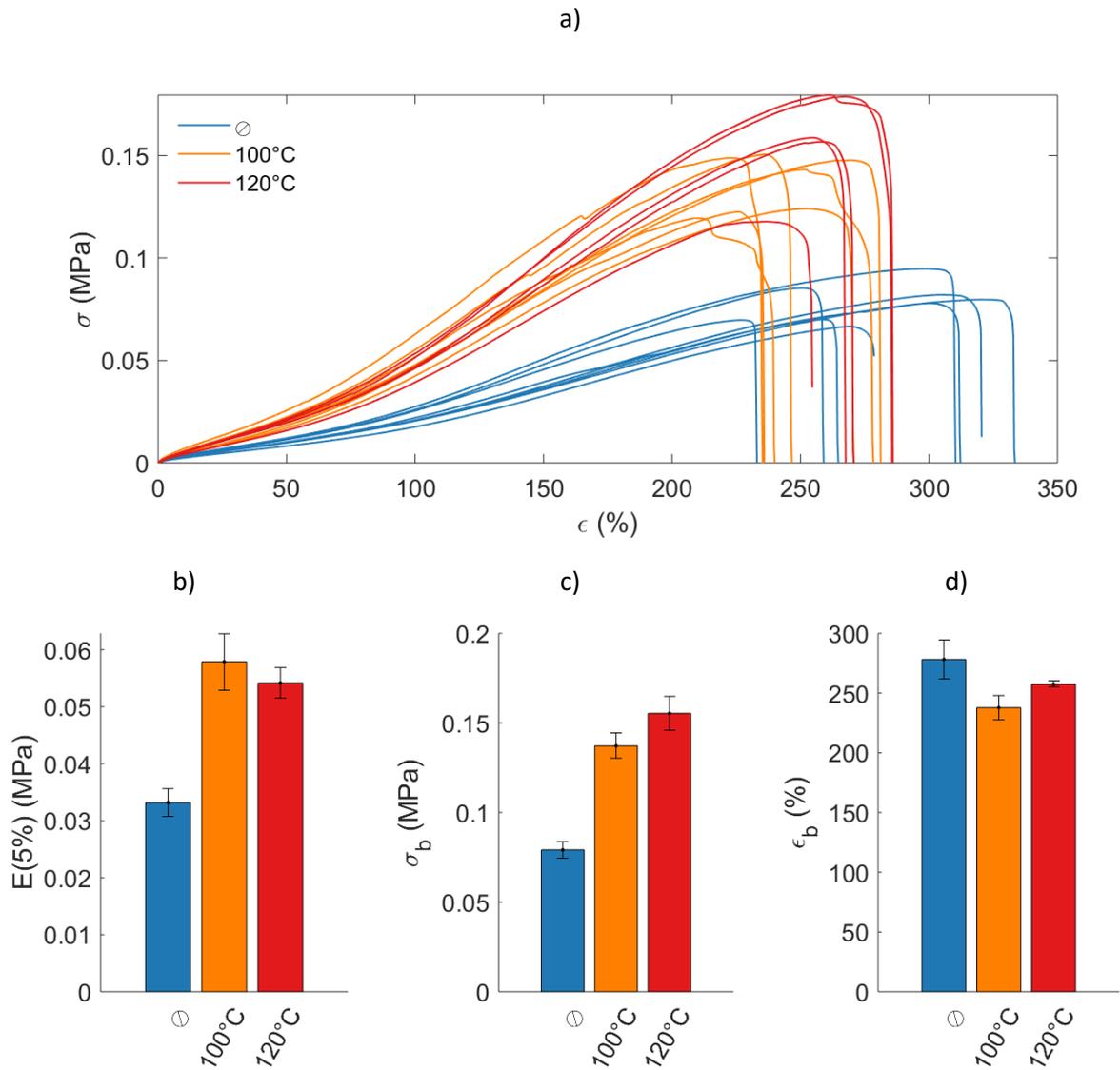


Figure 2 - 84 : Essais de traction uniaxiale réalisés à 1 mm/min sur des matériaux H5-PVIm-20 non traités et traités à 100°C ou à 120°C pendant 17 h a) courbes de contrainte-élongation, b) modules à 5 %, c) contraintes à rupture et d) déformations à rupture

Cet effet est d'autant plus marqué que le traitement thermique a eu lieu à haute température, mais également pour les échantillons avec un taux fonctions pendantes : titane de 2 : 1 (Figure 2 - 85). Le traitement thermique influe peu sur la déformation à rupture mais il rigidifie l'élastomère dans la mesure où le module à 5 % et la contrainte à rupture doublent avec le traitement à 120°C.

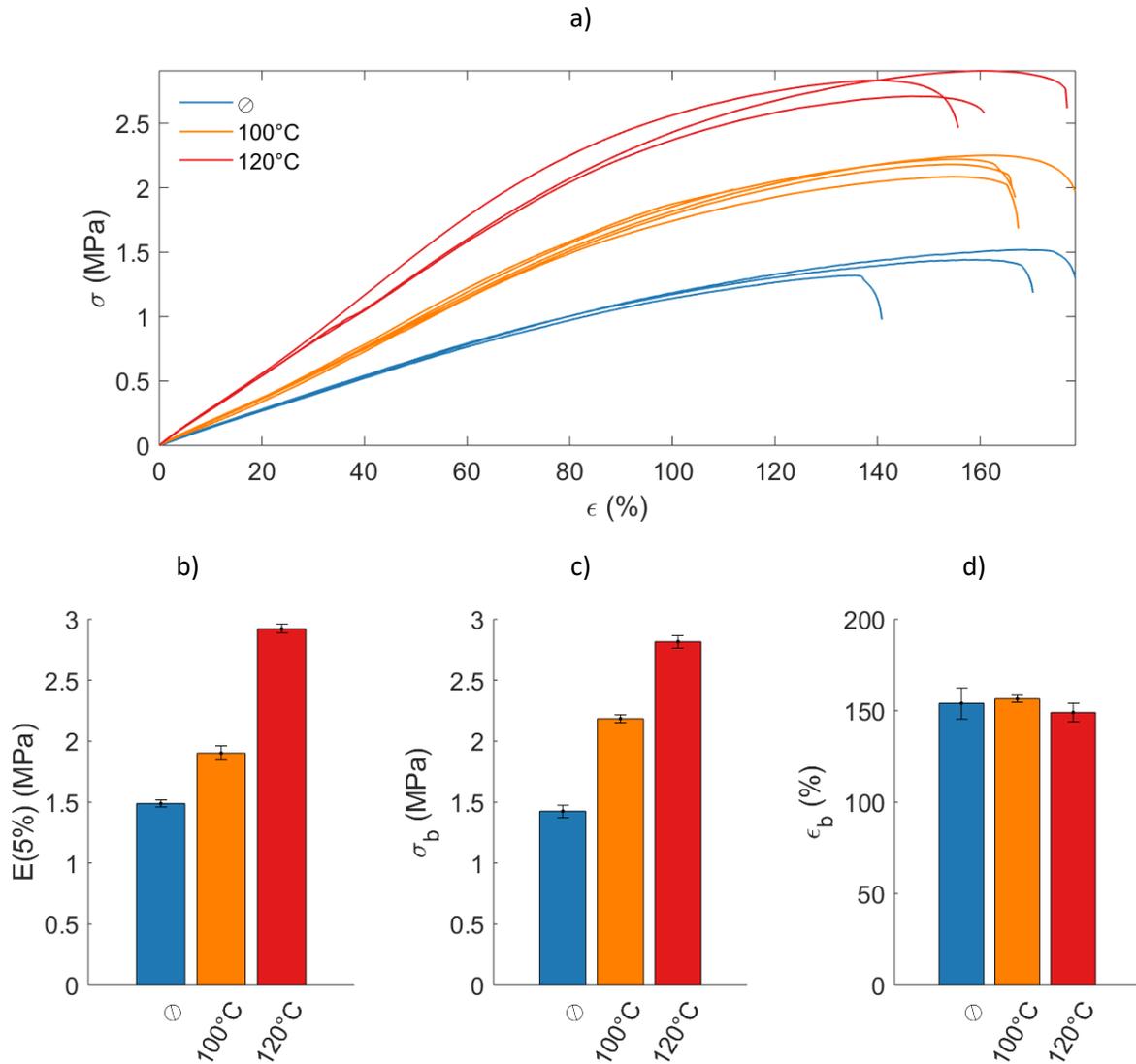


Figure 2 - 85 : Essais de traction uniaxiale réalisés à 1 mm/min sur des matériaux H2-PVIm-20 non traités et traités à 100°C ou à 120°C pendant 17 h a) courbes de contrainte-élongation, b) modules à 5 %, c) contraintes à rupture et d) déformations à rupture

Ces mêmes observations sont mises en évidence pour le matériau avec un taux fonctions pendantes : titane de 1 : 1 à l'exception de celles concernant la déformation à rupture (Figure 2 - 86). Pour un matériau avec un mélange équimolaire imidazole/titane, le traitement thermique diminue drastiquement l'élongation à rupture. Ainsi, le traitement thermique influence grandement les propriétés en traction d'un copolymère hybride avec des fonctions imidazoles et d'autant plus que le traitement a été réalisé à plus haute température. Les différences sont plus marquées pour un échantillon riche en titane. La température agirait donc sur la partie inorganique et favoriserait donc bien une complexation accrue entre le cation métallique et les fonctions pendantes du copolymère comme le montrent les mesures en DMTA.

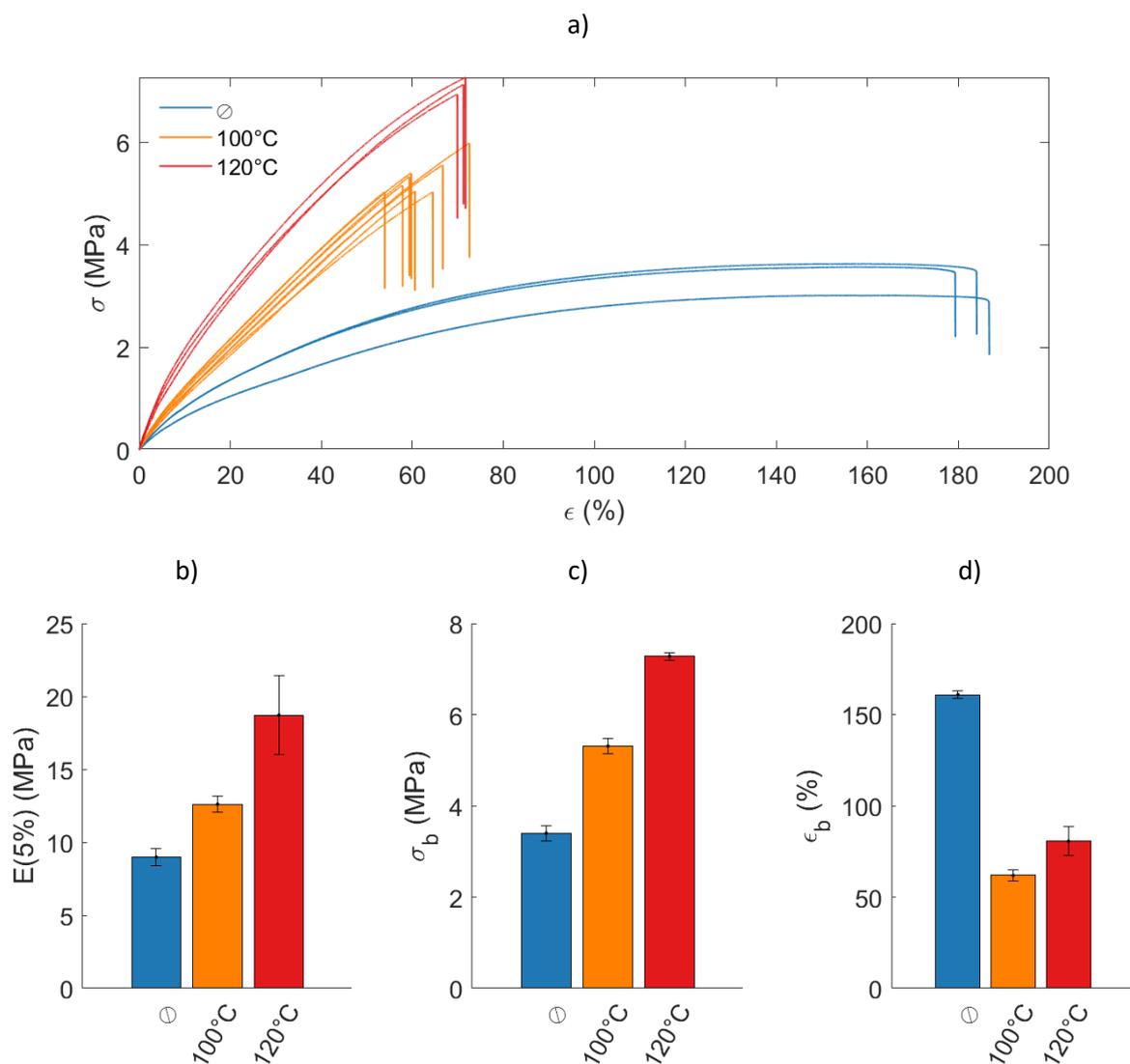


Figure 2 - 86 : Essais de traction uniaxiale réalisés à 1 mm/min sur des matériaux H1-PVIm-20 non traités et traités à 100°C ou à 120°C pendant 17 h a) courbes de contrainte-élongation, b) modules à 5 %, c) contraintes à rupture et d) déformations à rupture

La Figure 2 - 87 présente les courbes contrainte-élongation pour un matériau hybride avec des fonctions acides carboxyliques. Le traitement thermique n'a pas d'influence sur le module à 5 % et sur l'élongation à rupture. En revanche, la contrainte à rupture est légèrement plus importante pour les éprouvettes traitées thermiquement. Ainsi, contrairement aux matériaux avec une fonction imidazole, le traitement thermique à ces températures ne permet pas de favoriser une complexation plus accrue. Les acides carboxyliques réagissent, en effet, sur le titane dès l'ambiante.

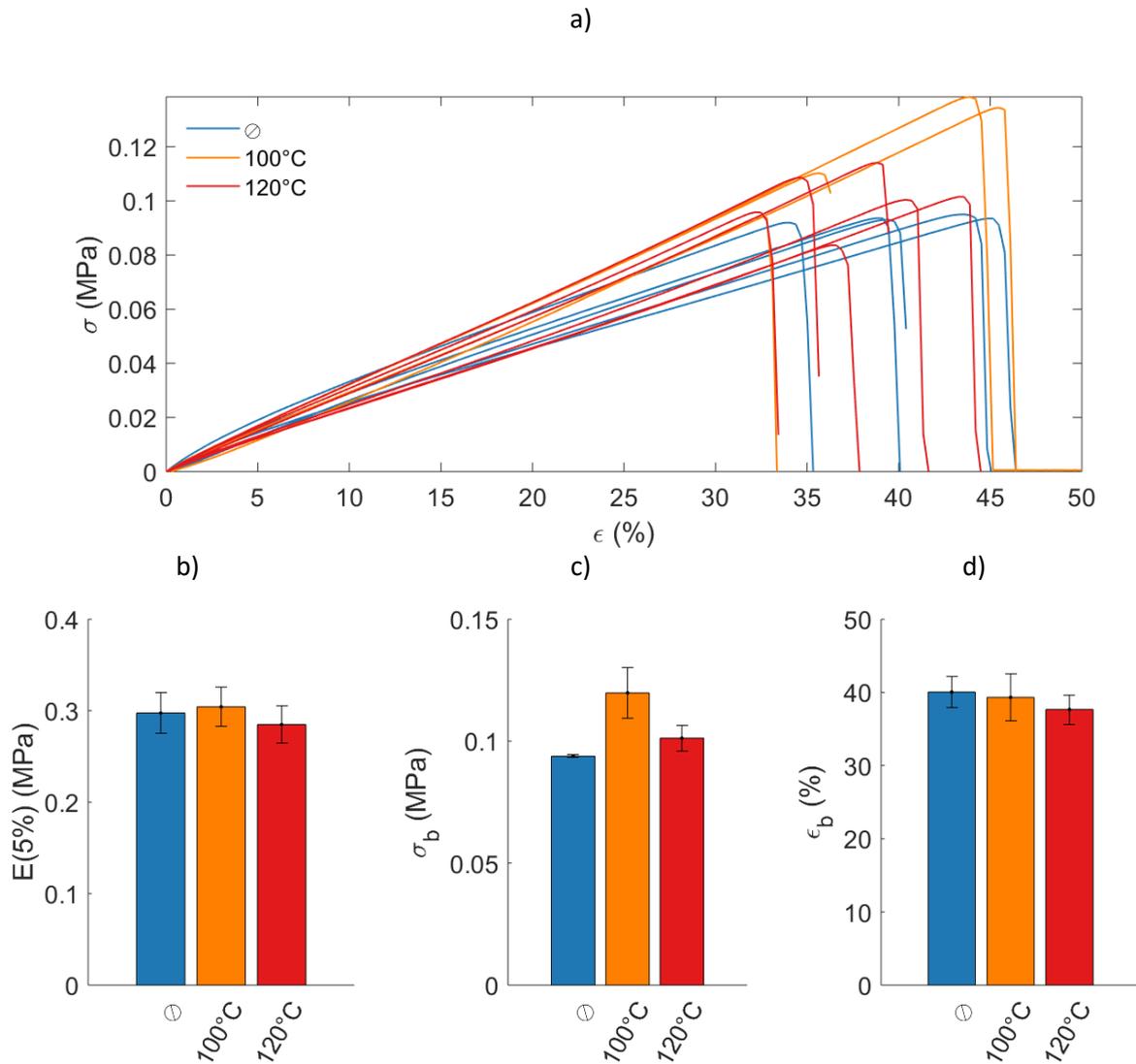


Figure 2 - 87 : Essais de traction uniaxiale réalisés à 1 mm/min sur des matériaux H5-PMAA-20 non traités et traités à 100°C ou à 120°C pendant 17 h a) courbes de contrainte-élongation, b) modules à 5 %, c) contraintes à rupture et d) déformations à rupture

La Figure 2 - 88 présente les courbes contrainte-élongation des matériaux hybrides avec une fonction  $\beta$ -cétoester traités thermiquement ou non. Les traitements thermiques ont un impact important sur les échantillons : le module à 5 % et la contrainte à rupture doublent après un traitement à 100°C et quintuplent presque après un traitement à 120°C. L'effet est moins marqué sur la déformation à rupture puisque la valeur est la même pour un traitement à 100°C et qu'elle n'augmente que de 27 % après un traitement à 120°C. Ceci peut être dû à la dégradation du matériau hybride dans la mesure où une coloration brune apparaît après le traitement. Il s'agit du matériau hybride le moins stable en température des trois synthétisés (voir paragraphe III. A. 2). De plus, comme pour les acides carboxyliques, la réaction entre un alcoxyde de titane et une  $\beta$ -cétoester est rapide et ce dès l'ambiante. Ainsi, on ne s'attend pas à favoriser la réaction. C'est donc bien la dégradation du matériau qui peut expliquer ces différences.

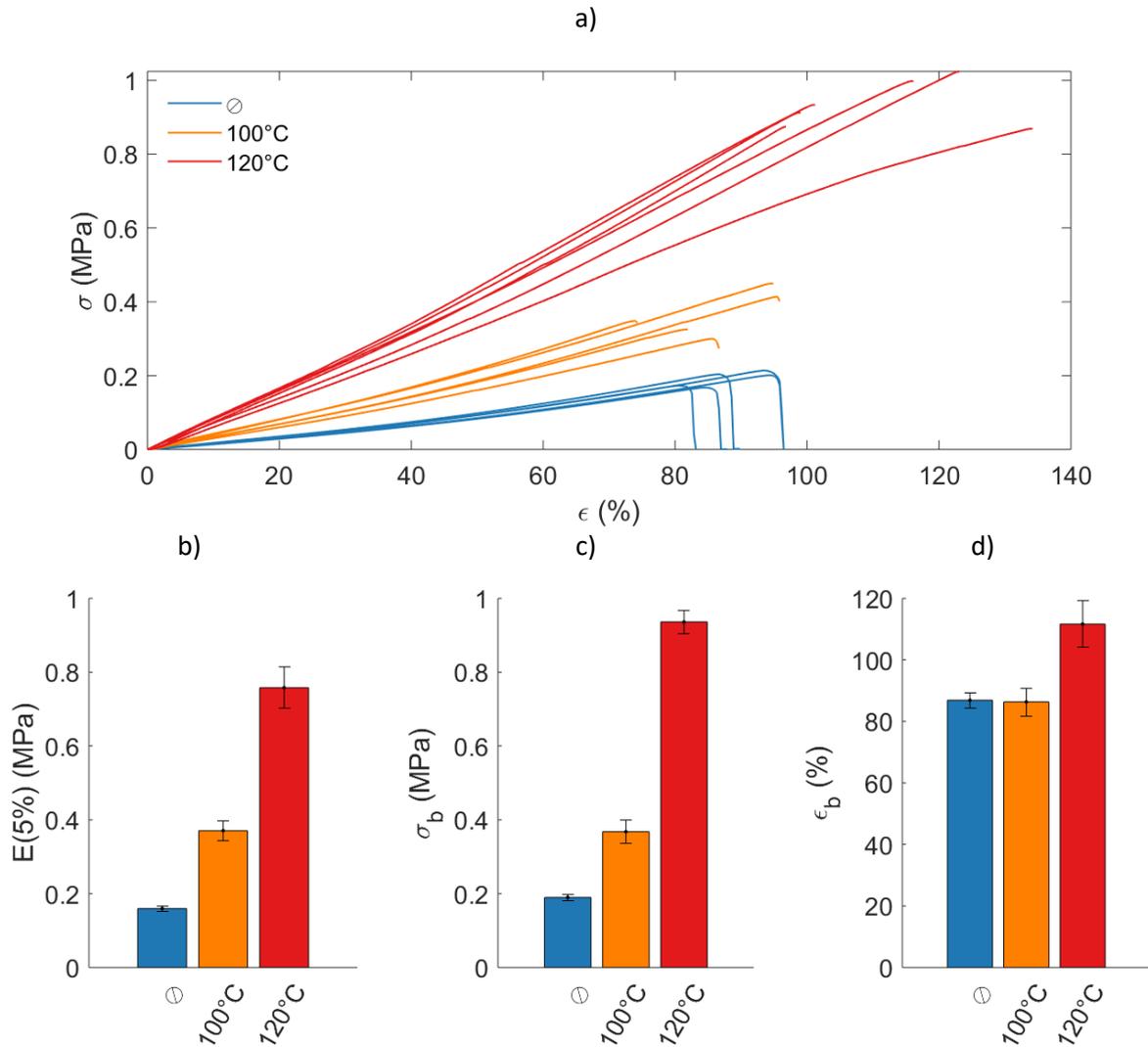


Figure 2 - 88 : Essais de traction uniaxiale réalisés à 1 mm/min sur des matériaux H5-PMEAA-20 non traités et traités à 100°C ou à 120°C pendant 17 h a) courbes de contrainte-élongation, b) modules à 5 %, c) contraintes à rupture et d) déformations à rupture

## Conclusion

Ce chapitre présente la synthèse ainsi que les caractérisations structurales et thermomécaniques de matériaux hybrides conçus pour avoir des propriétés de réticulation dynamique. La majorité de l'étude porte sur des matériaux hybrides qui sont constitués, d'une part, par des copolymères avec 20 % molaire d'unités monomères contenant des fonctions complexantes synthétisés par copolymérisation radicalaire conventionnelle. Trois copolymères différents ont été synthétisés avec différents groupements complexant : une imidazole, un acide carboxylique et un  $\beta$ -cétoester. Les analyses DSC montrent qu'il s'agit de copolymères statistiques avec des températures de transition vitreuse inférieures à l'ambiante. Il s'agit, de plus, de copolymères linéaires de faibles masses molaires sans enchevêtrements comme le suggèrent les analyses par chromatographie d'exclusion stérique et de rhéologie.

La seconde composante des matériaux hybrides est un oxo-oligomère de titane. Cette espèce commerciale est moins réactive que les alcoxydes de titane. De plus, du fait de l'oligomérisation, il agit comme point de réticulation multi-accroche. La fonction imidazole réagit par le doublet non liant de l'azote sur le titane par un mode de complexation, monodentate alors que les fonctions carboxylates et  $\beta$ -cétoesters sont des ligands bidentates. Les références bibliographiques suggèrent que le mode de complexation des groupements carboxylates est pontants et que les  $\beta$ -cétoester sont chélatants. La composante inorganique réagit avec les copolymères par un procédé de chimie douce à 60°C pour former les matériaux hybrides.

Les matériaux hybrides synthétisés ont bien été réticulés par les liaisons métal-ligands dans la mesure où des solides visco-élastiques sont obtenus alors que les copolymères organiques ont un comportement visqueux. De plus, ils ne sont plus solubles dans un bon solvant du copolymère mais gonflent. Les analyses thermomécaniques montrent la présence d'un plateau caoutchoutique en DMTA d'autant plus important que la quantité de titane introduite est grande, ce qui témoigne également de la réticulation *via* des liaisons métal-ligands.

Les températures de transition vitreuse des hybrides synthétisés sont proches de celles des copolymères pour les matériaux avec des fonctions imidazoles et des fonctions carboxyliques mais augmentent pour les matériaux avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters tout en restant bien inférieure à l'ambiante. Cela suggère qu'il existe une micro-ségrégation de phases pour les deux premiers cas entre des domaines riches en complexes de coordination et des domaines organiques, majoritaires, dont on mesure la température de transition vitreuse. Des analyses par microscopie électronique en transmission ou à force atomique permettront de confirmer ce phénomène de ségrégation. Pour les

matériaux avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters, les complexes de coordination sont davantage interpénétrés dans la matrice organique.

Des tests de traction à rupture ont également été réalisés. Les matériaux hybrides se comportent comme des élastomères, aussi bien en considérant les valeurs des modules d'Young et des contraintes à rupture extraits des analyses, qu'au regard des cycles de chargement-déchargement qui suivent un comportement d'élastomères chargés (effet Mullins). La quantité de polybutyltitanate et donc de complexes de coordination au sein des matériaux impacte significativement les réponses mécaniques en termes de rigidité et de contrainte à rupture. En effet, une augmentation très importante de la raideur avec le taux de titane est observée. Néanmoins, cette augmentation n'est probablement pas liée à un effet de charge mais au nombre accru de points de réticulation avec le taux d'ions métalliques dans le matériau.

Enfin, les matériaux ont été traités thermiquement pendant dix-sept heures à 100°C et à 120°C. Les analyses thermomécaniques montrent que ces post-traitements entraînent une densité de réticulation plus accrue dans le cas d'échantillons avec des fonctions imidazoles ou  $\beta$ -cétoesters, ce qui confère aux échantillons un caractère élastique plus marqué. Seul ce dernier effet a été observé pour des matériaux avec des fonctions carboxylates, dont le taux de réticulation ne semble pas évoluer avec la température de post-traitement.

## Références

1. Brandrup, J., Immergut, E. H. & Grulke. *Polymer Handbook, Fourth Edition. Fourth Edition* (1999).
2. Pal, S., Banoth, B., Rahithya, G., Dhawan, A. & De, P. Copolyperoxides of 2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate with methyl methacrylate and styrene; Synthesis, characterization, thermal analysis, and reactivity ratios. *Polymer* **53**, 2583–2590 (2012).
3. Zosel, A. & Ley, G. Influence of Cross-Linking on Structure, Mechanical Properties, and Strength of Latex Films. *Macromolecules* **26**, 2222–2227 (1993).
4. Livage, J., Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem.* **18**, 259–341 (1988).
5. Sanchez, C., Livage, J., Henry, M. & Babonneau, F. Chemical modification of alkoxide precursors. *J. Non. Cryst. Solids* **100**, 65–76 (1988).
6. Fornasieri, G. *et al.* Reactivity of titanium oxo ethoxo cluster [Ti<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OEt)<sub>32</sub>]. Versatile precursor of nanobuilding block-based hybrid materials. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4869–4878 (2005).
7. Le Calvé, S. (Thèse) Etude du cluster oxo-métallique Ti<sub>16</sub>O<sub>16</sub>(OEt)<sub>32</sub> par RMN : objet modèle pour la compréhension de la réactivité d'interface. (2004).
8. Schubert, U. Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing. *J. Mater. Chem.* **15**, 3701–3715 (2005).
9. Rozes, L. & Sanchez, C. Titanium oxo-clusters: Precursors for a Lego-like construction of nanostructured hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1006–1030 (2011).
10. Schubert, U. Polymers reinforced by covalently bonded inorganic clusters. *Chem. Mater.* **13**, 3487–3494 (2001).
11. Papiernik, R., Hubert-Pfalzgraf, L. G., Vaissermann, J. & Goncalves, M. C. H. B. Synthesis and characterization of new titanium hexanuclear oxo carboxylato alkoxides. Molecular structure of [Ti<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>6</sub> - (μ<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OPh)<sub>6</sub>(OEt)<sub>6</sub>]. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **6**, 2285–2287 (1998).
12. Boyle, T. J., Alam, T. M., Tafoya, C. J. & Scott, B. L. Formic Acid Modified Ti(OCHMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Syntheses, Characterization, and X-ray Structures of Ti<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-O)(μ-O)(OFc)<sub>2</sub>(μ-OR)<sub>4</sub>(OR)<sub>6</sub> and Ti<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>6</sub>(OFc)<sub>6</sub>(OR)<sub>6</sub>(OFc = O<sub>2</sub>CH; OR = OCHMe<sub>2</sub>). *Inorg. Chem.* **37**, 5588–5594 (1998).

13. Frot, T. *et al.* Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OOCR)<sub>16</sub>, a new family of titanium-oxo clusters: Potential NBUs for reticular chemistry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **36**, 5650–5659 (2010).
14. Frot, T., Marrot, J., Sanchez, C., Rozes, L. & Sassoie, C. [Ti<sub>8</sub>O<sub>10</sub>(OOCR)<sub>12</sub>] [R = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and CCl<sub>3</sub>] Carboxylate Titanium Oxo-Clusters: Potential SBUs for the synthesis of metal-organic frameworks. *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **639**, 2181–2185 (2013).
15. Mehrotra, R. C., Bohra, R. & Gaur, D. P. *Metal β-diketonates and allied derivatives*. (Academic Press, 1978).
16. Léaustic, A., Babonneau, F. & Livage, J. Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides Ti(OR)<sub>4</sub> (OR = OPri, OEt) Modified by Acetylacetonone. 1. Study of the Alkoxide Modification. *Chem. Mater.* **1**, 240–247 (1989).
17. Errington, R. J., Ridland, J., Clegg, W., Coxall, R. A. & Sherwood, J. M. β-diketonate derivatives of titanium alkoxides: X-ray crystal structures and solution dynamics of the binuclear complexes [Ti(OR)<sub>3</sub>(dik)]<sub>2</sub>. *Polyhedron* **17**, 659–674 (1998).
18. Hoebbel, D., Reinert, T. & Schmidt, H. On the Hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al-, Ti- and Zr-Alkoxide Complexes. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **10**, 115–126 (1997).
19. Ban, T., Ohya, Y. & Takahashi, Y. Reaction of Titanium Isopropoxide with Alkanolamines and Association of the Resultant Ti Species. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27**, 363–372 (2003).
20. Doeuff, S. (Thèse) Elaboration de TiO<sub>2</sub> par voie sol gel : précurseur au matériau. (1988).
21. Mullins, L. Effect of stretching on the properties of rubber. *J. Rubber Res.* **16**, 281–300 (1948).



**Chapitre 3 :**  
**Propriétés de thermoréparation de**  
**matériaux hybrides**



## Table des matières

Introduction.....	143
I. Approche qualitative de la dynamique au sein de matériaux hybrides.....	144
I. A. Protocole de réparation qualitatif.....	144
I. B. Influence de la structure sur la thermoréparation.....	145
I. C. Autres paramètres influençant la thermoréparation.....	149
II. Quantification des propriétés de thermoréparation .....	150
II. A. Démarche expérimentale.....	150
II. B. Influence des conditions de thermoréparation .....	153
II. B. 1. Influence du temps sur les propriétés de réparation.....	153
II. B. 2. Influence de la température sur les propriétés de réparation.....	159
II. B. 3. Influence de la pression sur les propriétés de réparation.....	164
II. B. 4. Influence du type d'endommagement sur les propriétés de réparation.....	166
II. B. 5. La réparation est-elle illimitée ? .....	169
II. C. Influence des paramètres structuraux sur la thermoréparation .....	174
II. C. 1. Influence du ligand sur les propriétés de réparation .....	174
II. C. 2. Influence du taux de copolymérisation sur les propriétés de réparation.....	179
II. C. 3. Influence du taux fonctions pendantes : titane sur les propriétés de réparation .....	181
II. C. 4. Influence du comonomère sur les propriétés de réparation .....	183
II. D. La thermoréparation : une propriété multifactorielle .....	186
III. Mise en évidence de la dynamique des points de réticulation.....	187
III. A. Bibliographie sur des systèmes thermoréparants.....	188
III. B. Expériences de fluage.....	190
III. C. Expériences de relaxation de contrainte.....	194
Conclusion .....	208
Références.....	210



## Introduction

Le chapitre précédent a permis de présenter la synthèse de nouveaux matériaux hybrides réticulés *via* des liaisons métal-ligands. La réticulation de copolymères vinyliques a clairement été démontrée par des mesures de gonflement et par la présence d'un plateau caoutchoutique en DMTA au-delà de la transition vitreuse. L'objectif de ce chapitre est de démontrer que l'échange de liaisons métal-ligands à l'interface hybride peut avoir lieu au sein de la matrice polymère afin d'atteindre des propriétés d'auto-réparation ou de réparation thermostimulée. Les trois copolymères qui se distinguent par la nature des groupements latéraux le long du squelette macromoléculaire, et donc par trois modes de coordination et trois forces de liaisons métal-ligands à l'interface hybride, sont étudiés : un copolymère avec un ligand imidazole monodentate, un copolymère avec un ligand carboxylate bidentate pontant et un copolymère avec un ligand bidentate chélatant  $\beta$ -cétoester. Les trois métallopolymeres se distinguent également par leur température de transition vitreuse et leur rigidité (module élastique et contrainte à rupture).

La première partie de ce chapitre se concentre sur une approche qualitative de la propriété dynamique au sein des matériaux hybrides afin de déterminer les paramètres clefs influençant les propriétés de thermoréparation. La deuxième partie consiste à quantifier ces propriétés de thermoréparation afin de déterminer l'efficacité de réparation des matériaux *via* des essais mécaniques. La troisième partie cherche, par des mesures de fluage et de relaxation de contrainte, à déterminer quantitativement les mécanismes impliqués dans le phénomène de réparation.

## I. Approche qualitative de la dynamique au sein de matériaux hybrides

Pour rappel, trois copolymères ont été synthétisés : un poly(1-vinylimidazole-co-acrylate de butyle), un poly(acide carboxylique-co-acrylate de butyle) et un poly(2-(méthacryloyloxy)éthyl acétoacétate-co-acrylate de butyle). Ils sont respectivement appelés PVIm-m, PMAA-m et PMEAA-m avec m le pourcentage molaire en unités monomères contenant la fonction pendante imidazole, acide carboxylique ou  $\beta$ -cétoester. Les copolymères hybrides réticulés ont été synthétisés par ajout d'un oxo-oligomère de titane, le polydibutyltitanate (PdBTi). Différents taux fonctions pendantes : titane ont été étudiés et les échantillons correspondants sont appelés par exemple Hx-PVIm-m avec x le nombre de fonctions pendantes pour 1 atome de titane.

L'objectif de cette partie est de montrer que la liaison métal-ligand permet non seulement de réticuler le copolymère, comme démontré dans le chapitre précédent, mais aussi d'apporter une nouvelle dynamique au réseau. En s'échangeant, il est attendu que la redistribution des liaisons métal-ligands conduise à la création d'un nouveau réseau, et mène donc à des propriétés de thermoréparation des polymères.

### I. A. Protocole de réparation qualitatif

Afin d'évaluer les propriétés de réparation des matériaux hybrides, ces derniers sont découpés en morceaux, puis placés dans un moule circulaire (diamètre 5 mm, hauteur 2 mm). Le moule est fermé par son contre moule, et est placé à l'étuve avec un poids de 1 kg (pression de 0,6 bar). Le principe du dispositif est schématisé sur la Figure 3 - 1 a).

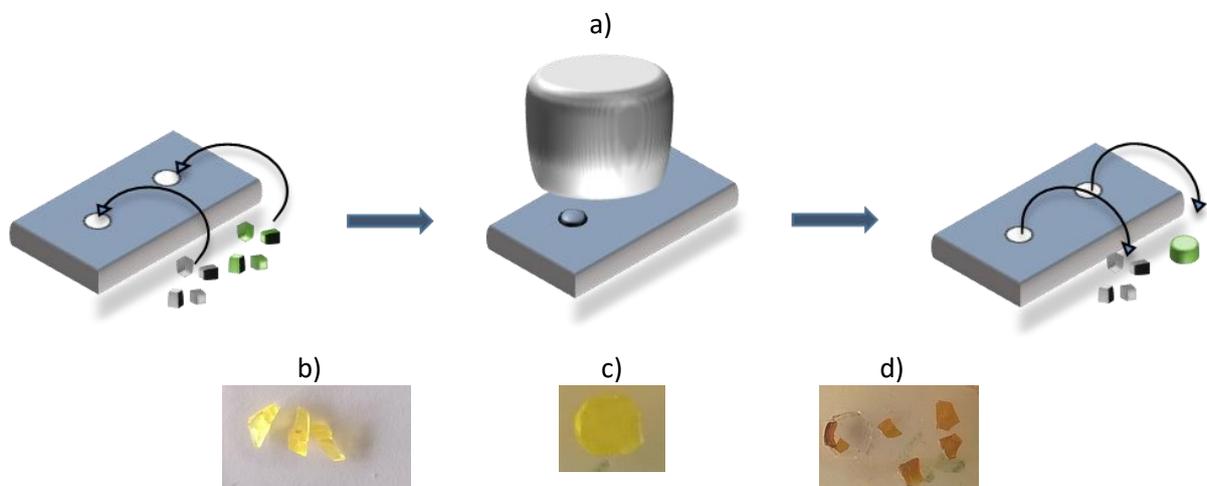


Figure 3 - 1 : a) Dispositif d'évaluation qualitative des propriétés de réparation des matériaux hybrides ; b) matériau hybride endommagé ( $\approx 2$  mm de long) ; c) pastille reformée après 18 h à l'ambiante (H3-PVIm-28,  $\varnothing$  5 mm) et d) matériau non réparé après 6 h à 150°C (H1-PVIm-28,  $\varnothing$  5 mm)

Ainsi, si un matériau ressort sous la forme d'une pastille d'aspect homogène (Figure 3 - 1 c), il est dit réparé. S'il ressort sous forme de morceaux (Figure 3 - 1 d), il n'a pas été réparé. Ce test a été effectué sur de nombreux échantillons afin de déterminer les paramètres clés de la thermoréparation, mais aussi pour choisir des compositions pertinentes en vue de quantifier ces propriétés.

### I. B. Influence de la structure sur la thermoréparation

Les tests ont été réalisés avec un incrément de 10°C jusqu'à 200°C. Un échantillon non réparé alors qu'il a été pressé 24 heures à 200°C avec une pression de 0,6 bar est considéré comme non-réparable.

La Figure 3 - 2 présente les températures minimales de réparation pour les trois copolymères étudiés avec 20 % de fonctions pendantes à différents taux d'hybridation (fonctions pendantes : titane). Il est ainsi clairement observé que la nature de la liaison métal-ligand influence les propriétés de réparation. Pour un taux ligand : titane de 2 : 1, le matériau hybride avec des fonctions imidazoles est réparé dès 25°C alors que l'hybride avec des fonctions carboxylates se répare au-delà de 120°C. Lorsque le matériau contient des fonctions  $\beta$ -cétoesters, il faut atteindre 200°C pour observer la réparation de l'échantillon. Il existe donc une graduation de la température minimale au-delà de laquelle le phénomène de réparation est observable qui est fonction de la nature des liaisons métal-ligands. La même observation peut être faite pour des taux ligands : titane de 5 : 1 et 10 : 1. Le chapitre précédent a néanmoins montré que les échantillons diffèrent également de par leurs propriétés mécaniques (en termes de température de transition vitreuse, de module élastique et de contrainte à rupture), ce qui doit également influencer les propriétés de réparation.

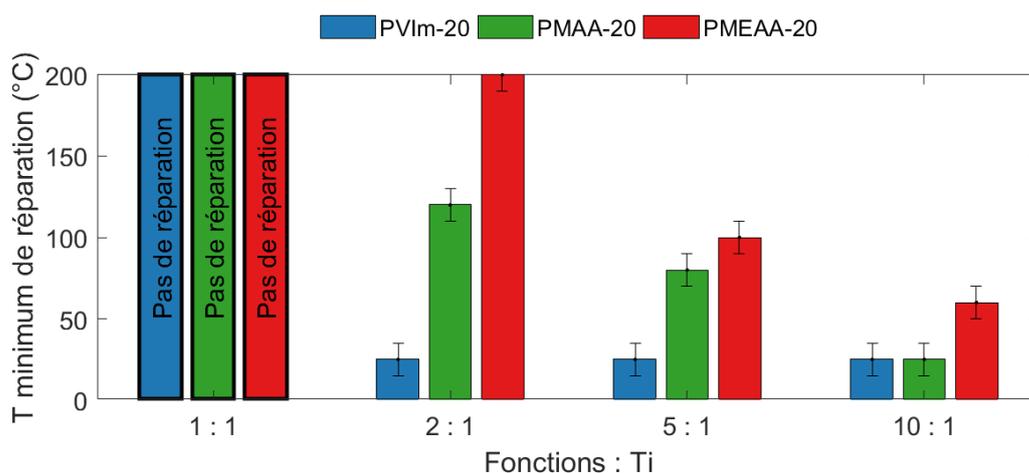


Figure 3 - 2 : Températures minimales de réparation de matériaux hybrides avec 20 % de fonctions pendantes imidazoles (PVIm-20), carboxylates (PMAA-20) ou  $\beta$ -cétoesters (PMEAA-20) et avec différents taux ligands : métal – tests réalisés 24 h avec une pression de 0,6 bar

La Figure 3 - 2 montre également que les copolymères hybrides, quelle que soit la nature des ligands organiques, ne présentent pas de propriétés de réparation pour un taux ligands : titane de 1 : 1, et ceci même pour un copolymère dont les forces de liaison à l'interface hybride sont faibles (imidazole-titane). Et ce, alors même que les matériaux hybrides avec ces liaisons faibles se réparent, à d'autres taux fonctions pendantes : titane, à température ambiante. Ceci laisse supposer que les matériaux ne peuvent avoir des propriétés de réparation que lorsqu'il y a des fonctions pendantes non liées aux cations métalliques. L'échange de liaisons métal-ligands aurait donc lieu *via* un mécanisme d'échange associatif.

Des tests de thermoformage ont été effectués pour vérifier cette hypothèse : si la réorganisation du réseau a lieu *via* un mécanisme dissociatif, une élévation en température entraîne une dé-réticulation du réseau, et donc une perte de l'intégrité physique de l'échantillon sans l'emploi d'un moule à cause de la chute importante de la viscosité. En revanche, si le mécanisme de la dynamique au niveau des points de réticulation est associatif, la remise en forme d'un échantillon par élévation de température ne nécessite pas de moule puisque dans ce cas, le nombre de points de réticulation reste constant, ce qui confère au matériau une stabilité dimensionnelle même au-dessus de la température d'échange de liaisons. Dans ce dernier cas, il ne doit pas y avoir de chute drastique de la viscosité. La Figure 3 - 3 présente un test de remise en forme des trois types d'échantillons : un barreau de taille d'environ 4,5 cm x 0,5 cm x 0,1 cm est découpé (Figure 3 - 3 a-1), b-1) et c-1). Il est ensuite placé sous contrainte (en torsion) pendant vingt-quatre heures à 60°C pour l'échantillon avec la force de liaison la plus faible (PVI<sub>m</sub>, Figure 3 - 3 a-2), à 110°C pour l'échantillon avec des fonctions carboxylates (Figure 3 - 3 b-2) et à 150°C pour l'échantillon avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters (Figure 3 - 3 c-2). Après avoir relâché les contraintes, les échantillons gardent la forme qui leur a été imposée, les arêtes des barreaux étant parfaitement nettes. Il n'y a pas de retour à la forme initiale ni après trois jours à l'ambiante (Figure 3 - 3 a-3), b-3) et c-3) et ni après dix jours (Figure 3 - 3 a-4), b-4) et c-4). Cette expérience montre donc que l'on peut imposer durablement une forme à ces matériaux hybrides, mais aussi qu'un moule n'est pas nécessaire pour les thermoformer. L'échange de liaisons métal-ligands suivrait donc bien un mécanisme d'échange de liaison associatif.

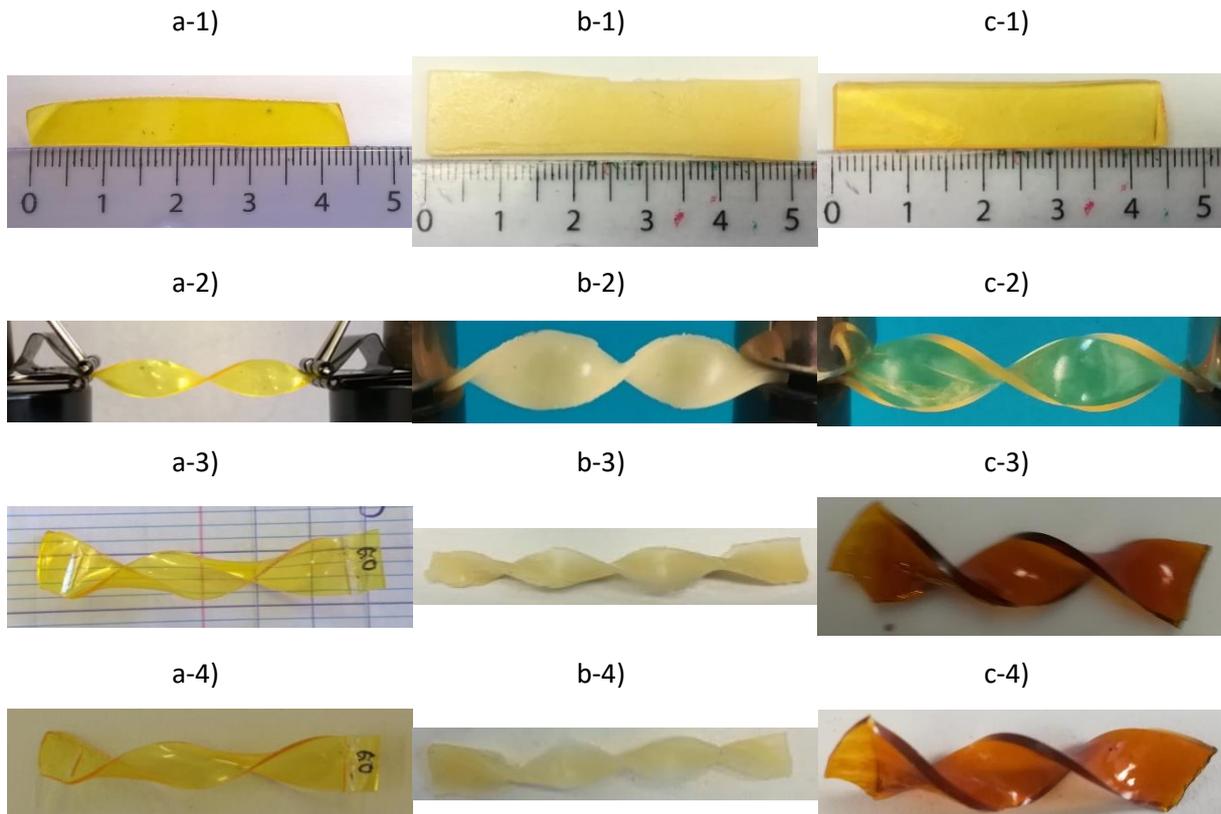


Figure 3 - 3 : 1) Barreau brut de synthèse, 2) Mise sous contrainte sans moule pendant 24 h à une température constante, 3) trois jours après relâchement de la contrainte et 4) dix jours après relâchement de la contrainte pour des matériaux a) H5-PVIm-20 ( $T = 60^{\circ}\text{C}$ ), b) H5-PMAA-20 ( $T = 110^{\circ}\text{C}$ ) et c) H5-PMEAA-20 ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ )

La Figure 3 - 4 présente les températures minimales auxquelles un copolymère hybride avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters est réparé après un « test de pastille » pendant vingt-quatre heures. Trois copolymères ont été étudiés. Ils diffèrent par le taux molaire en unités complexantes : 8 %, 28 % et 45 %. Pour un taux fonctions pendantes : titane de 2 : 1, la température de transition vitreuse diffère aussi :  $-41^{\circ}\text{C}$  pour le copolymère avec 8 % d'unités hybridables,  $-18^{\circ}\text{C}$  pour celui avec un taux de 28 % et  $1^{\circ}\text{C}$  pour un taux de 45 % (Tableau 3 - 1). La rigidité augmente également avec le taux de fonctions pendantes dans le copolymère. Le copolymère le moins riche en fonctions  $\beta$ -cétoesters se répare à  $60^{\circ}\text{C}$ , celui avec 28 % de fonctions pendantes se répare à  $200^{\circ}\text{C}$  et le plus riche ne se répare pas. Ainsi, la composition du copolymère influe grandement sur la température minimale à laquelle on peut observer une réparation. En effet, à un taux fonctions pendantes : titane équivalent, c'est-à-dire avec le même nombre de fonctions disponibles pour un échange, le nombre de points de réticulation augmente, le copolymère a une température de transition vitreuse plus élevée et une rigidité supérieure, il se répare plus difficilement. La même observation est faite pour un taux ligands : titane de 5 : 1 ou de 10 : 1. La composition du copolymère qui a une influence sur la dynamique des chaînes est donc également un paramètre clef de la réparation.

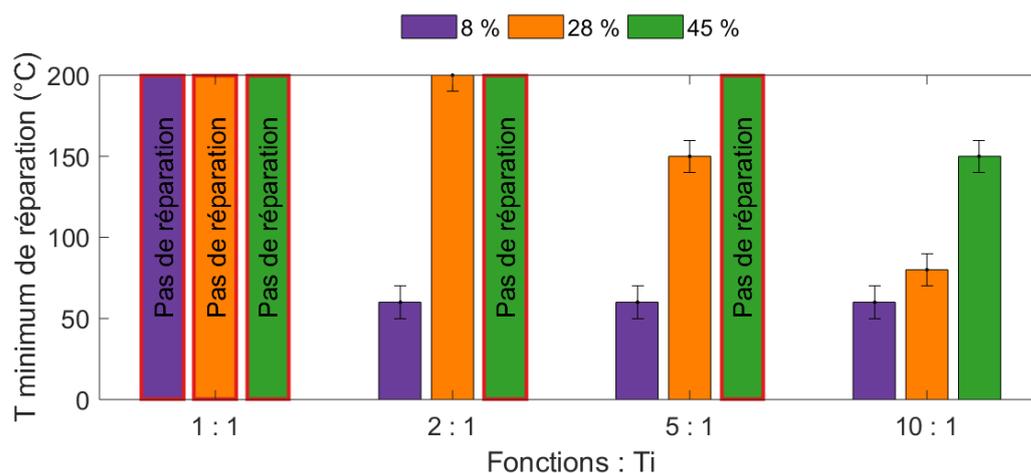


Figure 3 - 4 : Températures minimales de réparation de matériaux hybrides PMEAA-x à différents taux d'unités en MEAA et avec différents taux métal : ligand – tests réalisés 24 h avec une pression de 0,6 bar

Tableau 3 - 1 : Températures de transition vitreuse mesurées en DSC de copolymères Hx-PMEAA-20 avec différents taux d'unités MEAA et différents taux ligands : titane

	1 : 1	2 : 1	5 : 1	10 : 1	∅ titane
8 %	-42°C	-41°C	-41°C	-40°C	-49
28 %	-16°C	-18°C	-23°C	-23°C	-30
45 %	26°C	1°C	0°C	-5°C	-30

De plus, pour un copolymère avec 28 % de fonctions  $\beta$ -cétoesters, par exemple, le taux fonctions pendantes : titane influence également la température minimale à laquelle la propriété de réparation est observée. En effet, comme attendu pour un taux de 1 : 1, aucune réparation n'est observée. Pour des taux de 2 : 1, de 5 : 1 et de 10 : 1, la réparation a lieu respectivement à 200°C, 150°C et 80°C. Ainsi, plus le cation métallique est en défaut, *ie* plus il y a de ligands organiques non engagés et donc disponibles pour un échange, plus la réparation a lieu à une température faible. Le nombre de fonctions disponibles est donc un autre paramètre clef dans la réparation de ces matériaux hybrides. Cependant, comme il a été montré au chapitre précédent, le taux fonctions pendantes : titane influence également les propriétés mécaniques des matériaux et donc la mobilité des chaînes.

**Les tests de réparation qualitatifs ont ainsi permis de mettre en évidence trois différents paramètres structuraux qui influencent la propriété de thermoréparation :**

- la nature de la liaison métal-ligand des complexes de coordination à l'interface hybride et donc la capacité d'échange des fonctions pendantes aux points de réticulation ;
- le taux fonctions pendantes : titane et donc le nombre de ligands non engagés dans une liaison métal-ligand disponibles pour effectuer des échanges de ligands au niveau des points de réticulation ;

- la composition du copolymère, ie le nombre de fonctions pendantes dans une chaîne de copolymère et donc le nombre de points de réticulation.

Ces trois paramètres, et en particulier le dernier, influencent également les propriétés mécaniques des matériaux hybrides synthétisés. En marge du caractère dynamique des liaisons métal-ligand, la mobilité des segments de chaîne n'est donc pas sans conséquence sur les propriétés de thermoréparation des matériaux hybrides.

### I. C. Autres paramètres influençant la thermoréparation

L'échange de liaisons métal-ligands au sein d'un copolymère hybride est un phénomène dynamique thermostimulé. Les conditions de réparation, la température, le temps et la pression, influencent également la réparation des copolymères. La Figure 3 - 5 présente un suivi de la réparation d'un hybride avec des groupements imidazoles en fonction de la pression appliquée, du temps, et de la température. Ainsi, qualitativement, plus la pression appliquée à l'échantillon est importante, plus le matériau se répare rapidement (Figure 3 - 5 a) : à 60°C, la réparation a lieu en 90 minutes sous une pression appliquée de 0,12 bar et en 38 minutes à une pression de 0,7 bar. Cette observation est vraie quelle que soit la température employée (60°C, 100°C ou 150°C).

De plus, l'augmentation de la température diminue drastiquement le temps de réparation à pression constante (Figure 3 - 5 a) et b). Ceci s'observe quel que soit le taux fonctions pendantes : titane (Figure 3 - 5 b). En effet, pour un échantillon avec un taux fonctions pendantes : titane de 2 : 1, sous une pression appliquée à l'échantillon de 0,36 bar, l'échantillon se répare en vingt heures à 25°C alors qu'à 150°C, il se répare en une heure. La température permet donc de diminuer grandement les temps de réparation.

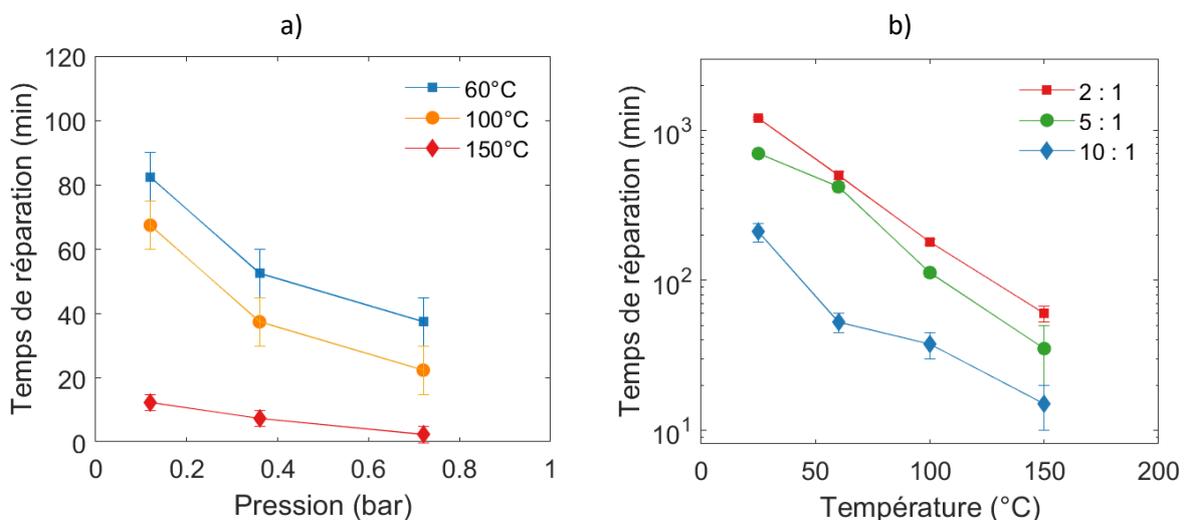


Figure 3 - 5 : Temps de réparation minimums a) d'un hybride H10-PVIm-27 en fonction de la pression à différentes températures et b) d'hybrides Hx-PVIm-27 en fonction de la température avec une pression de 0,36 bar

Ces derniers tests qualitatifs montrent que la thermoréparation a lieu sur des temps bien inférieurs à 24 heures sous une forte pression appliquée, ce qui justifie que les matériaux qui ne se sont pas réparés après un « test des pastilles » de 24 heures à 200°C à 0,6 bar aient été considérés comme non-réparables.

## II. Quantification des propriétés de thermoréparation

Les tests décrits précédemment sont qualitatifs et reposent sur l'appréciation de l'expérimentateur. Des tests quantitatifs ont donc été mis en place afin de déterminer les efficacités de thermoréparation des matériaux hybrides. Dans la mesure où des tests reproductibles en traction demandent beaucoup de matière, la quantification des phénomènes de thermoréparation se concentre principalement sur des matériaux hybrides avec 20 % de fonctions pendantes, des taux ligands : titane de 5 : 1 mais avec des différents ligands (imidazoles, carboxylates ou  $\beta$ -cétocesters : H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 ou H5-PMEAA-20). Sauf mention contraire, cette composition a été essentiellement étudiée.

### II. A. Démarche expérimentale

Afin de mieux contrôler la pression imposée au matériau endommagé, des échantillons de plus grande taille ont été mis en œuvre (dimensions typiques : 0,1 cm x 9 cm x 14 cm). Ils sont ensuite réparés à l'aide d'une presse chauffante à compression dont la pression est contrôlée à 10 bar près.

Deux types d'endommagements ont été envisagés : une fissure (Figure 3 - 6 a) et un endommagement plus agressif par lequel les échantillons sont découpés en morceaux de 0,5 cm de côtés environ, afin d'étudier également la capacité des matériaux à être recyclé (Figure 3 - 6 c). Les échantillons sont fissurés sur une moitié de la longueur de la plaque obtenue afin de pouvoir déterminer les propriétés mécaniques du même échantillon qui n'a pas été endommagé mais qui a été traité dans les mêmes conditions de temps, de température et de pression.

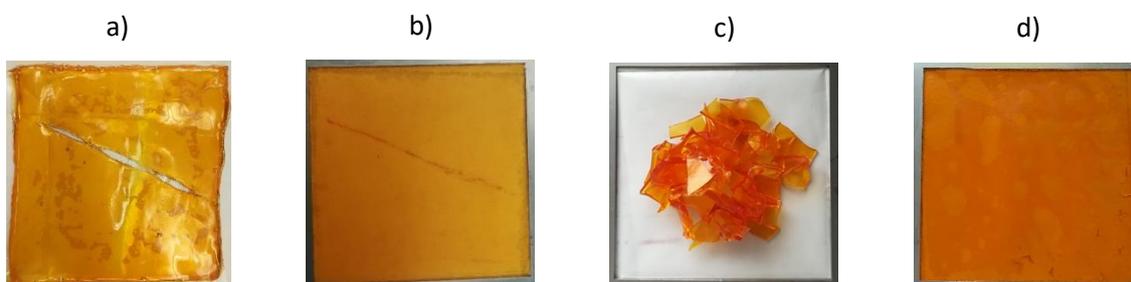


Figure 3 - 6 : a) Échantillon H5-PVIm-20 fissuré et b) même échantillon après avoir été pressé à 40°C, 90 min et à 150 bar ; c) échantillon H5-PMEAA-20 découpé et d) même échantillon après avoir été pressé à 150°C, 90 min et à 150 bar – plaques de dimensions 12 cm x 12 cm x 0,1 cm

La Figure 3 - 7 montre l'évolution des modules de stockage et du facteur de perte en DMTA d'un échantillon H5-PVIm-20 brut, et du même échantillon qui a été fissuré puis pressé à 40°C, pendant 90 minutes sous une pression de 150 bar. L'analyse des thermogrammes montre que les deux échantillons présentent une évolution du module élastique et du facteur de perte très proche sur toute la gamme de température étudiée (Tableau 3 - 2). L'analyse DMTA tend donc à montrer que l'échantillon montre des caractéristiques mécaniques identiques à faibles déformations avant et après endommagement/réparation.

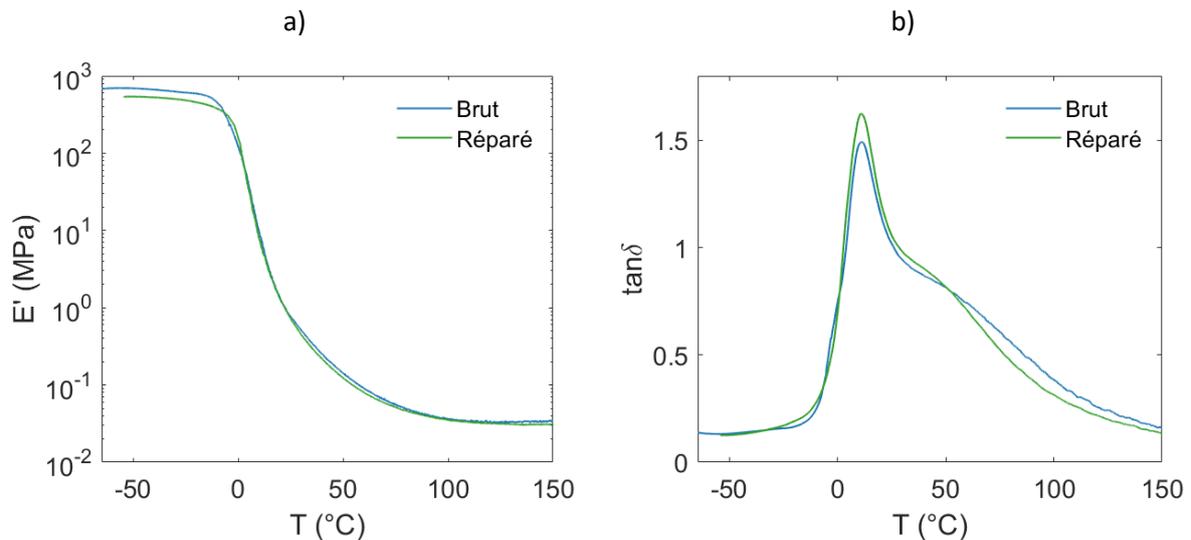


Figure 3 - 7 : a) Modules de stockage,  $E'$  et b) facteur de perte,  $\tan\delta$ , d'un échantillon H5-PVIm-20 pressé ou fissuré et réparé à 40°C, 90 min et 150 bar – mesures réalisées à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,1 %

Tableau 3 - 2 :  $T_\alpha$  et module de stockage à 25°C et 100°C issus de la Figure 3 - 7

	$T_\alpha$ (°C)	$E'(25^\circ\text{C})$ (MPa)	$E'(100^\circ\text{C})$ (MPa)
<b>Brut</b>	11,1	$7,7 \cdot 10^1$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
<b>Réparé</b>	10,9	$7,1 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^{-2}$

Les mêmes échantillons ont été testés en traction uniaxiale (Figure 3 - 8). Les courbes de contrainte-élongation montrent clairement que les éprouvettes qui ont subi un endommagement puis une réparation ont des propriétés en traction plus faibles que les éprouvettes non endommagées pressées et traitées thermiquement. Ainsi, la réparation n'est pas totale comme le suggère l'aspect des matériaux (Figure 3 - 6 b) et les mesures réalisées en DMTA (Figure 3 - 7). Les essais à rupture réalisés en traction semblent donc être plus pertinents afin d'évaluer les propriétés de thermoréparation.

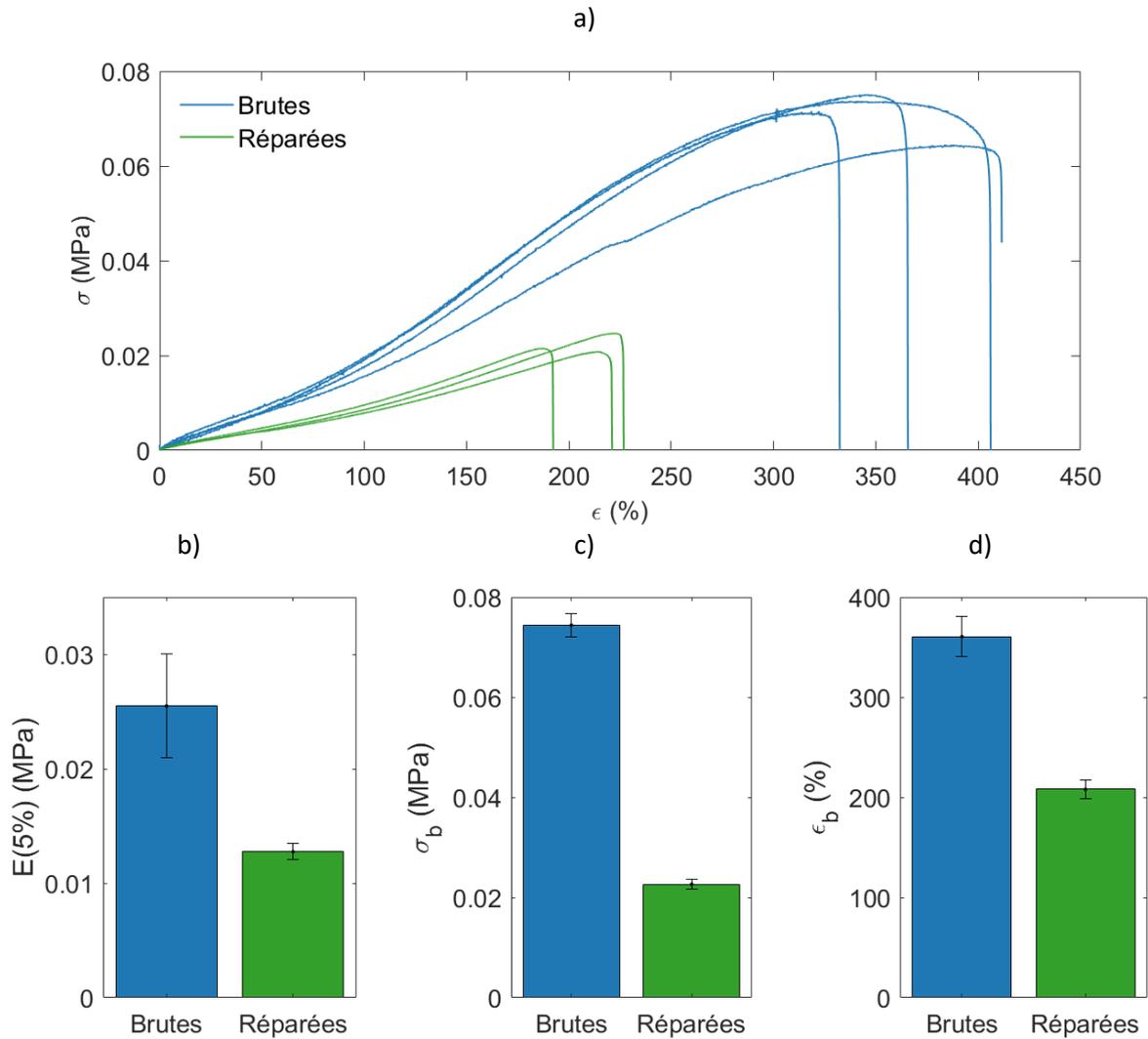


Figure 3 - 8 : Essais de traction uniaxiale réalisés à 1 mm/min sur des matériaux H5-PVIm-20 pressés ou fissurés puis réparés à 40°C, 90 min et à 150 bar a) courbes de contrainte-élongation, b) modules à 5 %, c) contraintes à rupture et d) déformations à rupture

Ainsi, pour quantifier la réparation des matériaux, on définit l'efficacité de réparation,  $\eta$ , comme le rapport de la grandeur mécanique (module, contrainte à rupture ou élongation à rupture) de l'échantillon réparé sur la grandeur mécanique de l'échantillon non endommagé :

$$\eta = \frac{E(\text{réparé})}{E(\text{brut})}$$

Si on définit les incertitudes de  $E(\text{réparé})$  et de  $E(\text{brut})$  par  $\Delta E(\text{réparé})$  et  $\Delta E(\text{brut})$ , l'incertitude sur l'efficacité de réparation,  $\Delta\eta$ , est estimée par calcul de la différentielle totale :

$$\Delta\eta = \eta \left( \frac{\Delta E(\text{réparé})}{E(\text{réparé})} + \frac{\Delta E(\text{brut})}{E(\text{brut})} \right)$$

Ainsi, pour l'exemple précédent, les efficacités de réparation des grandeurs de traction sont données dans le Tableau 3 - 3. Elles sont de l'ordre de 50 % alors que qualitativement le matériau semblait être réparé.

Tableau 3 - 3 : Efficacité de réparation du module à 5 %, de la contrainte à rupture et de la déformation à rupture d'un échantillon H5-PVIm-20 fissuré puis réparé à 40°C, 90 min et à 150 bar – données issues de la Figure 3 - 8

	<b>E(5 %)</b>	<b><math>\sigma_b</math> (MPa)</b>	<b><math>\epsilon_b</math> (%)</b>
<b><math>\eta</math> (%)</b>	50 ± 12	58 ± 6	30 ± 2

En outre, il est important de noter que les éprouvettes ne cassent pas systématiquement à l'endroit où la fissure a été faite : pour des éprouvettes dont l'efficacité de réparation est supérieure à 80 % (bonne réparation), la rupture a lieu sur une autre partie que la zone d'endommagement ; pour des éprouvettes dont l'efficacité de réparation est inférieure à 80 % (réparation partielle ou mauvaise réparation), la rupture a lieu sur la zone d'endommagement.

Cet exemple prouve que les tests qualitatifs ne suffisent pas à estimer une bonne réparation. Ainsi, pour un matériau avec des fonctions pendantes imidazoles (H5-PVIm-20), le « test des pastilles » montre qu'il peut être réparé dès l'ambiante pendant 24 heures et à 0,6 bar alors que l'efficacité de réparation en traction du même matériau réparé à 40°C pendant 90 minutes et à 150 bar n'est que de 50 %. Il peut y avoir un effet de confinement sur le test des pastilles qui explique cette différence entre l'évaluation qualitative et l'évaluation quantitative sur une plus grande échelle.

De plus, pour s'affranchir d'un gain de rigidité dû à un traitement thermique (chapitre 2, partie III.D.), le calcul de l'efficacité de réparation est toujours réalisé entre un échantillon fissuré-réparé à la presse chauffante et le même échantillon sorti de synthèse ayant été pressé avec les mêmes paramètres de température, de durée et de pression.

L'objectif de la partie suivante est de mesurer l'influence des paramètres de thermoréparation pour les trois matériaux étudiés. Après quelques tests quantitatifs, la réparation d'un matériau hybride H5-PVIm-20 semble efficace à 80°C, à 150 bar pendant 270 minutes ; celle d'un hybride H5-PMAA-20 à 110°C, à 150 bar et pendant 270 minutes ; et celle d'un hybride H5-PMAA-20 à 150°C, à 150 bar et pendant 270 minutes. Il s'agit des paramètres standards choisis pour cette étude.

## II. B. Influence des conditions de thermoréparation

### II. B. 1. Influence du temps sur les propriétés de réparation

Le premier paramètre testé est le temps : tous les échantillons sont pressés à 150 bar pendant 90 minutes, 180 minutes ou 270 minutes respectivement à 80°C pour un ligand imidazole, 110°C pour un ligand carboxylate et 150°C pour un ligand  $\beta$ -cétoester. La température utilisée pour ces essais dépend du ligand employé dans la mesure où les matériaux avec des ligands bidentates ne se réparent pas bien à 80°C comme le montre la partie II.B.2.

- **Ligand imidazole (échantillon H5-PVIm-20) :**

Les courbes de contrainte-élongation de matériaux avec des ligands imidazoles non endommagés-pressés (B) et fissurés-pressés (R), ainsi que les grandeurs mécaniques étudiées (module élastique à 5 %, contrainte à rupture et élongation à rupture) sont présentées sur la Figure 3 - 9 et sur la Figure 3 - 10. Les données correspondantes sont reportées en annexe IV. Concernant les éprouvettes brutes pressées, le module élastique à 5 % augmente légèrement avec le temps passé sous presse. En revanche, l'élongation à rupture est proche quel que soit le temps de presse utilisé. La contrainte à rupture est significativement plus grande pour des échantillons ayant été pressés 270 minutes ( $\approx 0,2$  MPa) que pour des éprouvettes ayant été pressées 90 ou 180 minutes ( $\approx 0,07$  MPa).

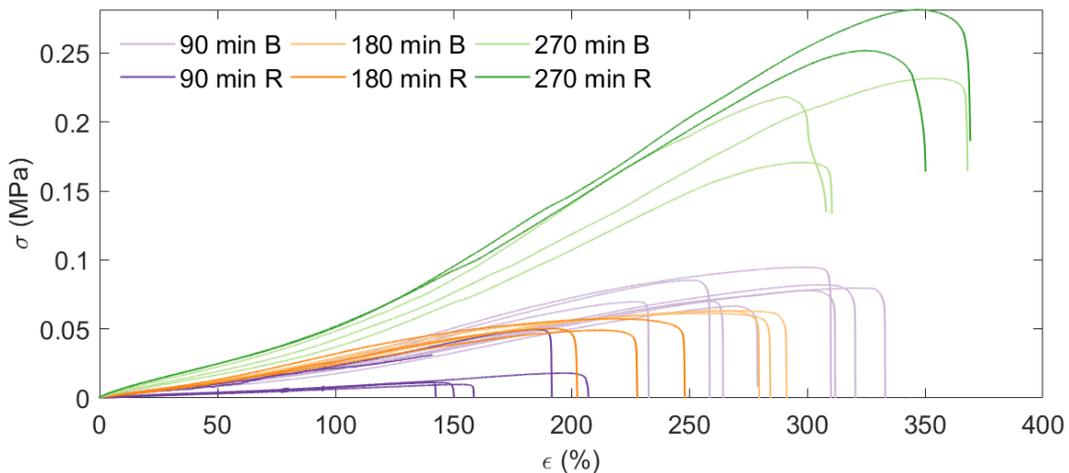


Figure 3 - 9 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 90 min, 180 min ou 270 min – à 150 bar

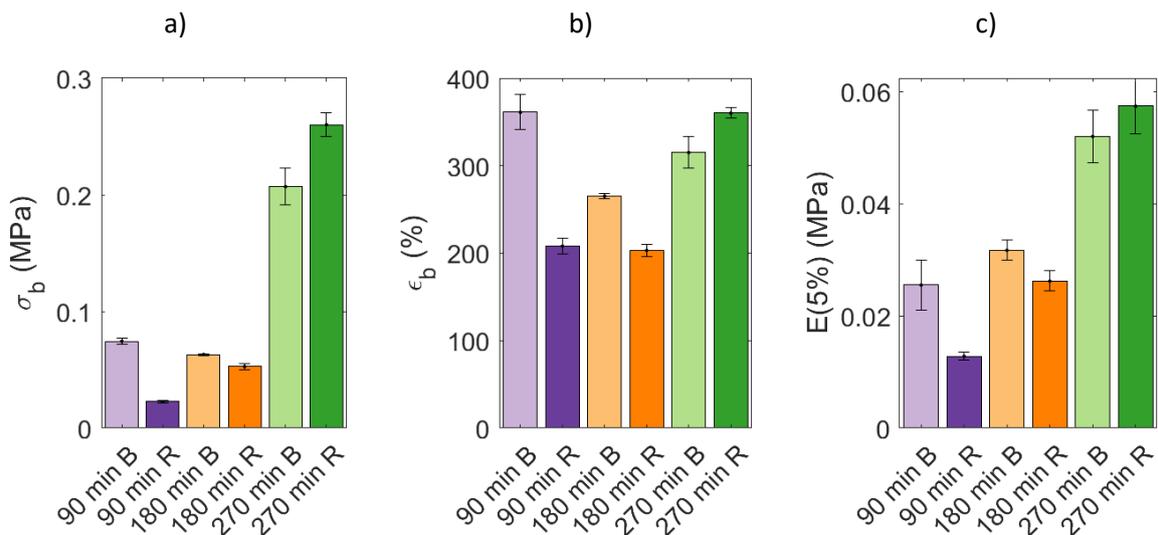


Figure 3 - 10 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 90 min, 180 min ou 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation correspondant à ces essais sont représentées sur la Figure 3 - 11. Pour la contrainte à rupture, par exemple, l'efficacité de réparation passe de 30 % après 90 minutes à 110 % après 270 minutes de presse. La valeur moyenne de l'efficacité de réparation dépasse les 100 % pour des échantillons fissurés-réparés pendant 270 minutes. Il se peut qu'il y ait eu une réorganisation ou une augmentation du taux de réticulation par une augmentation du nombre de liaisons métal-ligands au sein du matériau, entraînant une plus grande rigidité, mais également une plus grande stabilité à l'étirement. Ainsi, quelle que soit la grandeur mécanique regardée, l'efficacité de réparation augmente fortement entre des matériaux pressés 90 minutes et ceux pressés 180 minutes pour atteindre environ 80 %. L'efficacité de réparation dépasse alors 100 % quand les échantillons sont pressés 90 minutes supplémentaires.

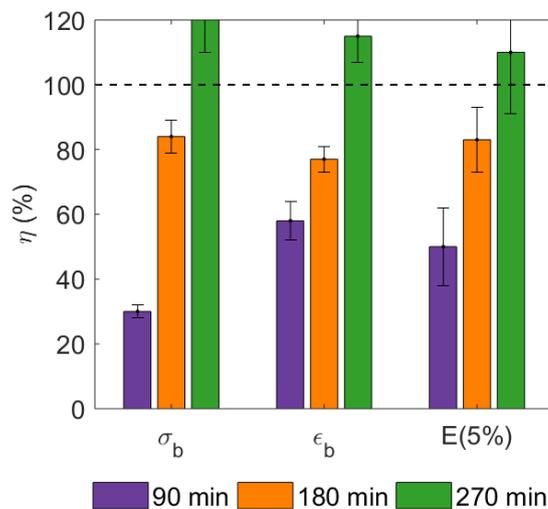


Figure 3 - 11 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PVIm-20 fissurés-réparés à 80°C – pendant 90 min, 180 min et 270 min – 150 bar

- **Ligand carboxylate (échantillon H5-PMAA-20) :**

Les échantillons avec des ligands carboxylates ont également été réparés avec une pression de 150 bar, pendant 90, 180 ou 270 minutes mais à 110°C, dans la mesure où les échantillons ne sont pas parfaitement réparés à 80°C comme le montre la partie II.B.2. Les courbes de contrainte-élongation des matériaux, ainsi que les contraintes et élongations à rupture et les modules élastiques à 5 %, sont présentés sur la Figure 3 - 12 et sur la Figure 3 - 13.

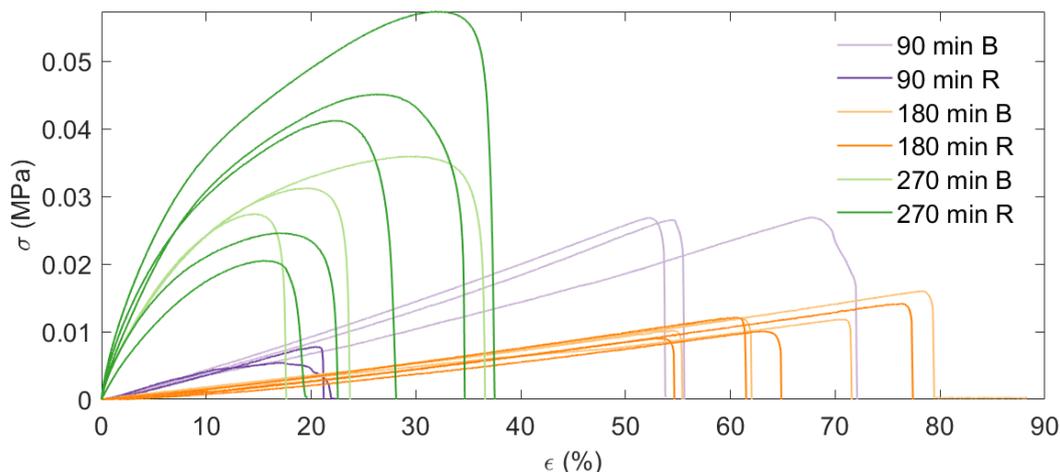


Figure 3 - 12 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PMAA-20 brutes pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 110°C – pendant 90 min, 180 min ou 270 min – à 150 bar

Pour les éprouvettes brutes, les grandeurs mécaniques n'augmentent pas linéairement avec le temps de presse : les échantillons pressés 90 minutes sont plus rigides que les échantillons pressés 180 minutes. Le module élastique à 5 % est 5 fois supérieur et la contrainte à rupture 4 fois plus importante pour des elongations à ruptures proches. En revanche, les échantillons ayant été pressés 270 minutes ont un module élastique à 5 % bien plus élevé pour une déformation à rupture plus faible. Il existe une disparité importante en termes de grandeurs mécaniques en traction entre les échantillons synthétisés, c'est pourquoi les efficacités de réparation sont calculées avec le même matériau qui n'a pas été endommagé.

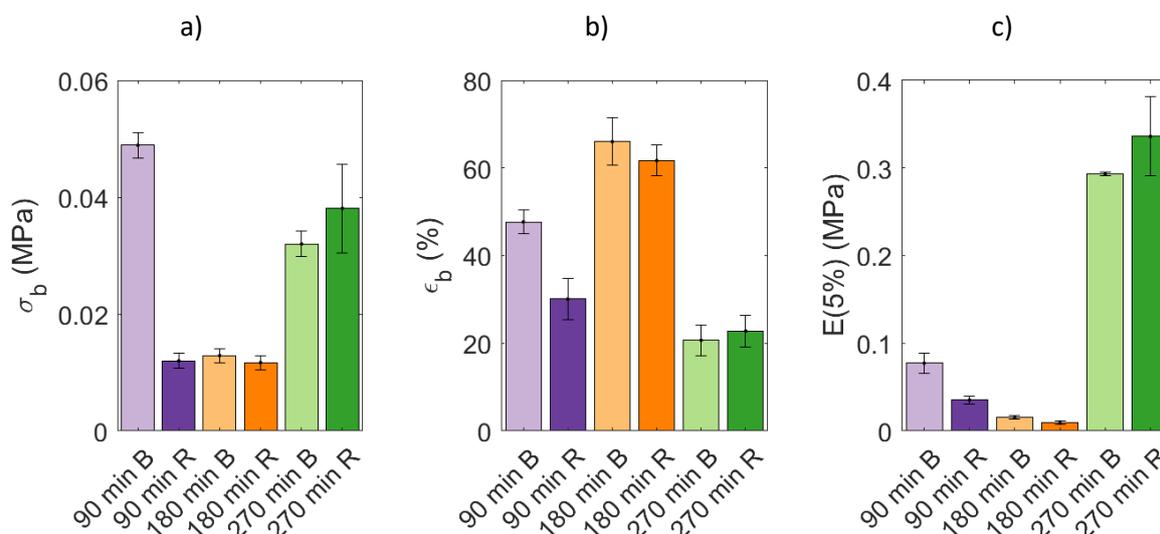


Figure 3 - 13 : a) Contraintes à rupture, b) elongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PMAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 110°C – pendant 90 min, 180 min ou 270 min – à 150 bar

Concernant l'efficacité de réparation (Figure 3 - 14), comme pour le ligand imidazole, elle augmente significativement entre les échantillons pressés 90 minutes et les échantillons pressés

180 minutes puis atteint 100 % au bout de 270 minutes. La différence entre les matériaux pressés 180 minutes et ceux pressés 270 minutes n'est marquée que pour le module à 5 % puisque l'efficacité de réparation passe de 60 % à 115 % alors que les efficacités de réparation concernant les grandeurs à rupture sont comparables.

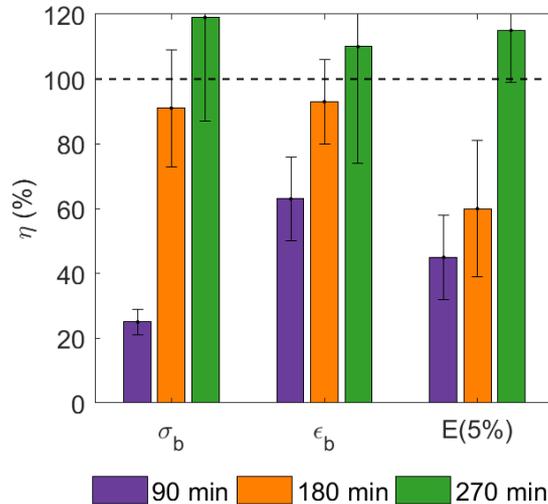


Figure 3 - 14 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PMAA-20 fissurés-réparés à 110°C – pendant 90 min, 180 min et 270 min – 150 bar

- **Ligand  $\beta$ -cétoester (échantillon H5-PMEEA-20) :**

Les matériaux avec des ligands  $\beta$ -cétoesters ont également été réparés avec une pression de 150 bar, pendant 90, 180 ou 270 minutes mais à 150°C dans la mesure où ces échantillons ne se réparent pas complètement aux températures utilisées pour les deux autres matériaux. Les courbes de contrainte-élongation ainsi que la valeur des grandeurs mécaniques étudiées sont présentées sur la Figure 3 - 15 et sur la Figure 3 - 16.

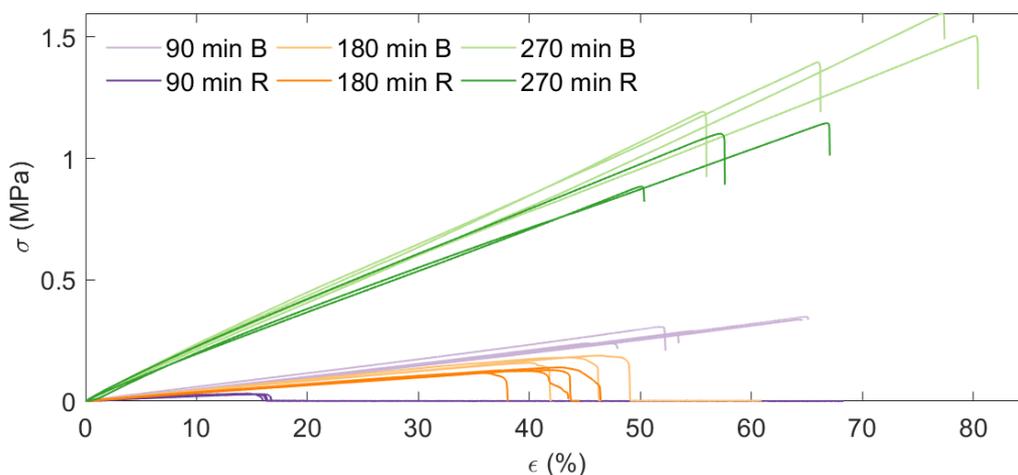


Figure 3 - 15 : a) Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PMEEA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 150°C – pendant 90 min, 180 min ou 270 min – à 150 bar

Les éprouvettes brutes ayant été pressées 90 et 180 minutes ont des modules élastiques à 5 % comparables ( $\approx 0,45$  MPa). Les éprouvettes ayant été pressées 90 minutes ont une contrainte à rupture et une élongation à rupture légèrement plus importantes. En revanche, le matériau ayant été pressé 270 minutes a un module élastique 5 fois plus important ( $\approx 2,2$  MPa), une contrainte à rupture de presque une décade plus grande, et une élongation à rupture légèrement plus élevée.

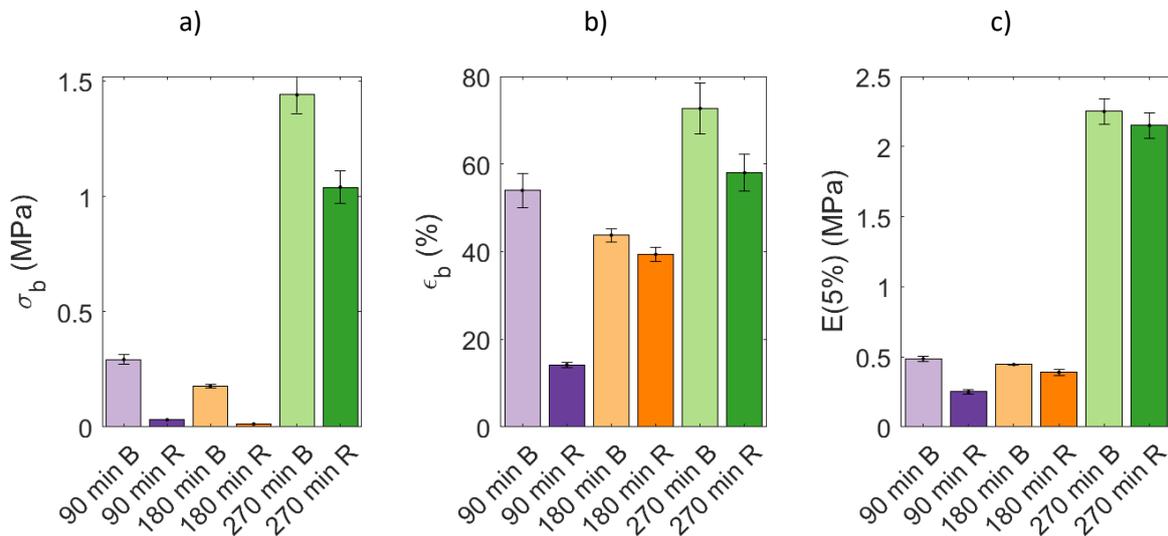


Figure 3 - 16 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PMEEA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 150°C – pendant 90 min, 180 min ou 270 min – à 150 bar

Concernant les efficacités de réparation (Figure 3 - 17), il existe, comme pour les deux autres ligands, une nette augmentation entre les échantillons ayant été pressés 90 minutes et ceux ayant été pressés 180 minutes mais il n'y a pas, dans ce cas, d'augmentation de l'efficacité de réparation si les matériaux sont pressés 90 minutes supplémentaires. Pour des échantillons ayant été pressés 270 minutes, même si l'efficacité de réparation du module à 5 % est de presque 100 %, la contrainte à rupture et la déformation à rupture ont des efficacités de réparation de l'ordre de 80 % ce qui pourrait être dû à la présence de micro-défauts résiduels induits par l'endommagement. Aussi, avec ce type de matériau, une efficacité de réparation de 100 % n'est pas atteinte même avec des conditions de réparation importantes (150°C – 4h30 – 150 bar).

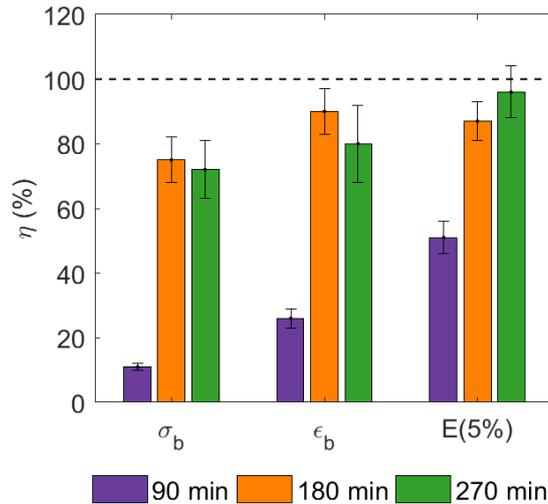


Figure 3 - 17 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PMEAA-20 fissurés-réparés à 150°C – pendant 90 min, 180 min et 270 min – 150 bar

Dans un premier temps, nous pouvons observer que le temps de traitement sous presse a un fort impact sur les propriétés mécaniques des matériaux en traction pour les échantillons avec des ligands imidazoles et des ligands  $\beta$ -cétoesters. En particulier, le module élastique à 5 % augmente significativement entre un échantillon ayant été pressé 90 minutes et un échantillon ayant été pressé 270 minutes. Le traitement thermique subi par les échantillons n'est donc pas sans effet sur la réorganisation du matériau et en particulier sur l'augmentation du nombre de points de réticulation. Cependant, pour un même ligand, on observe effectivement que ce n'est pas le matériau avec le plus faible module et donc la plus grande mobilité de chaîne qui se répare le mieux. L'échantillon auquel on a donné le plus de temps pour échanger des liaisons métal-ligands est celui qui se répare le mieux et ce, quelle que soit la nature de la liaison métal-ligand.

### II. B. 2. Influence de la température sur les propriétés de réparation

La température a également une influence sur les propriétés de réparation : les tests qualitatifs ont montré que le processus de réparation est plus rapide avec l'augmentation de la température. Nous avons donc fissuré puis pressé plusieurs échantillons pendant 270 minutes, à 150 bar et à différentes températures pour lesquelles nous sommes assurés *via* des tests qualitatifs que la redistribution de ligands est possible.

#### - Ligand imidazole (échantillon H5-PVIm-20) :

Pour des ligands imidazoles, les éprouvettes ont été pressées ou fissurées-réparées à 40°C, 60°C et 80°C. Les courbes de contrainte-élongation ainsi que la valeur des grandeurs mécaniques correspondantes sont reportées sur la Figure 3 - 18 et sur la Figure 3 - 19.

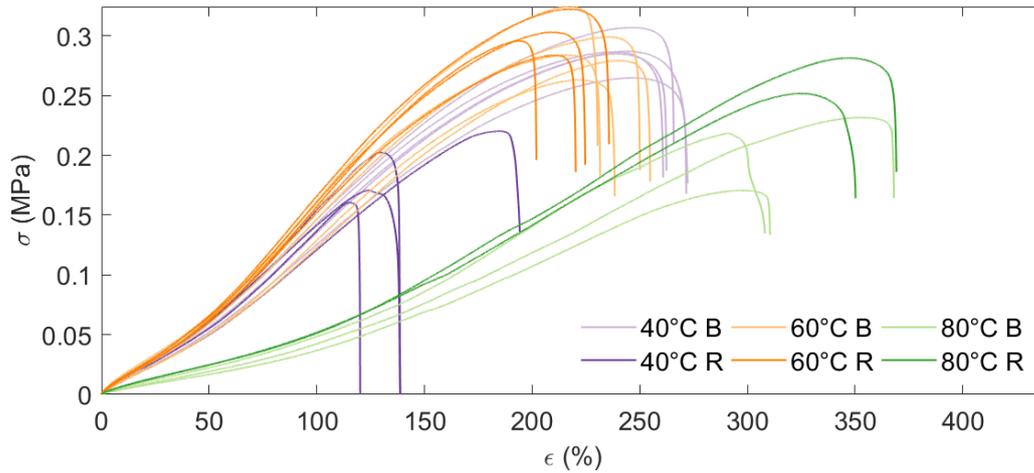


Figure 3 - 18 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 40°C, 60°C et 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Concernant les éprouvettes brutes, les échantillons ayant été pressés à 40°C et à 60°C ont des grandeurs mécaniques semblables alors que l'échantillon ayant été pressés à 80°C a un module élastique à 5 % deux fois moins important (0,05 MPa).

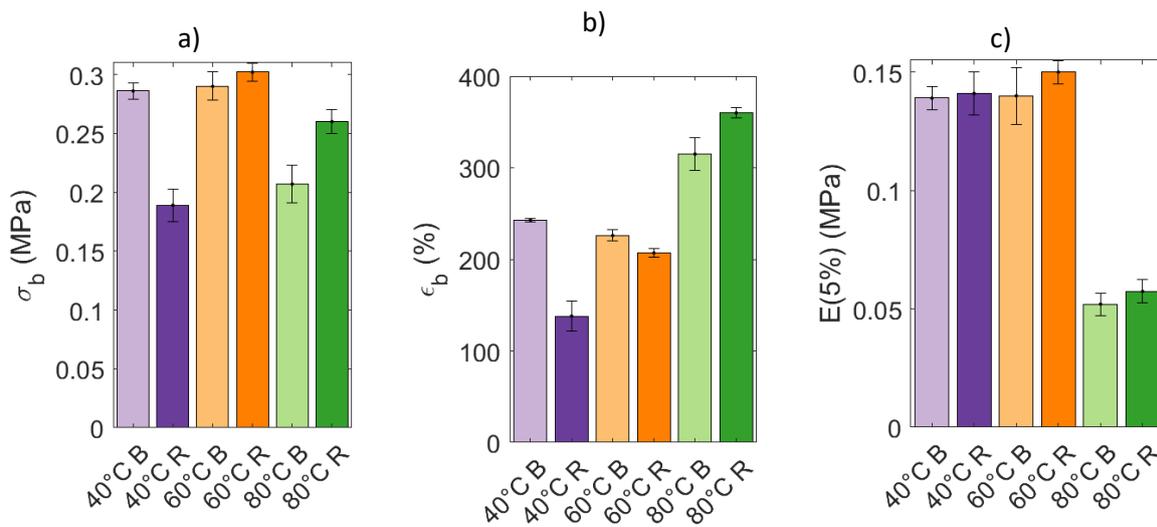


Figure 3 - 19 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 40°C, 60°C et 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

La Figure 3 - 20 présente les efficacités de réparation correspondant à ces essais. Que ce soit à 40°C, à 60°C ou à 80°C, le module à 5 % est identique avant ou après réparation (efficacité de 100 %). En revanche, les propriétés à rupture sont recouvrées ( $\eta > 80\%$ ) après un passage à la presse à une température supérieure à 60°C alors que l'efficacité de réparation est de l'ordre de 60 % après un passage à la presse à 40°C, et ce même si les échantillons semblent tous réparés (aucun défaut n'est observable à l'œil). La température a donc une grande influence sur les propriétés de réparation d'un matériau hybride avec des fonctions imidazoles.

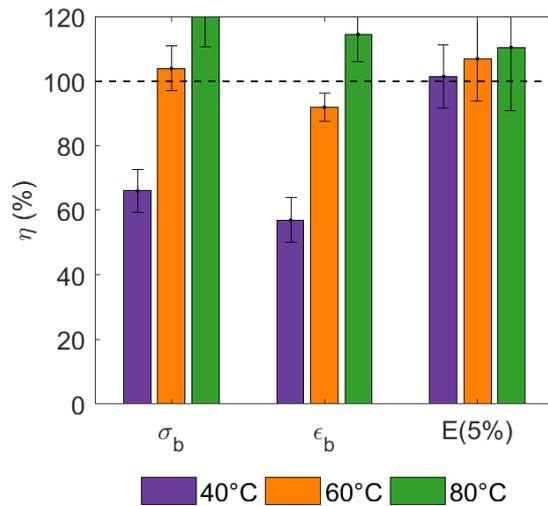


Figure 3 - 20 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PVIm-20 fissurés-réparés à 40°C, 60°C et 80°C – 270 min – 150 bar

- **Ligand carboxylate (échantillon H5-PMAA-20) :**

Pour un matériau hybride avec des fonctions carboxylates, les propriétés de réparation ont été testées avec les mêmes paramètres de temps et de pression (270 min – 150 bar) et deux températures : 80°C et 110°C (Figure 3 - 21 et Figure 3 - 22). Les échantillons non endommagés qui ont été pressés à 110°C ont un module élastique deux fois supérieur à ceux ayant été pressés à 80°C. En revanche, la contrainte et l'élongation à rupture sont plus élevées pour les éprouvettes ayant été pressés à 80°C. La température serait probablement le paramètre qui influence le plus la possibilité d'augmenter le nombre de points de réticulation par la formation de nouveaux complexes de coordination.

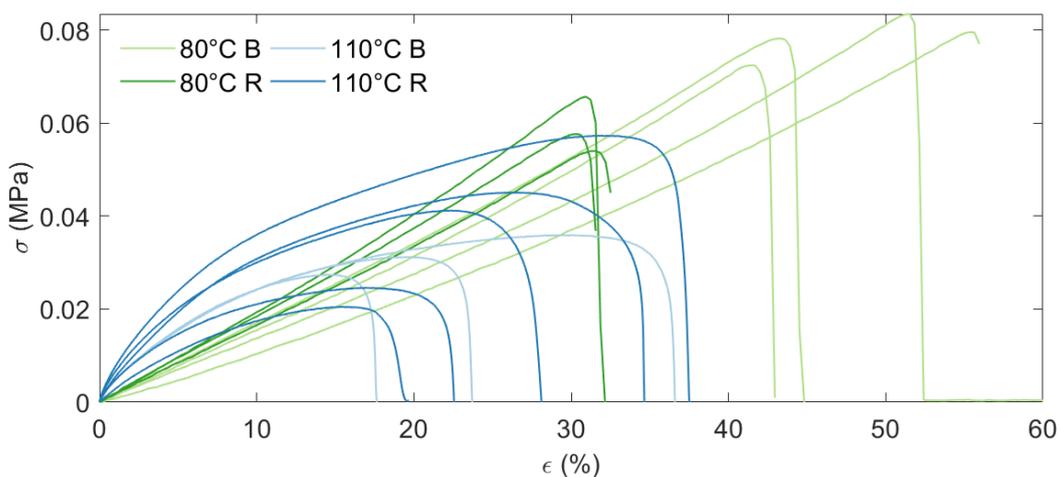


Figure 3 - 21 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PMAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C et à 110°C – pendant 270 min – à 150 bar

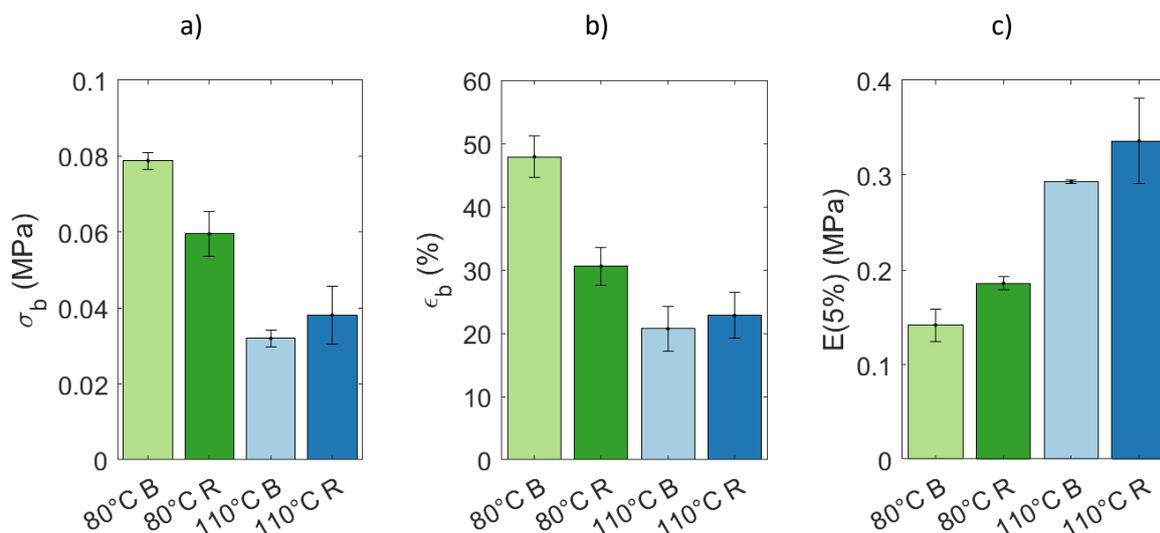


Figure 3 - 22 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PMAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C et à 110°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation correspondantes sont présentées sur la Figure 3 - 23. Comme pour le matériau hybride avec des fonctions imidazoles, la température de réparation a peu d'influence sur le module à 5 % qui est recouvert dès un traitement à 80°C. Les propriétés à rupture sont fortement influencées par la température avec une efficacité de réparation de l'ordre de 70 % après une réparation à 80°C et une efficacité supérieure à 100 % pour une réparation à 110°C.

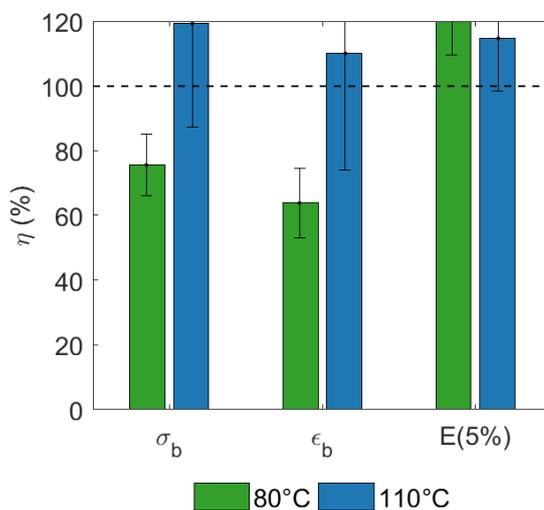


Figure 3 - 23 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PMAA-20 fissurés-réparés à 80°C et 110°C – 270 min – 150 bar

- **Ligand β-cétoester (échantillon H5-PMEAA-20) :**

Pour des matériaux hybrides avec des fonctions β-cétoesters, les propriétés de réparation ont également été testées à temps et pression constants (270 min - 150 bar) mais à différentes températures : 80°C, 110°C et 150°C (Figure 3 - 24 et Figure 3 - 25). Les propriétés mécaniques des matériaux bruts ayant été pressés à 80°C et à 110°C sont très proches : le module élastique à 5 % est de l'ordre de 0,3 MPa, la contrainte à rupture de 0,4 MPa et l'élongation à rupture de l'ordre de 100 %.

En revanche, pour l'échantillon ayant été pressé à 150°C, le module élastique à 5 % et la contrainte à rupture sont 10 fois supérieurs même si l'élongation à rupture est semblable. La température permet donc bien d'augmenter le nombre de complexes au sein du matériau et donc le nombre de points de réticulation.

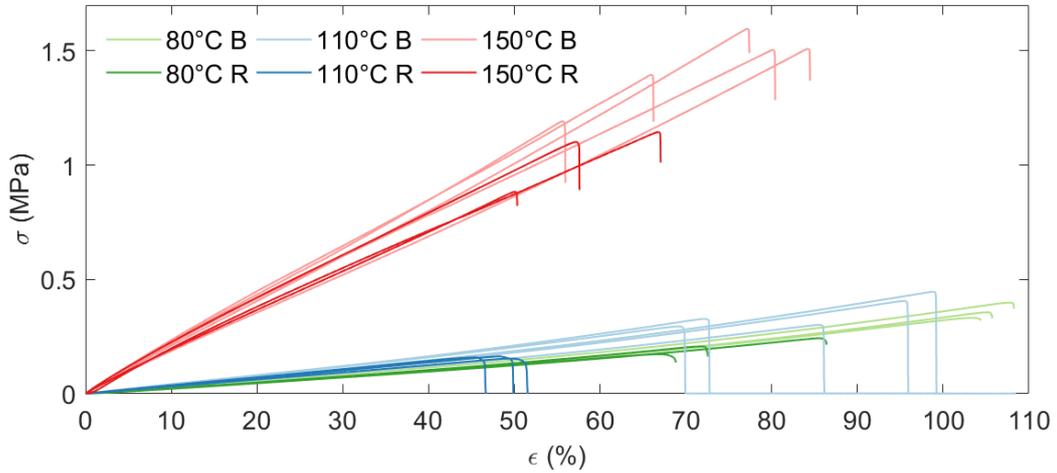


Figure 3 - 24 : a) Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C, 110°C et 150°C – pendant 270 min – à 150 bar

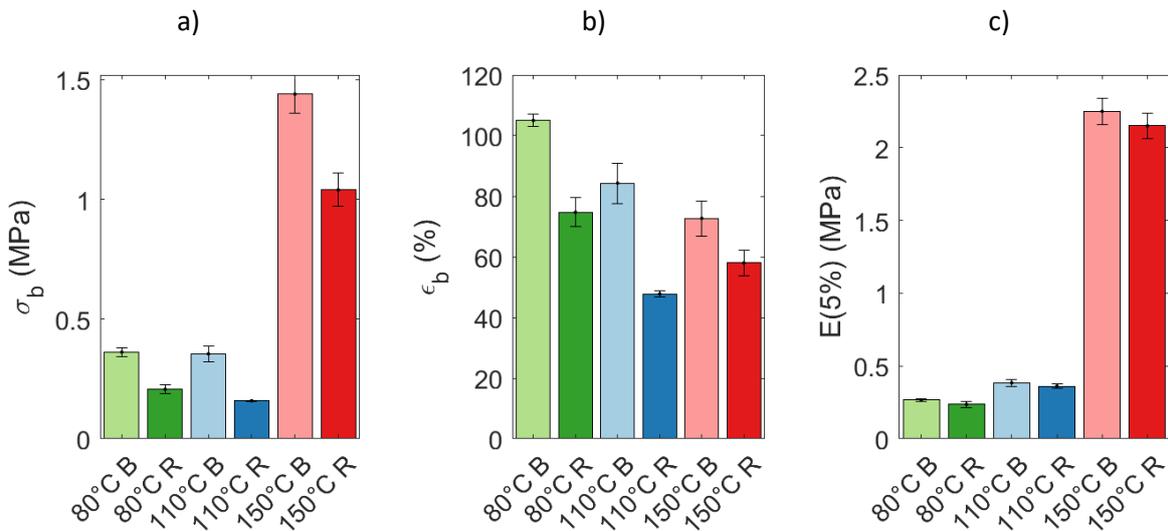


Figure 3 - 25 : a) Contraintes à rupture, c) élongations à rupture et d) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C, 110°C et 150°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation correspondantes sont présentées sur la Figure 3 - 26. Pour le module à 5 %, elle est similaire quelle que soit la température de réparation employée. Cependant, pour les grandeurs mécaniques à rupture, il y a une légère baisse dans l'efficacité de réparation entre 80°C et 110°C et une légère augmentation lorsque l'échantillon est pressé à 150°C. Toutefois, les barres d'erreur indiquent que la température n'a pas d'influence significative sur les propriétés de réparation.

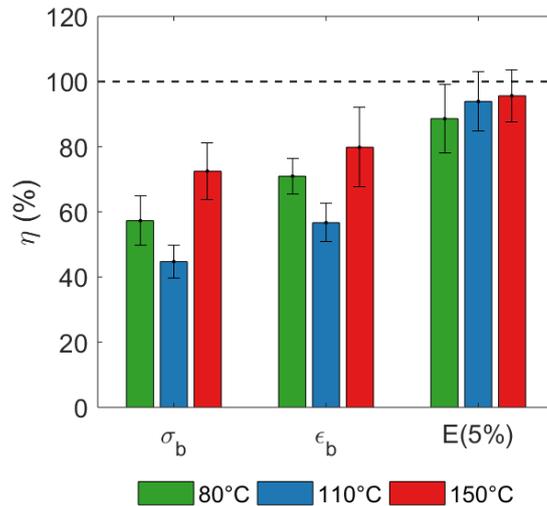


Figure 3 - 26 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PMEAA-20 fissurés-réparés à 80°C, 110°C et 150°C – 270 min – 150 bar

**La température employée pour réparer ces matériaux hybrides a tout d'abord un effet sur les propriétés mécaniques des matériaux : comme l'a montré le chapitre précédent, un traitement thermique permet d'augmenter le taux de réticulation des élastomères et entraîne donc une augmentation du module élastique à 5 %. De plus, la température a un net effet sur l'efficacité de réparation pour les matériaux avec des ligands imidazoles ou carboxylates. Cet effet est moins marqué pour les échantillons avec des ligands  $\beta$ -cétoesters. Augmenter la température de réparation permet donc d'améliorer les performances de réparation de ces matériaux.**

### II. B. 3. Influence de la pression sur les propriétés de réparation

La pression a également une influence sur les propriétés de réparation. Ces dernières ont été testées sur un matériau avec des fonctions imidazoles uniquement, réparé à 80°C, pendant 270 minutes, à 20 bar, à 50 bar ou à 150 bar (Figure 3 - 27 et Figure 3 - 28). Pour les échantillons bruts, la pression a peu d'influence sur les propriétés mécaniques mesurées en traction : la contrainte à rupture de l'ordre de 0,1 MPa, l'élongation à rupture de l'ordre de 300 % et le module élastique à 5 % est de l'ordre de 0,1 MPa.

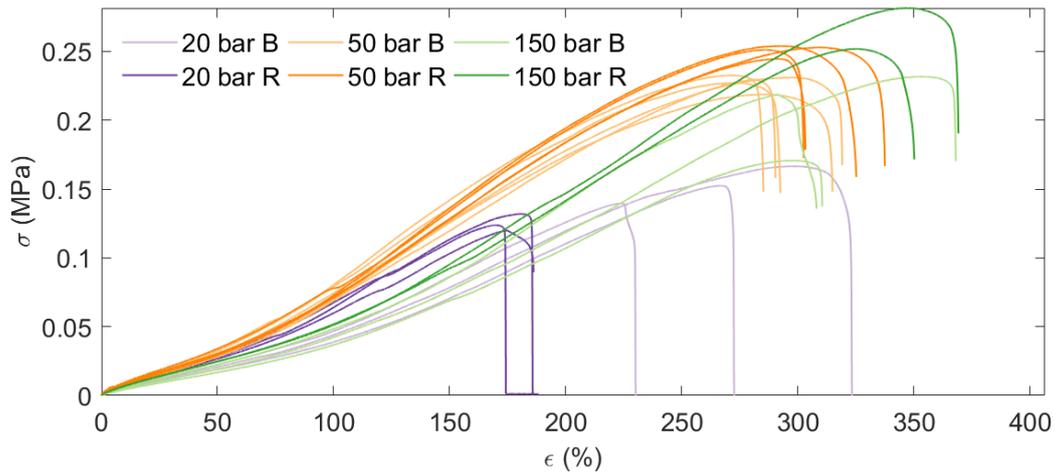


Figure 3 - 27 : a) Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 20 bar, 50 bar et 150 bar

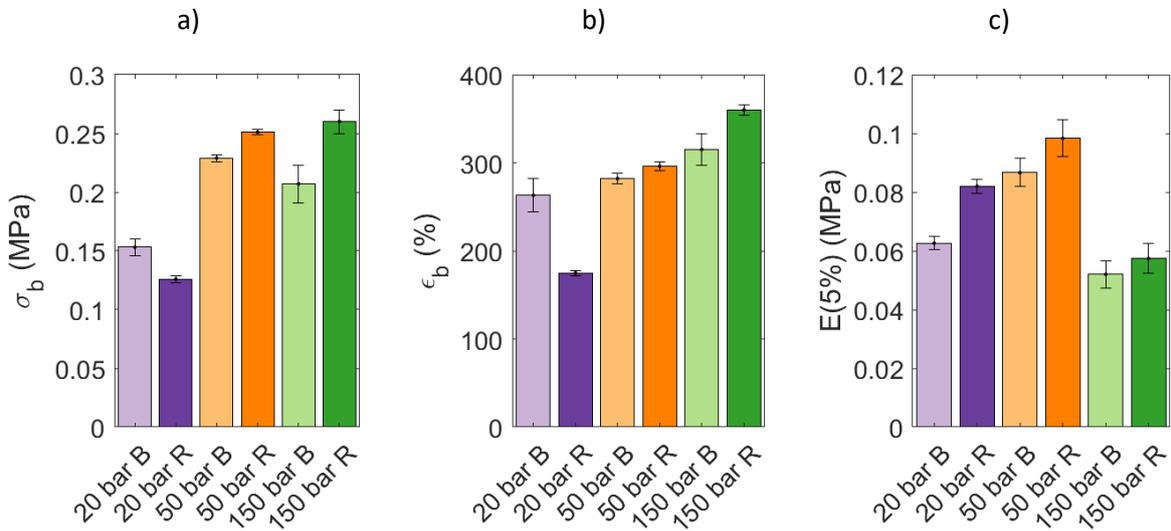


Figure 3 - 28 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 20 bar, 50 bar et 150 bar

La pression utilisée pour réparer les éprouvettes a également peu d'influence sur l'efficacité de réparation du module à 5 % (Figure 3 - 29). En revanche, il y a une nette différence entre les efficacités de réparation des propriétés à rupture des matériaux réparés à 20 bar et à 50 bar. L'efficacité de réparation sur l'élongation à rupture d'un échantillon pressé à 20 bar est de 67 % alors que celles pour des réparations à 50 bar et à 150 bar sont supérieures à 100 %. **Ainsi, augmenter la pression de réparation permet d'augmenter l'efficacité de réparation.**

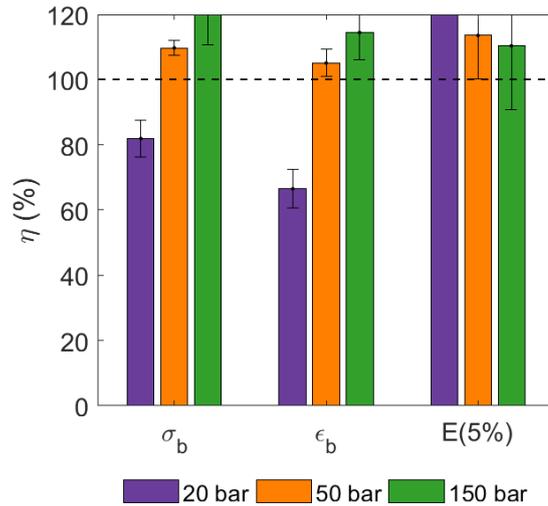


Figure 3 - 29 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PVIm-20 fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 20 bar, 50 bar ou 150 bar

#### II. B. 4. Influence du type d'endommagement sur les propriétés de réparation

Les matériaux hybrides ont subi deux types d'endommagements : une fissure et un endommagement plus drastique par lequel le matériau est découpé en petits morceaux (Figure 3 - 6). On cherche ici à savoir si les mêmes paramètres de réparation doivent être appliqués pour ces deux types d'endommagement.

##### - Ligand imidazole (échantillon H5-PVIm-20) :

Les courbes de contrainte-élongation de matériaux avec des fonctions imidazoles fissurés-réparés et découpés-réparés à 80°C, pendant 270 minutes et à 150 bar ainsi que les matériaux bruts pressés correspondants sont présentés sur la Figure 3 - 30 et sur la Figure 3 - 31.

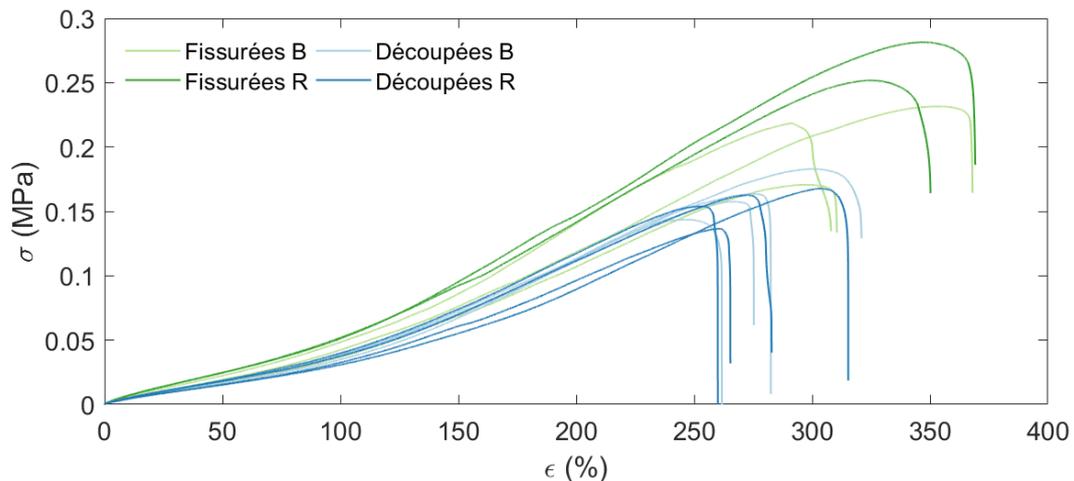


Figure 3 - 30 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées et découpées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les deux échantillons non endommagés n'ont pas de différences significatives en termes de module élastique à 5 % même si l'échantillon dont une moitié a été découpée a une contrainte et une elongation à rupture plus faibles que l'autre.

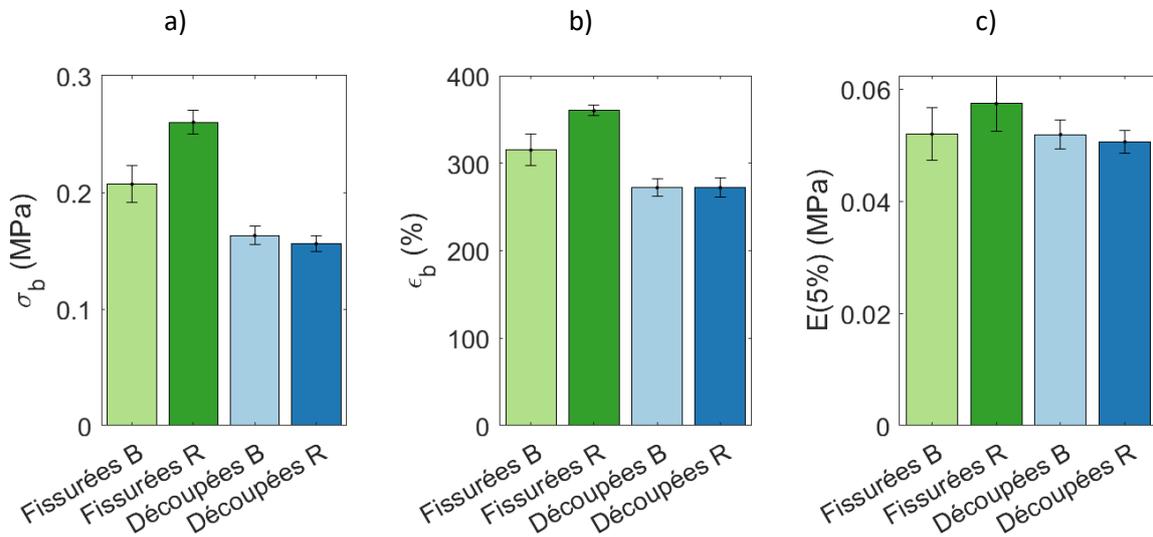


Figure 3 - 31 : a) Contraintes à rupture, c) elongations à rupture et d) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées et découpées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les deux types d'échantillons sont parfaitement réparés dans ces conditions : les efficacités de réparation, quelle que soit la grandeur mécanique étudiée, sont proches de 100 % (Figure 3 - 32). Néanmoins, les paramètres de réparation employés sont importants dans la mesure où les parties précédentes ont montré que les éprouvettes fissurées peuvent être réparées, par exemple, avec une pression trois fois moins élevée.

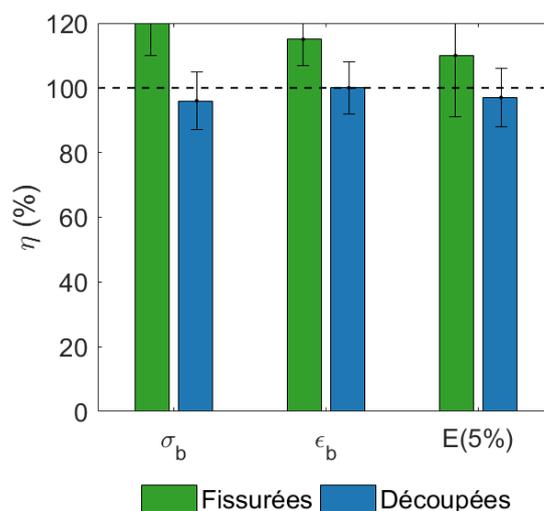


Figure 3 - 32 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PVIm-20 fissurés-réparés et découpés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bar

- **Ligand  $\beta$ -cétoester (échantillon H5-PMEAA-20) :**

Pour des échantillons avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters, les échantillons ont été pressés à 150°C pendant 270 minutes et à 150 bar. Les résultats des tests de traction sont présentés sur la Figure 3 - 33 et sur la Figure 3 - 34. Les deux échantillons utilisés dans cet essai diffèrent par le module élastique à 5 % puisque le matériau dont l'une des moitiés a été découpée a un module élastique deux fois inférieur.

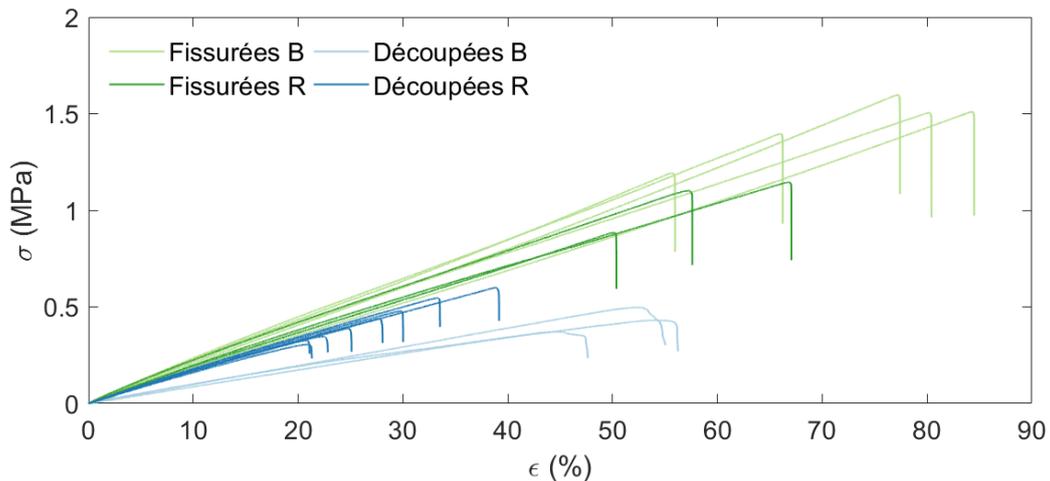


Figure 3 - 33 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées et découpées-pressées (R) à 150°C – pendant 270 min – à 150 bar

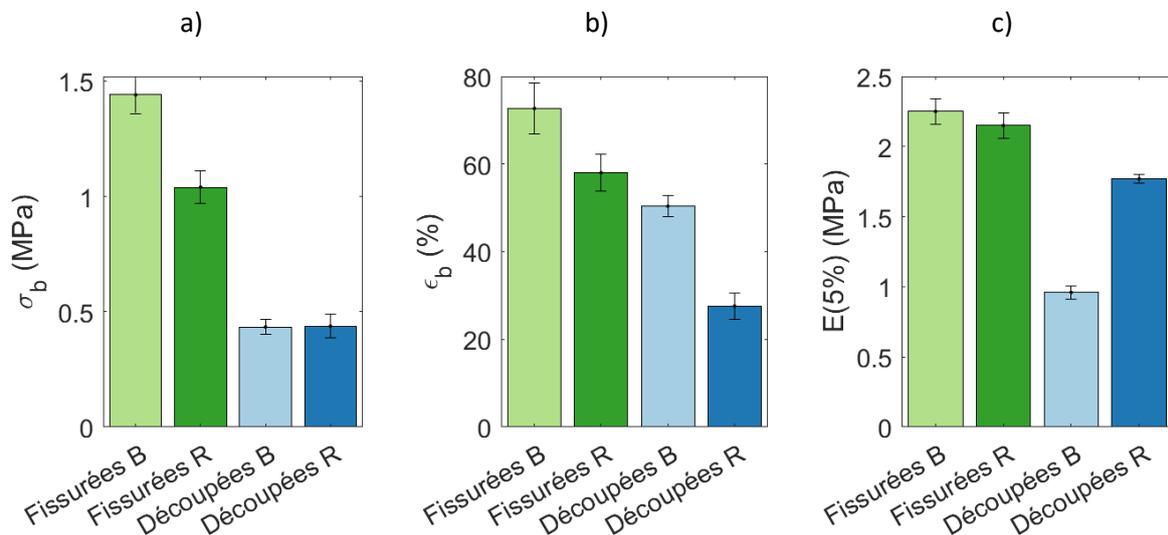


Figure 3 - 34 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées et découpées-pressées (R) à 150°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les échantillons ayant été découpés-réparés ont un module élastique à 5 % deux fois supérieur aux matériaux bruts. Ainsi, l'efficacité de réparation sur le module élastique et la contrainte à rupture est supérieure à 100 % (Figure 3 - 35). Toutefois, l'efficacité de réparation sur l'élongation à rupture est seulement de 55 % ce qui témoigne d'une réparation non complète.

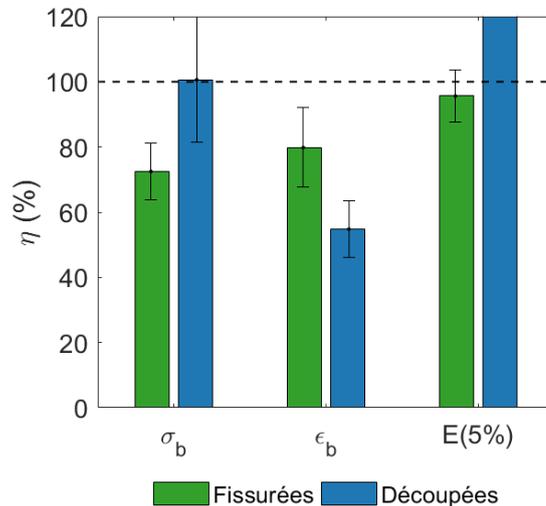


Figure 3 - 35 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PMEAA-20 fissurés-réparés et découpés-réparés à 150°C – 270 min – 150 bar

**Les essais de réparation sur les matériaux avec des fonctions imidazoles ne permettent pas de conclure quant à l'influence du type d'endommagement sur les propriétés de réparation dans la mesure où les conditions choisies sont importantes. En revanche, pour des matériaux avec des liaisons  $\beta$ -cétoesters, il semble qu'un endommagement drastique soit préférable pour obtenir de meilleures efficacités de réparation. L'endommagement par découpage permet de créer plus de surface de réparation.**

#### II. B. 5. La réparation est-elle illimitée ?

La réparation repose sur l'échange de liaisons métal-ligands au niveau des points de réticulation. La réparation est donc *a priori* illimitée. Pour le vérifier, nous avons découpé un échantillon de matériau hybride avec 20 % de fonctions pendantes imidazoles (ou  $\beta$ -cétoesters) et un taux ligands : titane de 5 : 1. Puis, nous l'avons recyclé à quatre reprises, en attendant 17 heures entre l'endommagement et la réparation à 80°C (ou 150°C), pendant 270 minutes et à 150 bar. Pour ces conditions, l'efficacité de réparation a été précédemment démontrée comme étant de 100 % pour le matériau avec des fonctions imidazoles (Figure 3 - 11) et la plus élevée pour les matériaux avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters (Figure 3 - 35).

- **Ligand imidazole (échantillon H5-PVIm-20) :**

Pour un matériau avec des fonctions imidazoles, les courbes de contrainte-élongation des éprouvettes pressées et fissurées-réparées entre une et quatre reprises sont présentées sur la Figure 3 - 36 et sur la Figure 3 - 37. Le module élastique à 5 % augmente légèrement au cours des cycles de réparation en raison du traitement thermique que subit l'échantillon en accord avec les observations décrites dans le chapitre 2. Ainsi, la contrainte à rupture augmente également au cours des cycles et en particulier à partir de la deuxième réparation. Enfin, il existe une légère diminution de l'élongation à rupture au cours de la réparation.

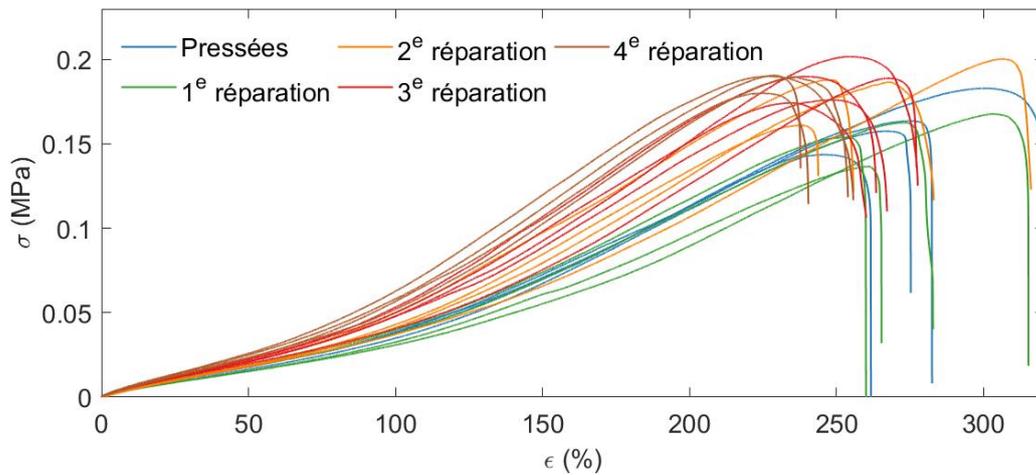


Figure 3 - 36 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes-pressées et d'éprouvettes découpées-pressées à 80°C- pendant 270 min – à 150 bar

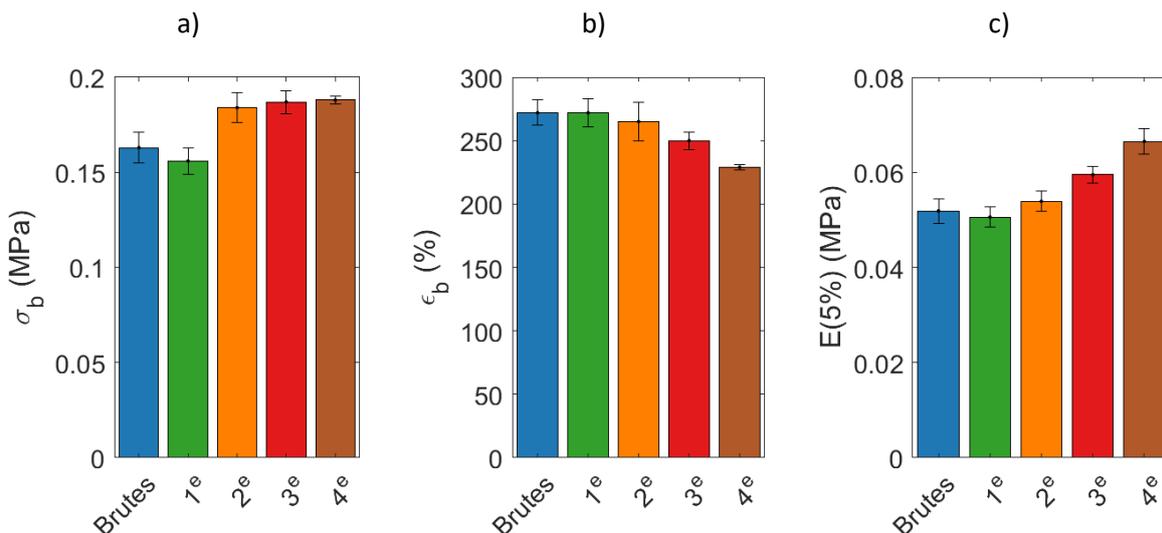


Figure 3 - 37 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PVIm-20 brutes pressées et d'éprouvettes découpées-pressées à 80°C- pendant 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation ont été calculées de deux manières : soit à partir des grandeurs mécaniques des échantillons pressés (Figure 3 - 38 a), soit à partir des grandeurs mécaniques des échantillons du cycle de réparation précédent (Figure 3 - 38 b). L'élongation à rupture est la grandeur mécanique qui semble la plus affectée par les cycles d'endommagement-réparation en passant de 100 % à 84 % par rapport aux échantillons pressés. Le matériau semble donc présenter une certaine fatigue (structurale et/ou fonctionnelle) au cours des cycles de réparation. Cependant, les thermogrammes obtenus en DSC (Figure 3 - 39) montrent que l'échantillon pressé et l'échantillon ayant été réparé ont la même température de transition vitreuse. La baisse de l'efficacité de réparation serait donc la conséquence d'une accumulation de micro-défauts non réparés au cours des cycles de réparation.

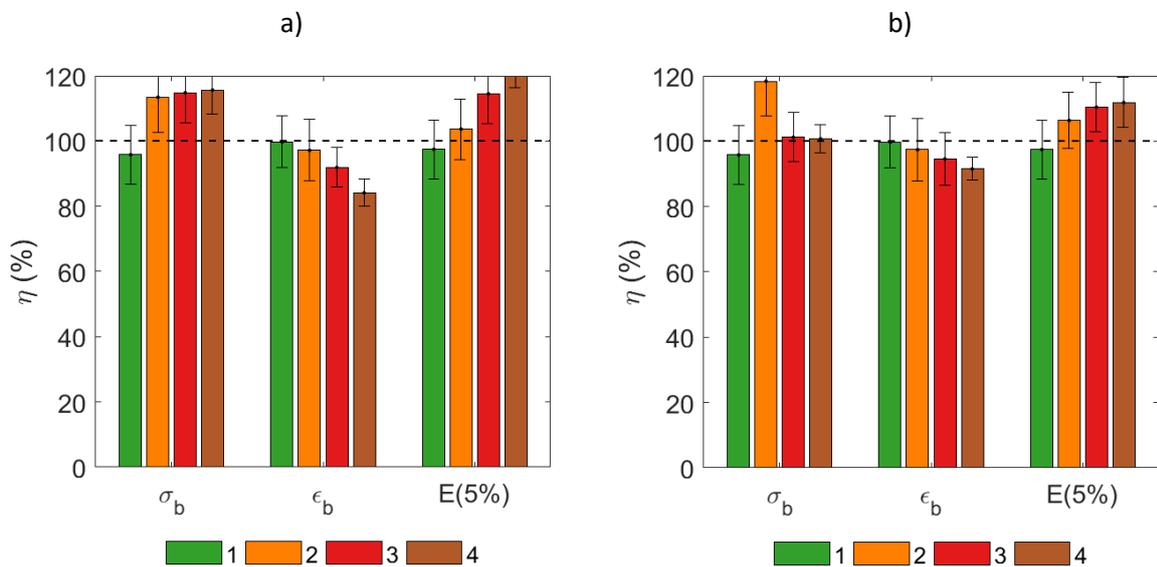


Figure 3 - 38 : a) Efficacités de réparation par rapport aux éprouvettes pressées et b) efficacités de réparation par rapport au cycle précédent de matériaux H5-PVIm-20 découpés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bar

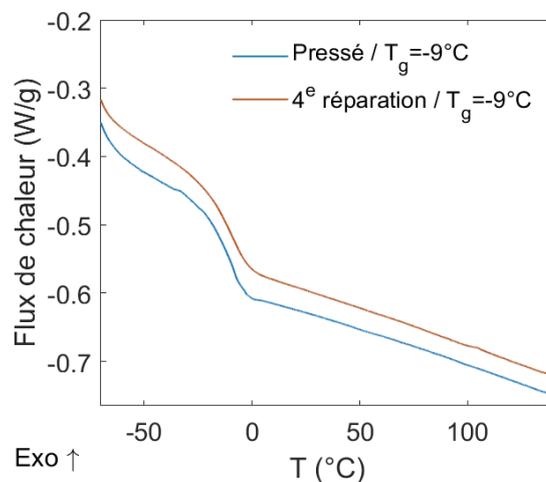


Figure 3 - 39 : Thermogrammes DSC du matériau pressé et de celui après 4 réparations – mesures réalisées à 20°C/min,  $T_g$  mesurée au point d'inflexion du 2<sup>d</sup> passage

- **Ligand  $\beta$ -cétoester (échantillon H5-PMEAA-20) :**

Pour les matériaux avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters, les cycles de réparation sont présentés sur la Figure 3 - 40 et sur la Figure 3 - 41. Les matériaux ont également été successivement découpés puis réparés pendant 270 minutes et à 150 bar mais à 150°C. Au bout du 4<sup>e</sup> cycle d'endommagement-réparation, l'échantillon n'est pas assez réparé pour permettre de le tester en traction. Le module à 5 % des éprouvettes découpées-pressées (1,8 MPa) est deux fois plus important que celui des éprouvettes qui n'ont été que pressées (0,9 MPa). Le module à 5 %, la contrainte et l'élongation à rupture diminuent ensuite au fil des cycles de réparation.

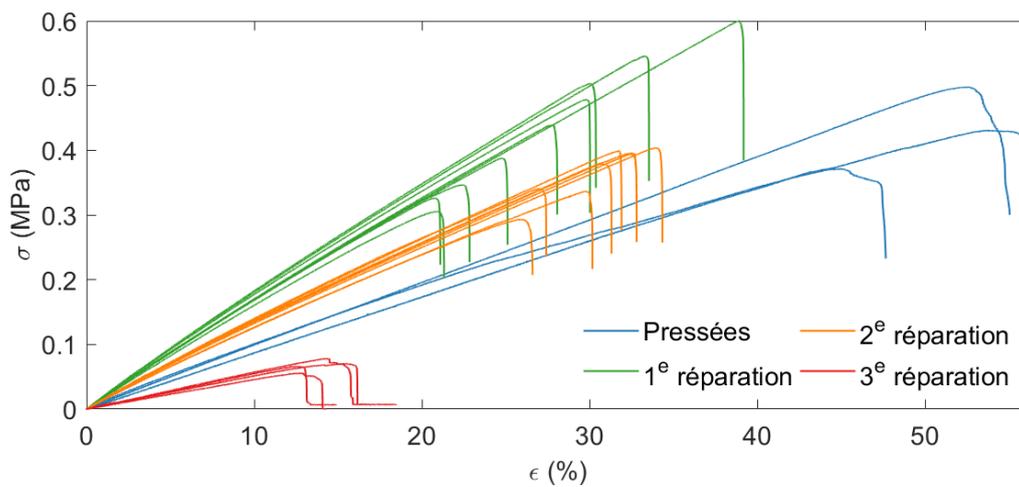


Figure 3 - 40 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PMEAA-20 brutes-pressées et d'éprouvettes découpées-pressées à 150°C pendant 270 min – à 150 bar

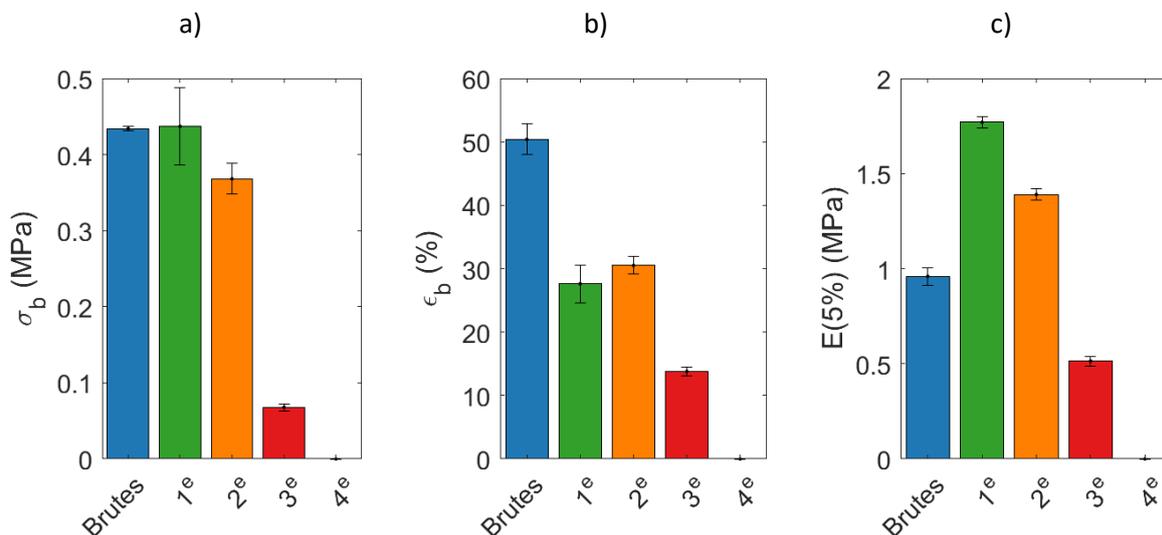


Figure 3 - 41 : a) Contraintes à rupture, b) élongations à rupture et c) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PMEAA-20 brutes-pressées et d'éprouvettes découpées-pressées à 150°C pendant 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation correspondantes sont présentées sur la Figure 3 - 42. L'efficacité de réparation diminue au cours des cycles de réparation bien plus drastiquement que pour les échantillons avec des fonctions imidazoles. De plus, ces derniers ont des comportements thermiques

différents après avoir été pressés à quatre reprises à 150°C, 150 bar pendant 270 minutes. Ainsi, les thermogrammes présentés sur la Figure 3 - 43 montrent que le matériau pressé une fois a une température de transition vitreuse de -27°C alors que le matériau endommagé/réparé trois fois a une température de transition vitreuse de -18°C. Les quatre traitements de 4h30 à 150°C entraînent donc une modification importante du réseau.

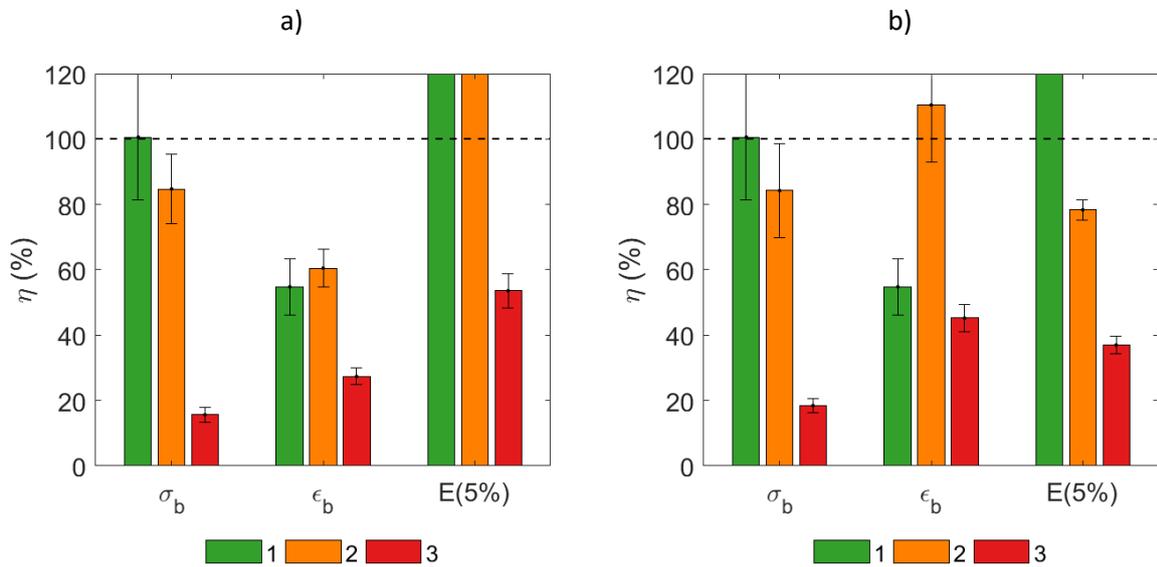


Figure 3 - 42 : a) Efficacités de réparation par rapport aux éprouvettes pressées et b) efficacités de réparation par rapport au cycle précédent de matériaux H5-PMEAA-20

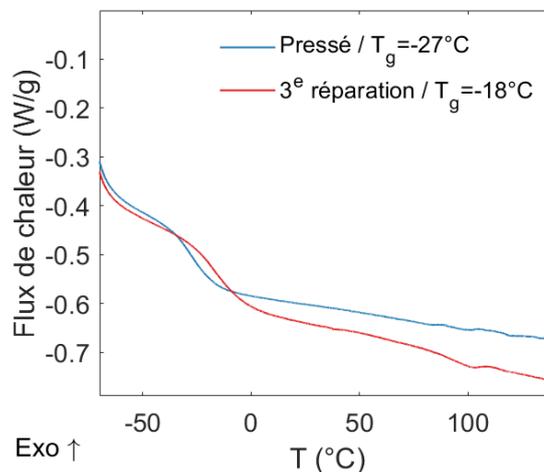


Figure 3 - 43 : Thermogrammes DSC du matériau pressé et de celui après 3 réparations – mesures réalisées à 20°C/min,  $T_g$  mesurée au point d'inflexion du 2<sup>d</sup> passage

Les différents tests en fonction des paramètres extérieurs de réparation ont montré qu'en augmentant, même indépendamment, le temps, la température ou la pression, l'efficacité de réparation augmente. Si la réparation est conceptuellement illimitée, la rupture de liaisons covalentes ou un effet de dégradation entraînent un phénomène de fatigue ce qui limite le nombre de réparations successives possibles.

## II. C. Influence des paramètres structuraux sur la thermoréparation

Les tests qualitatifs ont montré que les paramètres structuraux, en particulier la composition du copolymère et le taux ligands : cation métallique ont également une influence sur les propriétés de thermoréparation des matériaux hybrides. L'objectif de cette partie est de montrer l'impact de ces paramètres structuraux sur les efficacités de thermoréparation.

### II. C. 1. Influence du ligand sur les propriétés de réparation

L'étude qualitative a montré que la force de la liaison métal-ligand influence la facilité du matériau à réorganiser son réseau après un endommagement par des échanges de ligands sur l'oxo-oligomère de titane. Pour rappel, les ligands imidazoles sont monodentates, les ligands carboxylates sont bidentates pontants, et les ligands  $\beta$ -cétoesters sont chélatants (Figure 3 - 44).

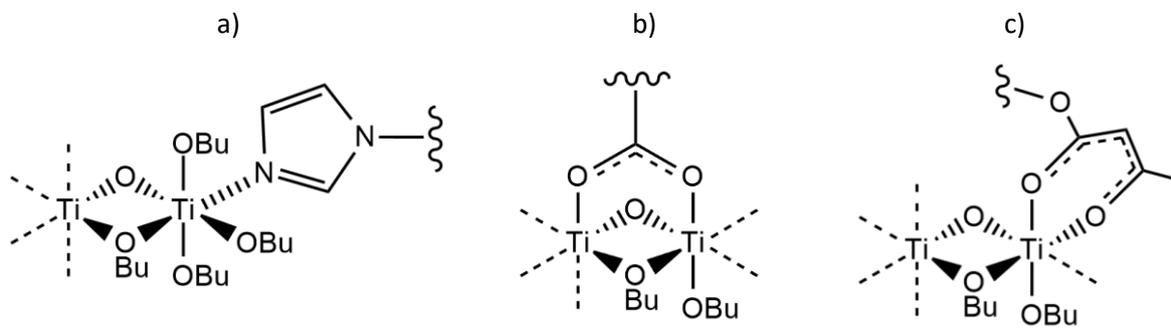


Figure 3 - 44 : Mode de complexation sur un oxo-oligomère de titane d'un ligand a) imidazole, b) carboxylate et c)  $\beta$ -cétoester

Pour le vérifier, les échantillons ont été fissurés puis réparés en suivant des conditions de température, de pression et de temps identiques : 270 minutes à 150 bar et à 80°C (Figure 3 - 45 et Figure 3 - 46).

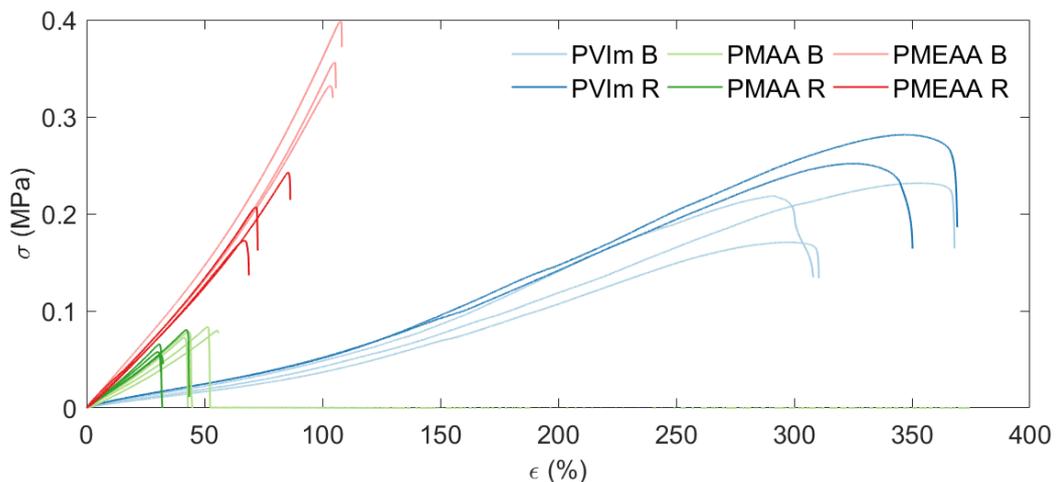


Figure 3 - 45 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PVIm-20, de H5-PMAA-20 et de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C - pendant 270 min - à 150 bar

Pour les échantillons qui n'ont pas été endommagés, il existe une gradation du module élastique à 5 % en fonction de la liaison métal-ligand : les échantillons avec un ligand monodentate ont un module de l'ordre de 0,05 MPa, les échantillons avec un ligand bidentate pontant ont un module de l'ordre de 0,15 MPa, et les matériaux avec un ligand bidentate chélatant un module de 0,25 MPa.

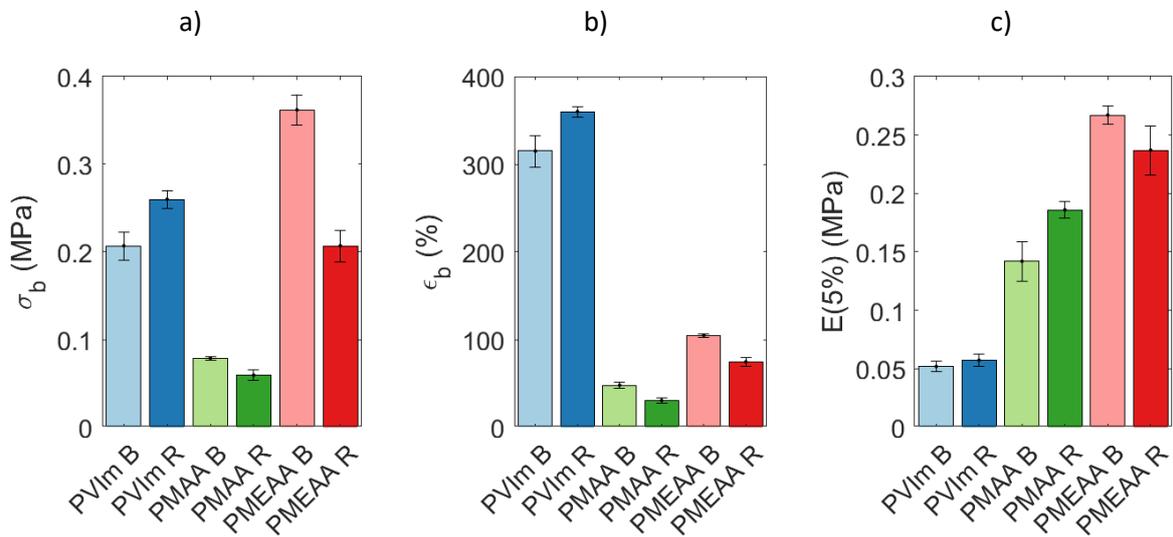


Figure 3 - 46 : a) Contraintes à rupture, c) élongations à rupture et d) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PVIm-20, de H5-PMAA-20 et de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Avec ces paramètres de réparation, les échantillons avec des fonctions imidazoles récupèrent complètement leurs caractéristiques mécaniques ( $\eta \geq 100\%$ ), ce qui n'est pas le cas pour les matériaux avec des ligands bidentates : l'efficacité de réparation de la contrainte à rupture du PMAA est de 75 %, et celle du PMEAA est de 58 % (Figure 3 - 47). La nature du ligand a donc bien d'une part une influence sur la dynamique des segments de chaîne, et d'autre part sur la capacité d'échange des liaisons, et donc sur les propriétés de réparation.

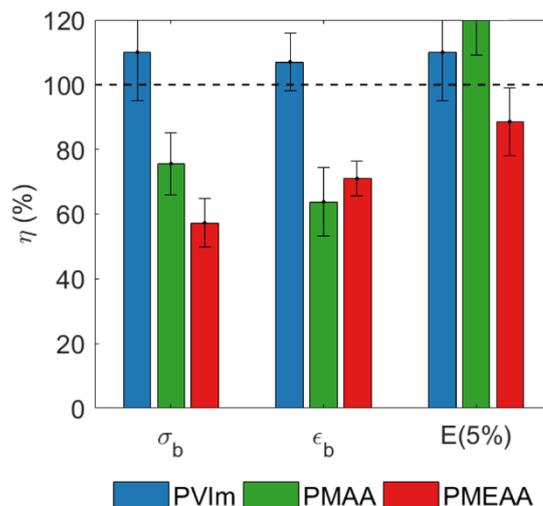


Figure 3 - 47 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20 fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bar

Les matériaux ont également été fissurés-réparés à 110°C, pendant 270 minutes et à 150 bar à l'exception de l'élastomère avec des liaisons imidazoles qui présente de bonnes propriétés de thermoréparation dès 80°C. Les courbes de contrainte-élongation et les grandeurs mécaniques correspondantes sont présentées sur la Figure 3 - 48 et sur la Figure 3 - 49. On observe la même gradation dans les propriétés mécaniques que sur l'exemple précédent, même si, pressés à cette température, les élastomères bruts PMAA et PMEAA ont des modules plus proches.

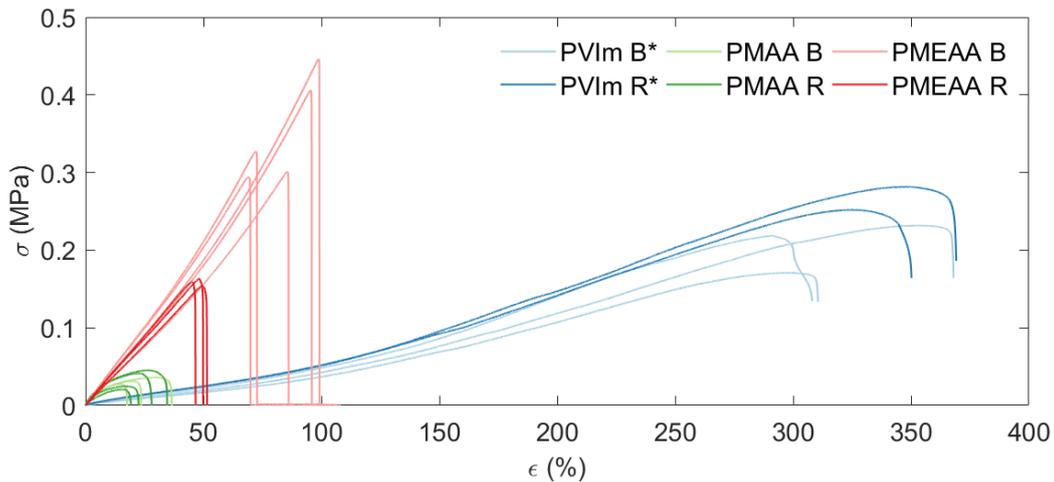


Figure 3 - 48 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes de H5-PVIIm-20, de H5-PMAA-20 et de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 110°C (\* 80°C pour les H5-PVIIm-20) – pendant 270 min – à 150 bar

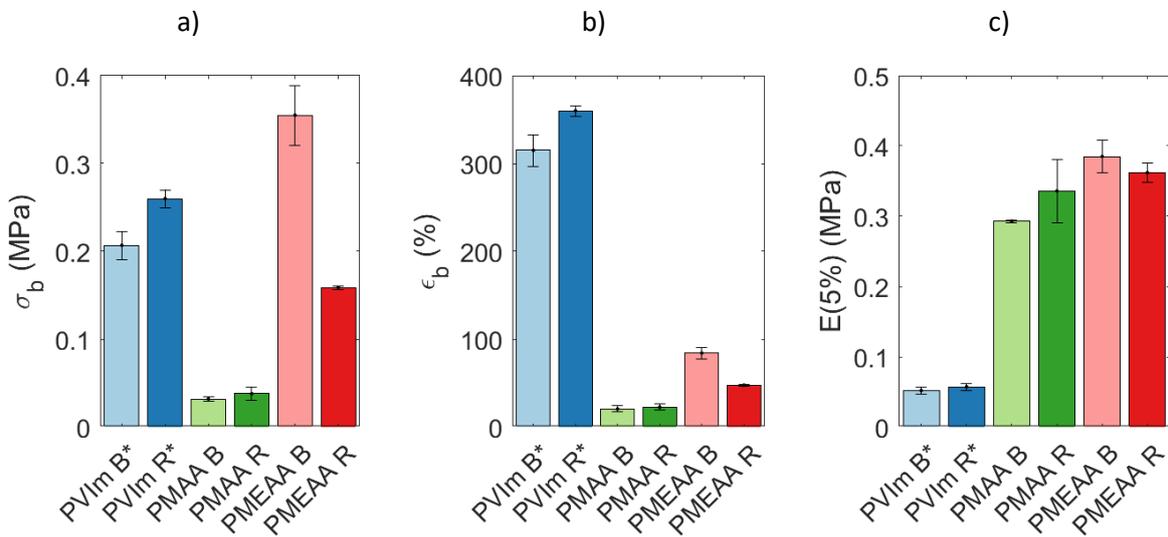


Figure 3 - 49 : a) Contraintes à rupture, c) élongations à rupture et d) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes de H5-PVIIm-20, de H5-PMAA-20 et de H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 110°C (\* 80°C pour les H5-PVIIm-20) – pendant 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation correspondantes sont reportées sur la Figure 3 - 50. Les copolymères avec des ligands carboxylates ont alors de bonnes propriétés de réparation, que ce soit sur la contrainte à rupture, la déformation à rupture ou le module à 5 %. En revanche, l'élastomère

avec des ligands chélatants, le PMEAA, présente encore des efficacités de réparation de l'ordre de 50 % sur les propriétés à rupture, et de 94 % pour le module à 5 %. Ces derniers résultats confirment que la force de la liaison métal-ligand et donc la facilité d'échange des ligands aux points de réticulation influencent les propriétés de thermoréparation indépendamment de la rigidité.

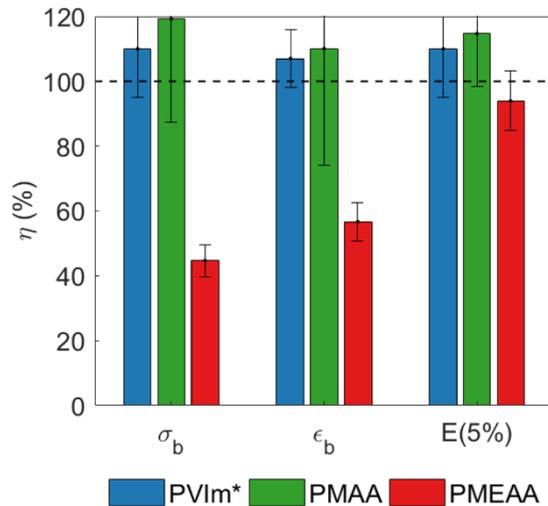


Figure 3 - 50 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20 fissurés-réparés à 110°C (\* 80°C pour PVIm) – 270 min – 150 bar

Pour s'en convaincre, considérons un matériau H2-PVIm-20 et un matériau H5-PMEAA-20 tous les deux pressés et fissurés-réparés à 80°C pendant 270 minutes et à 150 bar. Les courbes de contrainte-élongation et les grandeurs mécaniques correspondantes sont présentées sur la Figure 3 - 51 et sur la Figure 3 - 52.

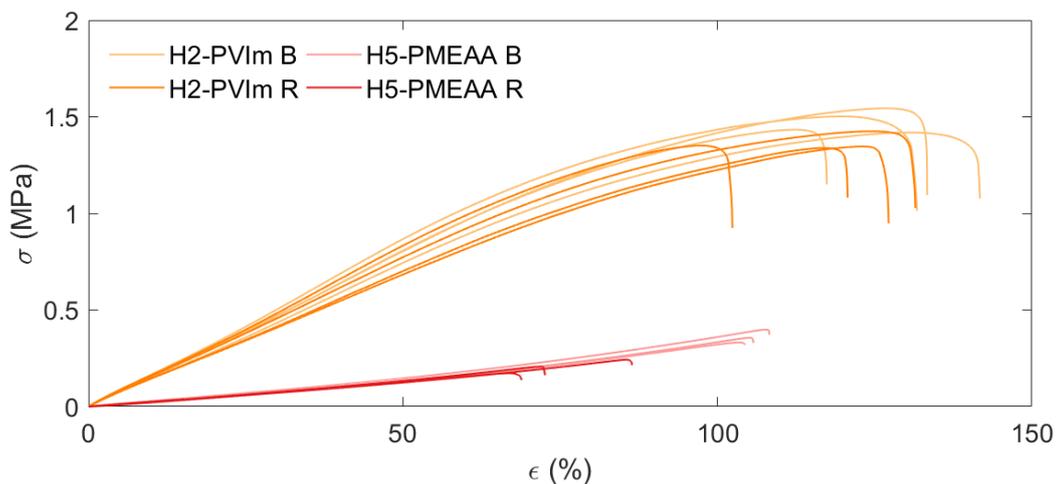


Figure 3 - 51 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes H2-PVIm-20 et H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

D'une part, l'élastomère H2-PVIm-20 a un taux ligands : métal de 2 : 1, une température de transition vitreuse de -14°C et un module à 5 % de 1,65 MPa. D'autre part, l'élastomère H5-PMEAA-20 a un taux ligands : métal de 5 : 1, une température de transition vitreuse de -27°C et un module à 5 %

de 0,27 MPa. Ainsi, une plus grande mobilité des chaînes est attendue pour l'hybride H5-PMEAA-20 que pour l'hybride H2-PVIm-20 (moins de points de réticulation et un module plus faible), mais il a aussi un nombre de ligands non engagés dans des liaisons métal-ligands plus important, et donc une quantité de liaisons disponibles pour des échanges plus importante. Par contre, la force des liaisons métal-ligands est plus faible dans le cas des fonctions imidazoles.

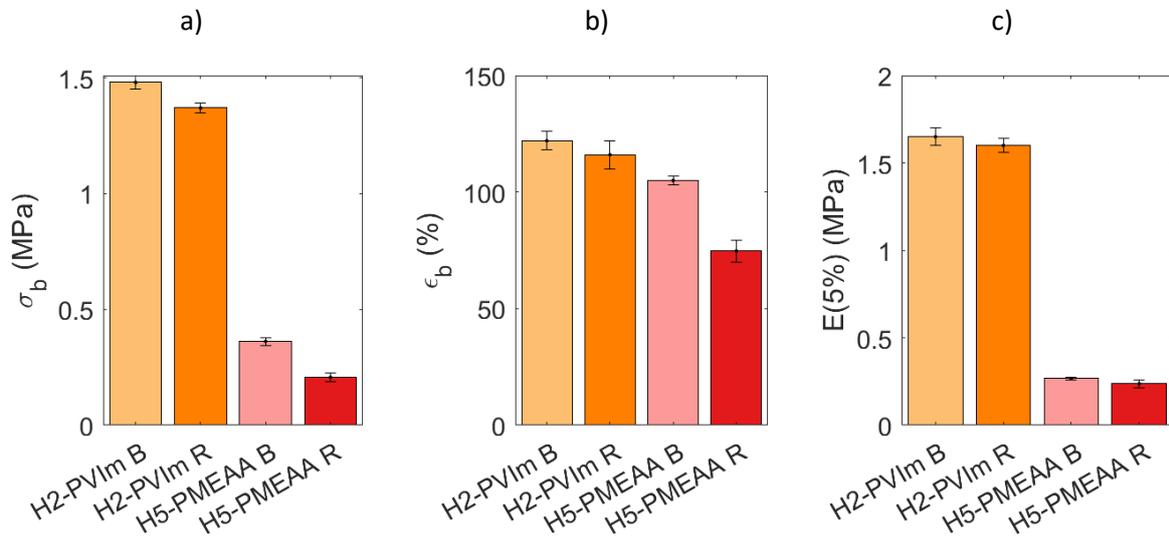


Figure 3 - 52 : a) Contraintes à rupture, c) élongations à rupture et d) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes H2-PVIm-20 et H5-PMEAA-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation correspondantes (Figure 3 - 53) montrent clairement que l'échantillon avec des liaisons métal-ligands plus faibles (PVIm) se répare bien mieux que celui avec une force de liaison plus importante.

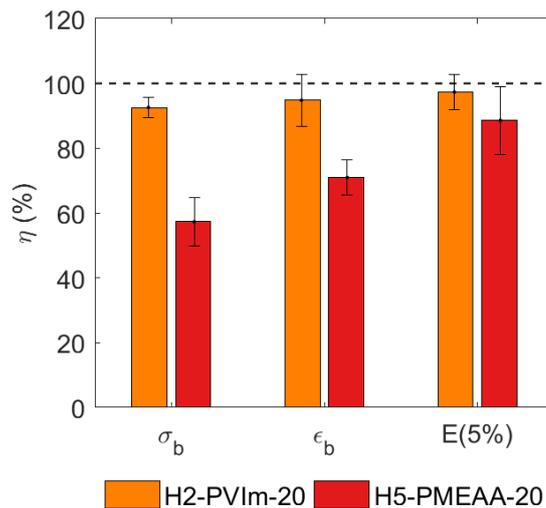


Figure 3 - 53 : Efficacités de réparation de matériaux H2-PVIm-20 et H5-PMEAA-20 fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bar

**Ainsi, la force de la liaison métal-ligand, et donc la facilité d'échange des ligands aux points de réticulation, influencent les propriétés de thermoréparation.**

## II. C. 2. Influence du taux de copolymérisation sur les propriétés de réparation

Des copolymères poly(1-vinylimidazole-co-acrylate de butyle) avec différentes fractions molaires en unités contenant les fonctions imidazoles (13 %, 20 % ou 28 %) ont été synthétisés. Les trois copolymères ont été réticulés par l'ajout de PdBTi avec un taux ligands : titane de 5 : 1. Les trois matériaux ont donc la même proportion de fonctions non engagées dans des liaisons métal-ligands *ie* la même proportion de fonctions susceptibles de former de nouvelles liaisons métal-ligands pour réparer un échantillon.

La Figure 3 - 54 présente les thermogrammes mesurés en DSC de ces trois matériaux. Ils ont chacun une température de transition vitreuse inférieure à l'ambiante (-29°C, -12°C et 16°C), mais cette dernière augmente significativement avec la fraction molaire en unités monomères contenant des fonctions imidazoles.

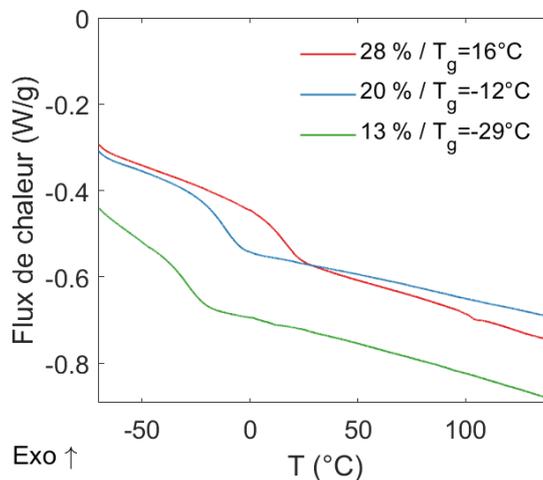


Figure 3 - 54 : Thermogrammes de copolymères hybrides avec 13 %, 20 % ou 28 % de fonctions imidazole et un taux fonctions : titane de 5 : 1 – mesures réalisées à 20°C/min,  $T_g$  mesurée au point d'inflexion du 2<sup>d</sup> passage

De plus, augmenter la fraction molaire en unités imidazoles revient à augmenter la fraction massique de titane dans le matériau hybride (1 %, 1,5 % et 2 % respectivement), ainsi qu'à diminuer la masse molaire entre points de réticulation. En outre, l'homopolymère poly(1-vinylimidazole) est plus rigide que le poly(acrylate de butyle). Augmenter la fraction molaire en unités imidazoles entraîne donc une augmentation du module élastique du matériau. Ainsi, comme le montrent la Figure 3 - 55 et la Figure 3 - 56, pour des éprouvettes pressées à 80°C, pendant 270 minutes et à 150 bar, le module à 5 % de déformation est similaire dans le cas d'un hybride avec 13 % d'unités imidazoles et de celui à 20 % ( $\approx 0,05$  MPa). Par contre, le module est trois cents fois supérieur pour un hybride avec 28 % de fonctions pendantes ( $\approx 15$  MPa). Les propriétés à rupture changent également avec la fraction massique en unités imidazoles : plus le copolymère est riche en unités imidazoles, moins l'élongation à rupture est importante.

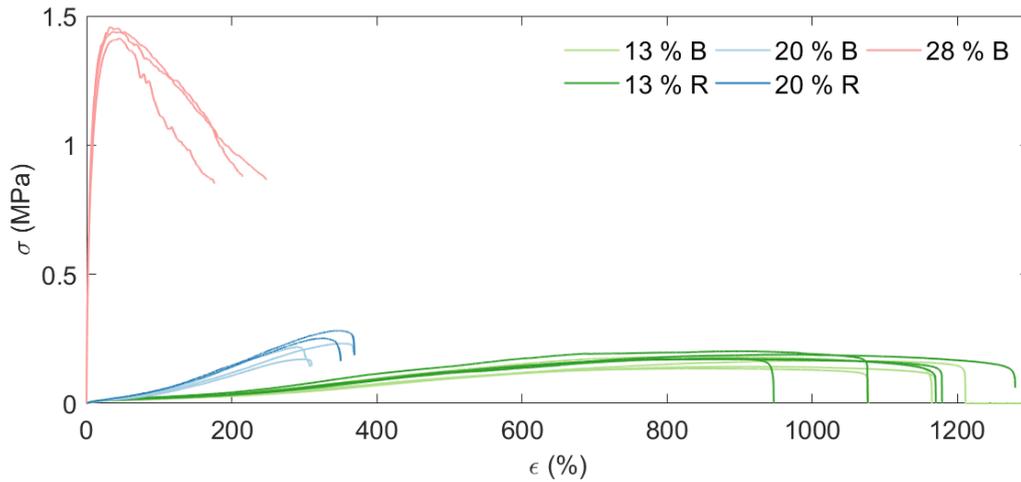


Figure 3 - 55 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes H5-PVIm-13, H5-PVIm-20 et H5-PVIm-28 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

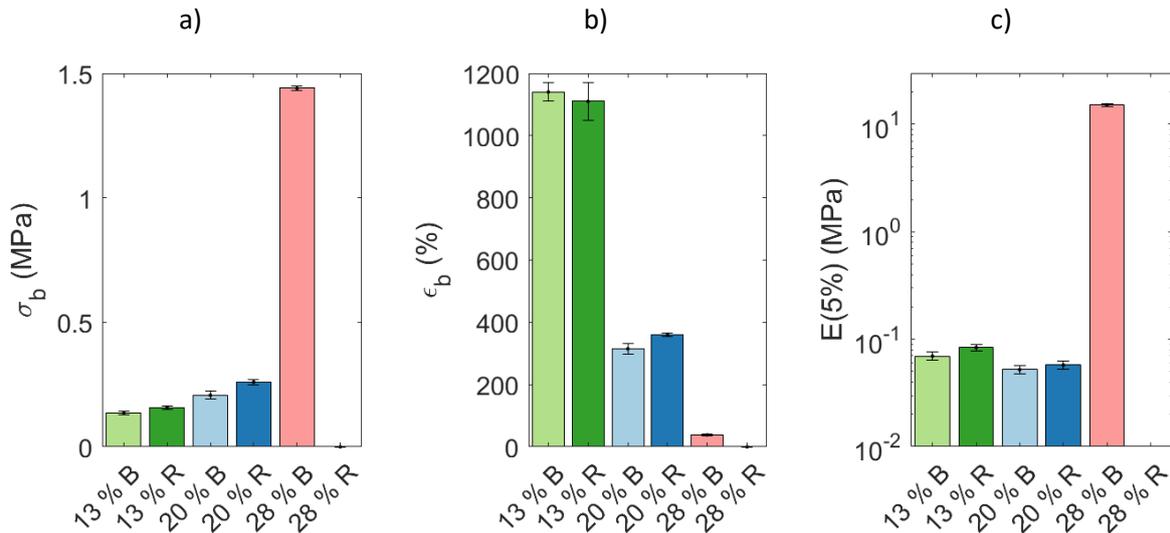


Figure 3 - 56 : a) Contraintes à rupture, c) élongations à rupture et d) modules élastiques à 5% d'éprouvettes H5-PVIm-13, H5-PVIm-20 et H5-PVIm-28 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Alors, pour les mêmes paramètres de réparation (80°C – 270 min – 150 bar), les efficacités de réparation sont similaires et de l'ordre de 100 % pour des hybrides avec 13 % ou 20 % de fonctions pendantes (Figure 3 - 57). En revanche, pour un échantillon avec 28 % de fonctions pendantes, les éprouvettes n'ont pas été réparées dans ces conditions, cet effet ne peut être dû qu'à la dynamique des segments de chaîne.

**La composition du copolymère, et de façon concomitante le nombre de complexes de coordinations au sein de la matrice polymère, influence de par leurs propriétés mécaniques, les propriétés de réparation des matériaux hybrides.**

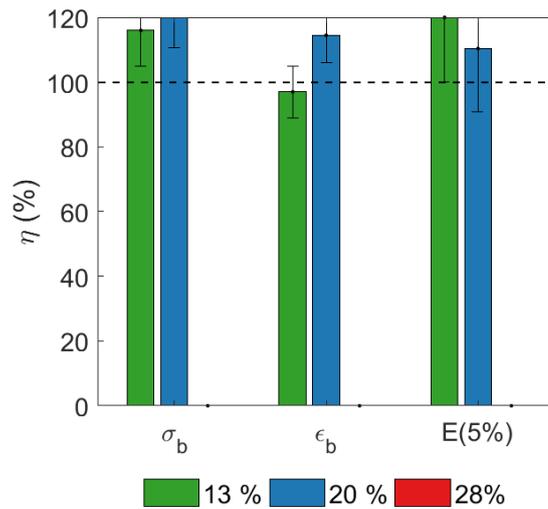


Figure 3 - 57 : Efficacités de réparation de matériaux H5-PVIm-13, H5-PVIm-20 et H5-PVIm-28 fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bar

### II. C. 3. Influence du taux fonctions pendantes : titane sur les propriétés de réparation

Augmenter le taux de cations métalliques permet d'augmenter la densité de réticulation d'un copolymère hybride, et donc d'augmenter son module d'Young. Ainsi, pour des échantillons avec 20 % de fonctions pendantes, mais avec des taux fonctions : titane de 5 : 1, de 2 : 1 et de 1 : 1, le module à 5 % de déformation (Figure 3 - 58 et Figure 3 - 59) est respectivement de 0,05 MPa, 2 MPa et 7 MPa. Augmenter la quantité de titane diminue également le nombre de fonctions pendantes non engagées dans une liaison métal-ligand. Il y a donc moins de ligands disponibles pour permettre de réarranger le réseau après un endommagement.

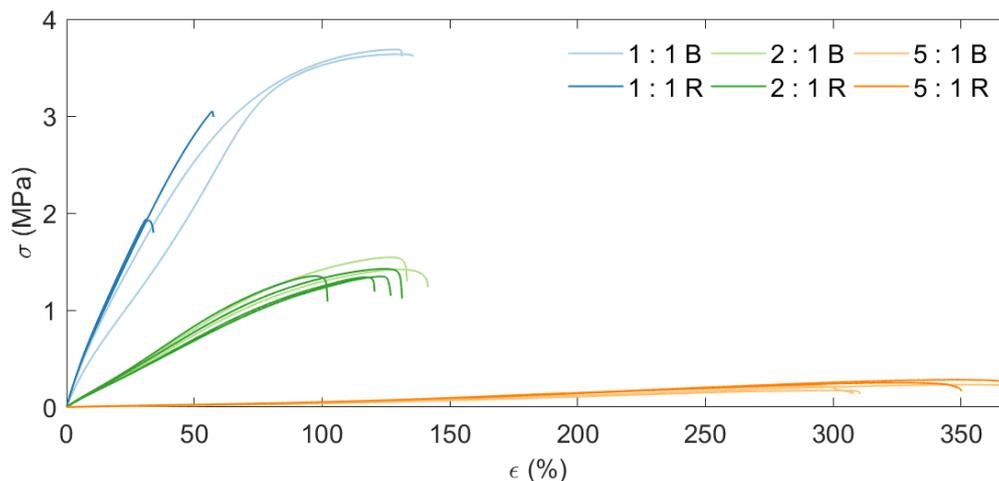


Figure 3 - 58 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes H1-PVIm-20, H2-PVIm-20 et H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

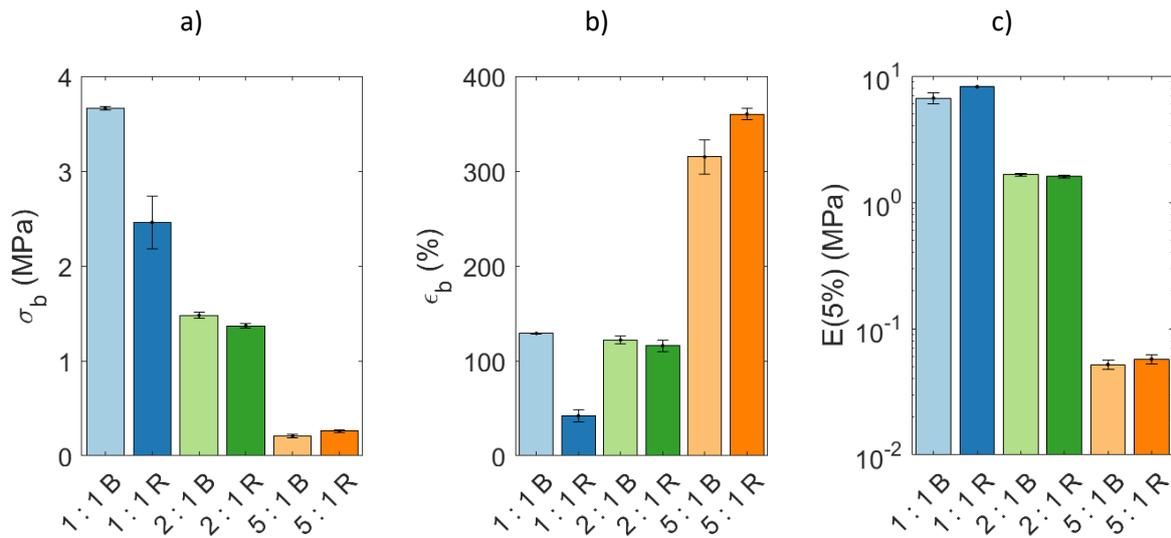


Figure 3 - 59 : a) Contraintes à rupture, c) élongations à rupture et d) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes H1-PVIm-20, H2-PVIm-20 et H5-PVIm-20 brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les trois matériaux ont été fissurés puis réparés avec les mêmes paramètres (80°C – 270 min et 150 bar). L'efficacité de réparation (Figure 3 - 60) augmente avec un nombre croissant de fonctions pendantes disponibles. Ainsi, l'efficacité de la contrainte à rupture d'un échantillon avec un taux de 1 : 1 est de 67 % ; pour un taux de 2 : 1, l'efficacité est de 92 %, et pour un taux de 5 : 1, l'efficacité de réparation est supérieure à 100 %.

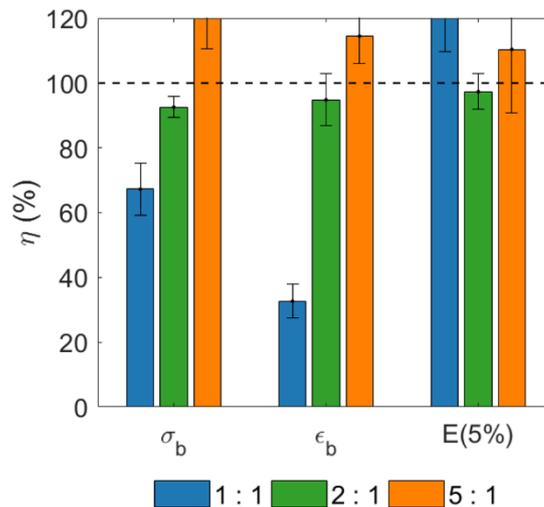


Figure 3 - 60 : Efficacités de réparation de matériaux H1-PVIm-20, H2-PVIm-20 et H5-PVIm-20 fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bar

Si l'échange de liaisons métal-ligands a lieu *via* un mécanisme associatif, l'échantillon avec un taux ligand : titane de 1 : 1 ne devrait pas pouvoir être réparé comme l'a montré le test des pastilles dans la partie I. B. Cependant, les échantillons pressés à 80°C pendant 270 minutes et à 150 bar présentent des propriétés de réparation. Ceci peut s'expliquer par une auto-adhésion de l'échantillon ou par le fait que pour un taux de 1 : 1, l'encombrement stérique ne permet pas d'avoir 100 % des ligands engagés dans une liaison métal-ligand.

## II. C. 4. Influence du comonomère sur les propriétés de réparation

Nous avons étudié des systèmes avec des copolymères largement composés d'unités acrylates de butyle (Abu). Le choix s'est porté sur ce monomère afin d'obtenir des matériaux avec de faibles températures de transition vitreuse et une importante mobilité de chaînes. Un autre copolymère a été synthétisé avec l'acrylate d'éthyle (AEt, Figure 3 - 61). Le copolymère, ainsi que l'hybride correspondant, ont été synthétisés de la même manière que celui avec l'acrylate de butyle comme décrit dans le chapitre 2.

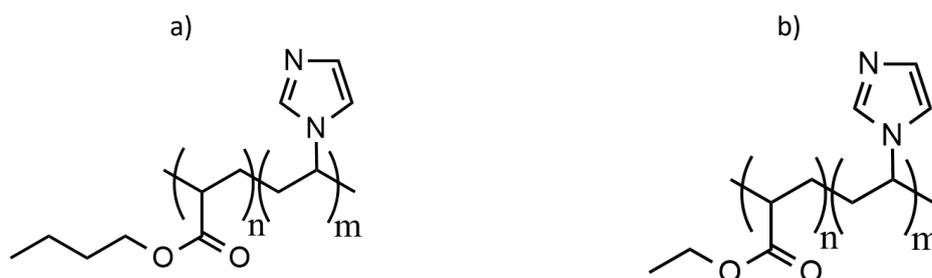


Figure 3 - 61 : a) Poly(1-vinylimidazole-co-acrylate de butyle) et b) poly(1-vinylimidazole-co-acrylate d'éthyle)

La Figure 3 - 62 présente les thermogrammes DMTA des deux types de copolymères avec 20 % molaire de fonctions imidazoles et un taux fonctions pendantes : titane de 5 : 1. Le matériau avec l'acrylate de butyle a une température de transition vitreuse inférieure à l'ambiante, alors que celui avec l'acrylate d'éthyle a une température de transition vitreuse de 25°C (Tableau 3 - 4). De plus, les deux élastomères diffèrent par leur rigidité : celui avec l'acrylate d'éthyle a un module de stockage environ deux fois supérieur à celui avec l'acrylate de butyle.

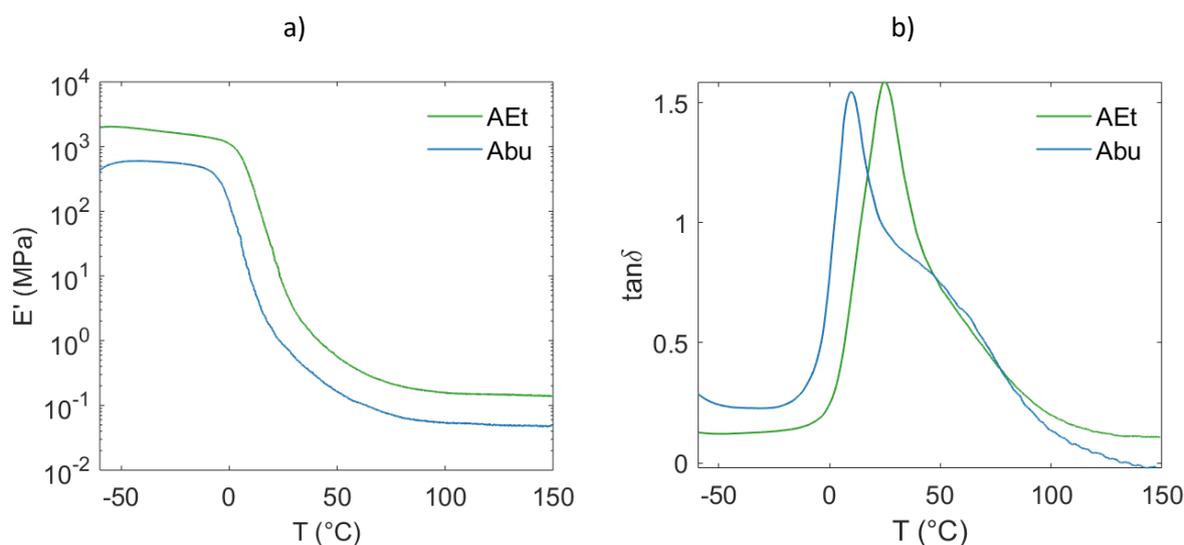


Figure 3 - 62 : a) Modules de stockage,  $E'$  et b) facteur de perte,  $\tan\delta$  de matériaux hybrides ( $f^\circ : T_i = 5 : 1$ ) avec 20 % de fonctions imidazoles et un comonomère acrylate de butyle (Abu) ou acrylate d'éthyle (AEt) - mesurés à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,1% et à 1 Hz

Tableau 3 - 4 : Températures de transition  $\alpha$  et modules de stockage à 25°C et 100°C de matériaux hybrides ( $f^\circ : Ti = 5 : 1$ ) avec 20 % de fonctions imidazoles et un comonomère acrylate de butyle (Abu) ou acrylate d'éthyle (AEt) – données issues de la Figure 3 - 62

	$T_\alpha$ (°C)	$E'(25^\circ\text{C})$ (MPa)	$E'(100^\circ\text{C})$ (MPa)
<b>Abu</b>	10	$8,6 \cdot 10^{-1}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$
<b>AEt</b>	25	7,4	$1,6 \cdot 10^{-1}$

Les deux matériaux ont *a priori* le même nombre de points de réticulation, et donc le même nombre de ligands disponibles pour permettre d'échanger des liaisons métal-ligands lors des processus de réparation. Ils n'ont cependant pas la même mobilité de chaînes dans la mesure où le matériau avec de l'acrylate d'éthyle a un module de stockage deux fois plus important que celui avec de l'acrylate de butyle. La Figure 3 - 63 présente les courbes de contrainte-élongation des matériaux pressés ou fissurés-réparés à 80°C, pendant 270 minutes et à 150 bar. Les deux échantillons non endommagés n'ont pas les mêmes propriétés à rupture : l'hybride avec l'acrylate d'éthyle a une contrainte à rupture de 0,8 MPa et une élongation à rupture de 600 % alors que celui avec l'acrylate de butyle a une contrainte à rupture de 0,2 MPa et une élongation à rupture de 300 % (Figure 3 - 64).

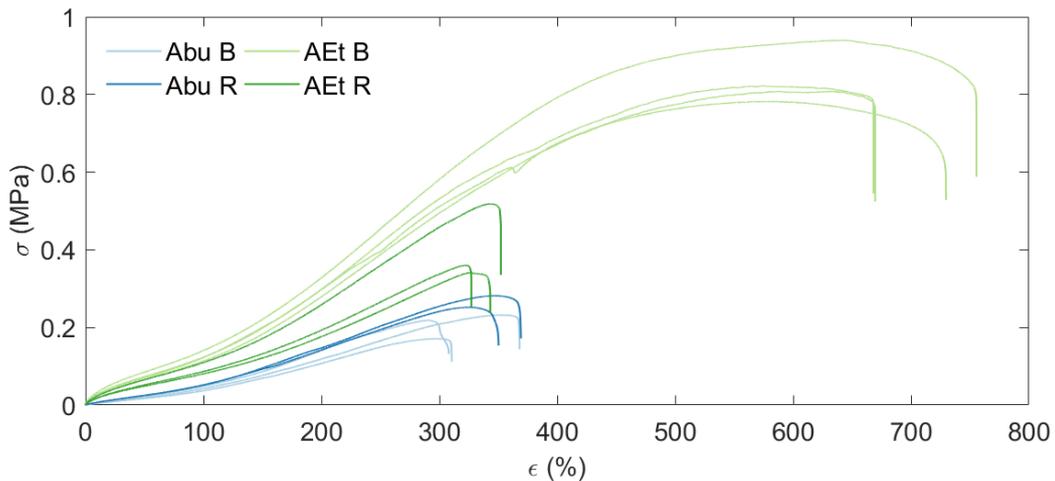


Figure 3 - 63 : Courbes de traction uniaxiale réalisées à 1 mm/min d'éprouvettes hybrides ( $f^\circ : Ti = 5 : 1$ ) avec 20 % de fonctions imidazoles et un comonomère acrylate de butyle (Abu) ou acrylate d'éthyle (AEt) brutes-pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

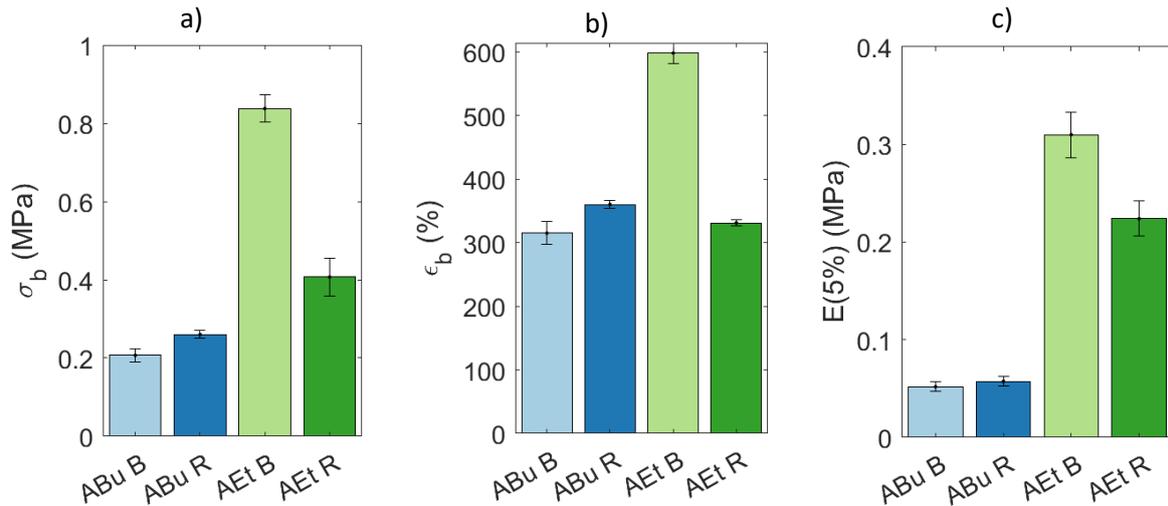


Figure 3 - 64 : a) Contraintes à rupture, c) élongations à rupture et d) modules élastiques à 5 % d'éprouvettes hybrides ( $f^\circ : Ti = 5 : 1$ ) avec 20 % de fonctions imidazoles et un comonomère acrylate de butyle (Abu) ou acrylate d'éthyle (AEt) brutes pressées (B) et d'éprouvettes fissurées-pressées (R) à 80°C – pendant 270 min – à 150 bar

Les efficacités de réparation (Figure 3 - 65), que ce soient en termes de contrainte à rupture, d'élongation à rupture ou de module à 5 % sont supérieures à 100 % pour le composé le plus mou. Alors que l'élastomère le plus rigide a des efficacités de réparation de l'ordre de 50 % pour les propriétés à rupture et de l'ordre de 70 % pour le module. La mobilité des chaînes influence donc grandement les propriétés de thermoréparation d'un matériau hybride.

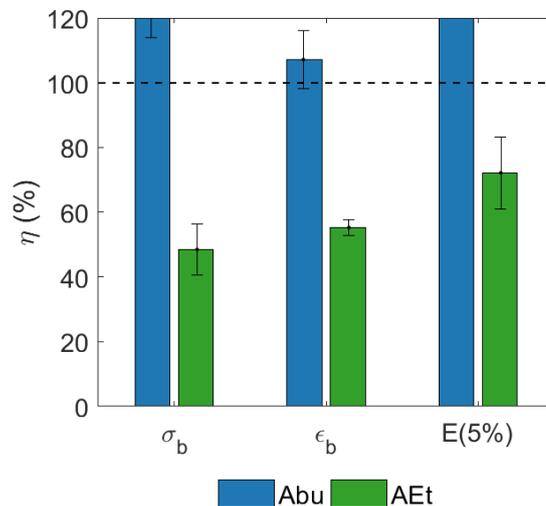


Figure 3 - 65 : Efficacités de réparation d'éprouvettes hybrides ( $f^\circ : Ti = 5 : 1$ ) avec 20 % de fonctions imidazoles et un comonomère acrylate de butyle (Abu) ou acrylate d'éthyle (AEt) fissurées-réparées à 80°C – 270 min – 150 bar

Cette observation est en accord avec les résultats précédemment obtenus : si la force de liaison influence les propriétés de réparation, les hybrides avec différents ligands du titane diffèrent également par les propriétés mécaniques du matériau, et en particulier le module élastique. La mobilité des segments de chaîne est donc aussi responsable des différences de thermoréparation des trois matériaux.

## II. D. La thermoréparation : une propriété multifactorielle

Les parties précédentes ont permis de mettre en avant différents paramètres influençant les propriétés de thermoréparation des matériaux hybrides synthétisés. Tout d'abord, les conditions de réparation (temps, température, pression), ont une influence sur les propriétés mécaniques des échantillons considérés, et sur la capacité qu'ont les matériaux hybrides à se réparer (Figure 3 - 66). Ainsi, réparer un matériau, par exemple H5-PVIm-20, pendant 180 minutes au lieu de 90 minutes permet d'augmenter à la fois le module élastique et l'efficacité de réparation. La température a le même effet sur les propriétés mécaniques des matériaux et les propriétés de thermoréparation. En revanche, dans les conditions de temps et de pression choisies, réparer des matériaux avec des liaisons métal-ligands fortes ( $\beta$ -cétoester-titane) à 150°C ne permet pas d'obtenir des efficacités de réparation maximales. Cependant, quatre cycles d'endommagement-réparation sur l'élastomère présentant de meilleures performances de réparation, montrent que la réparation de matériaux hybrides basée sur des échanges de liaisons métal-ligands est illimitée.

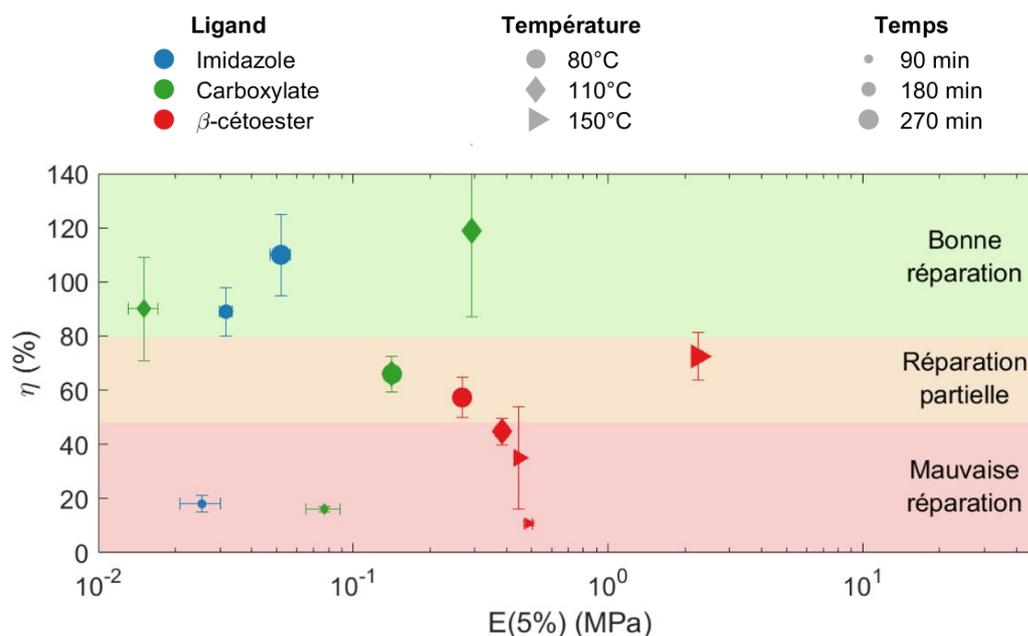


Figure 3 - 66 : Efficacités de réparation sur la contrainte à rupture en fonction du module à 5 % d'échantillons fissurés-réparés avec 20 % de fonctions pendantes et un taux ligands : titane de 5 : 1 pour différentes températures et durées de réparation

En outre, l'étude de la thermoréparation en fonction de paramètres structuraux, et en particulier en fonction du comonomère utilisé, a montré que la valeur du module élastique mesuré à 5 % de déformation, et par conséquent la mobilité des chaînes, impactent grandement les propriétés de thermoréparation des matériaux hybrides. Ainsi, l'échange de liaisons métal-ligands est favorisé pour des chaînes plus mobiles. Cependant, d'autres paramètres structuraux permettent de moduler à

la fois les propriétés mécaniques et les propriétés de thermoréparation : la composition du copolymère (par exemple pour H5-PVIm-20 vs H5-PVIm-28 sur la Figure 3 - 67) et ainsi le nombre de fonctions pendantes au sein de la matrice organique mais aussi la quantité de complexes de coordination, et donc le nombre de fonctions disponibles pour permettre des échanges de liaisons métal-ligands.

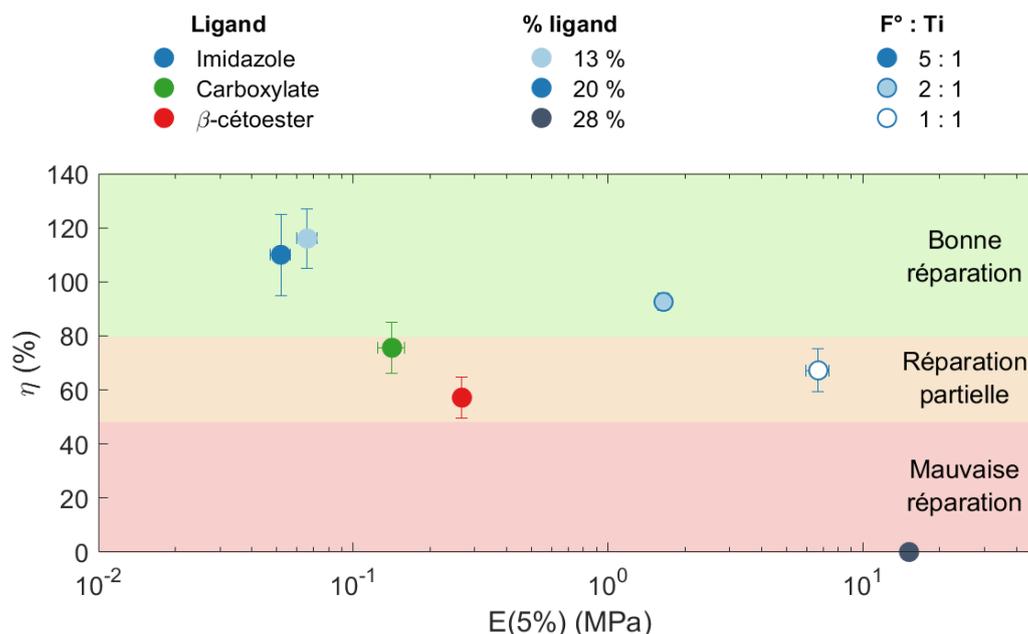


Figure 3 - 67 : Efficacités de réparation sur la contrainte à rupture en fonction du module à 5 % d'échantillons fissurés-réparés à 80°C, pendant 270 min et à 150 bar

Enfin, les propriétés de thermoréparation sont grandement influencées par la force de la liaison métal-ligand sur laquelle s'appuie la réorganisation du réseau (PVIm vs PMAA vs PMEAA sur la Figure 3 - 67). En effet, pour des modules élastiques comparables, les matériaux avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters se réparent moins bien que ceux avec des fonctions carboxylates imidazole.

L'utilisation de liaisons métal-ligands au sein de matériaux polyvinyliques permet donc de synthétiser des élastomères sur mesure en termes de propriétés mécaniques et de conditions de réparation.

### III. Mise en évidence de la dynamique des points de réticulation

Les propriétés de réparation décrites dans les parties précédentes montrent que les copolymères hybrides ont des points de réticulation qui peuvent être redistribués *via* l'échange de liaisons métal-ligands, sous l'effet d'une pression importante et de la température. L'objectif de cette

partie est d'évaluer les contributions de dynamique des chaînes par des mesures de relaxation de contrainte et de fluage.

### III. A. Bibliographie sur des systèmes thermoréparants

Dans les années 2010, l'équipe de Leibler cherche à développer des matériaux réparants appelés vitrimères. Ces polymères sont réticulés de manière covalente, mais les points de réticulation peuvent subir des échanges associatifs afin de réarranger le réseau dans le but d'obtenir des propriétés de réparation et de thermoformage. Ces matériaux s'appuient sur la réversibilité des réactions de transestérification,<sup>1,2</sup> de transcarbamoxylation,<sup>3</sup> de transcarbonation,<sup>4</sup> transalkylation des liaisons C-N,<sup>5</sup> et aussi sur des réactions d'échange entre des amines et des uréthanes vinylogues.<sup>6,7</sup>

Les vitrimères combinent les propriétés intéressantes des thermoplastiques et des thermodurcissables. Aux températures d'usage, ils possèdent le comportement d'un réseau chimique : ils ne fluent pas. Toutefois, en chauffant, le réseau peut se réorganiser de façon significative *via* un échange de liaisons. Il y a alors écoulement macroscopique tout en conservant l'intégrité du matériau. Cette classe de polymère est alors définie par les propriétés suivantes :

- Un vitrimère est un réseau de chaînes macromoléculaires liées entre elles de façon covalente. Il s'agit donc d'un réseau chimique capable de changer sa topologie sans perdre son intégrité *via* des réactions d'échange associatif à haute température. Le réseau est donc permanent et dynamique ;
- A haute température, la viscosité est contrôlée par les réactions d'échange entraînant une décroissance thermique de la viscosité selon une loi d'Arrhénius ;
- Le matériau a un comportement viscoélastique avec deux transitions thermiques et deux températures caractéristiques : la température de transition vitreuse et la température de réarrangement de la topologie du réseau,  $T_v$ , entre les états solide élastique et liquide viscoélastique.

Classiquement, la mise en évidence d'un comportement type vitrimère peut être effectuée par la mesure de la viscosité des matériaux à travers des expériences de fluage et par la construction d'un diagramme d'Angell (Figure 3 - 68) qui représente le logarithme de la viscosité en fonction de l'inverse de la température.

Ainsi, la viscosité des thermoplastiques suit une loi de William Landel Ferry :

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

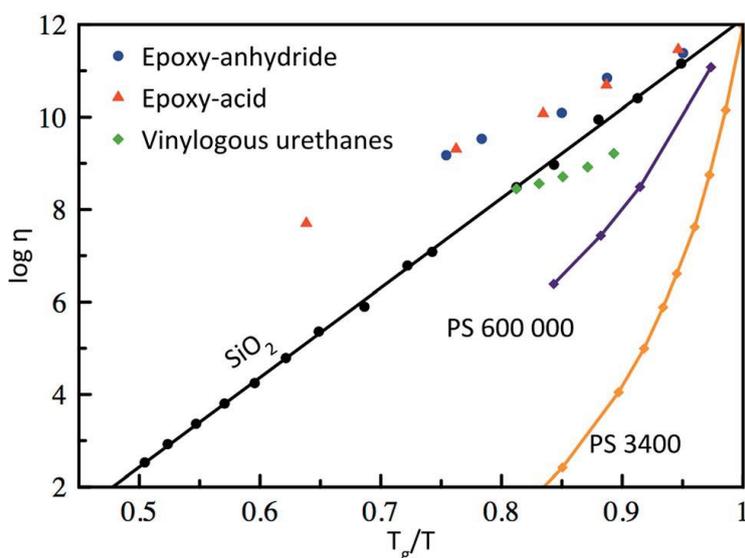


Figure 3 - 68 : Viscosité en fonction de la température de thermoplastiques (PS 3 400, PS 600 000), du verre ( $\text{SiO}_2$ ) et de différents vitrimères (époxy-anhydride, époxy-acide et uréthane vinylogue)<sup>8</sup>

Pour les verres et les vitrimères, la viscosité suit une loi d'Arrhénius :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

De plus, la mesure de la viscosité permet de déterminer la température de réarrangement topologique,  $T_v$ , qui correspond à la température pour laquelle  $\eta = 10^{12}$  Pa.s.<sup>9,10</sup> Deux cas peuvent alors être distingués. D'une part, le vitrimère a une température de transition vitreuse inférieure à sa température de réarrangement topologique (Figure 3 - 69 a). Pour  $T < T_g$ , le matériau est un solide vitreux. Pour  $T_g < T < T_v$ , le matériau est dans un état caoutchoutique. Les réactions d'échange sont alors trop lentes pour permettre un réarrangement du réseau. En revanche, lorsque la température est supérieure à la température de réarrangement topologique, l'écoulement est contrôlé par la cinétique des réactions d'échange des liens de réticulation.

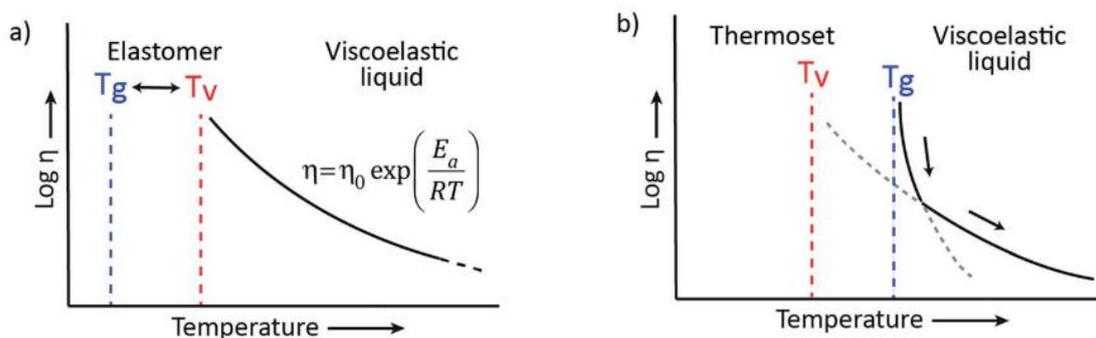


Figure 3 - 69 : Comportement viscoélastique des vitrimères a) dans le cas où  $T_g < T_v$  et b) dans le cas où  $T_v < T_g$ <sup>8</sup>

D'autre part, si un vitrimère a une température de transition vitreuse supérieure à sa température de réarrangement topologique, pour une température supérieure à  $T_g$ , il existe deux phases (Figure 3 - 69 b). Dans la première, la cinétique de réarrangement du réseau est limitée par la

diffusion, et les réarrangements sont donc gouvernés par les mouvements des chaînes. La viscosité suit alors une loi de William Landel Ferry. À des températures plus élevées, la cinétique de réarrangement est contrôlée par les réactions d'échange.

En marge de mesures de viscosité par des expériences de fluage, certains auteurs ont réalisé des expériences de relaxation de contrainte. Ils déterminent alors un temps caractéristique,  $\tau^*$ , mesuré lorsque 63 % des contraintes ont été relaxées. Les temps caractéristiques de relaxation suivent alors une loi d'Arrhénius dont l'énergie d'activation est souvent définie comme l'énergie nécessaire à la formation de nouveaux points de réticulation *via* des dynamiques d'échange. L'équation de Maxwell permet de relier ce temps caractéristiques à la viscosité,  $\eta$  :

$$\eta = \frac{1}{3} E' \tau^*$$

où  $E'$  est le module de stockage au plateau caoutchoutique mesuré en DMTA.

Cette estimation est valable quand la température de réarrangement topologique est supérieure à la température de transition vitreuse.

Le but des parties suivantes est de déterminer si les polymères hybrides synthétisés dans le cadre de cette étude se comportent comme des vitrimères.

### III. B. Expériences de fluage

Une expérience de fluage consiste à imposer une contrainte constante à un matériau viscoélastique et à suivre l'évolution de la déformation au cours du temps (Figure 3 - 70). Pour un polymère sous forme de réseau chimique tridimensionnel, une déformation élastique apparaît après application de la contrainte, suivie d'une déformation différée, puis la déformation reste constante au cours du temps. Pour un polymère non réticulé, une déformation élastique,  $\varepsilon_{inst}$ , apparaît dès l'application de la contrainte. Une déformation différée s'ensuit,  $\varepsilon_{diff}$ , caractéristique du caractère viscoélastique du matériau. Enfin, la déformation augmente linéairement avec le temps ce qui est dû au caractère visqueux du polymère. Ainsi, avec  $\eta_0$  la viscosité du polymère, la déformation totale au cours du temps est :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_{inst} + \varepsilon_{diff} + \frac{\sigma}{\eta_0} t$$

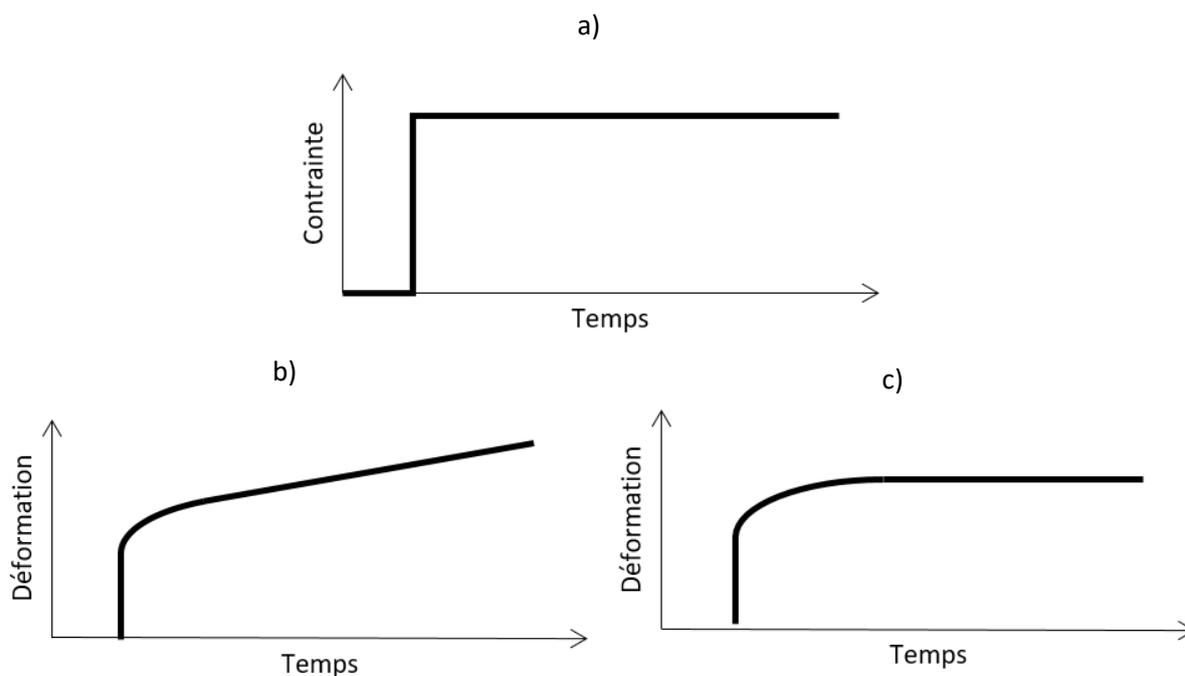


Figure 3 - 70 : a) Saut de contrainte et réponse en fluage b) d'un polymère non réticulé et c) d'un réseau polymère

Les expériences de fluage sur les matériaux hybrides ont été effectuées avec une contrainte en tension choisie dans le domaine linéaire viscoélastique. Un balayage en contrainte a donc été réalisé à 35°C et à 120°C, et est présenté en annexe III.E. Les mesures de fluage ont été réalisées avec une contrainte constante de 1 kPa pour les élastomères avec des fonctions imidazoles et de 6 kPa pour les deux autres matériaux. D'un point de vue qualitatif, les échantillons présentent, après ces essais, une extension irréversible avec une bonne stabilité dimensionnelle dans la mesure où les arrêtes des barreaux sont parfaitement nettes. Il n'y a donc pas eu de dé-réticulation des matériaux.

Les courbes de fluage des matériaux hybrides avec 20 % de fonctions pendantes et un taux ligands : titane de 5 : 1 sont données sur la Figure 3 - 71. Aux temps longs et à des températures inférieures à 60°C, la déformation semble constante au cours du temps. Ainsi, à basse température mais tout de même au-dessus de la température de transition vitreuse, les matériaux hybrides ont un comportement de réseau tridimensionnel comme l'ont montré les courbes de DMTA par la présence de plateaux caoutchoutiques. Lorsque la température est supérieure à 60°C environ, les courbes de fluage montrent clairement une augmentation de la déformation au cours du temps, alors que les polymères sont réticulés *via* des liaisons métal-ligands. Ceci s'explique par une réorganisation des points de réticulation s'appuyant sur l'échange de ligands au niveau des oligomères de titane. Les expériences de fluage permettent donc de montrer le caractère dynamique des points de réticulation au sein de ces polymères hybrides.

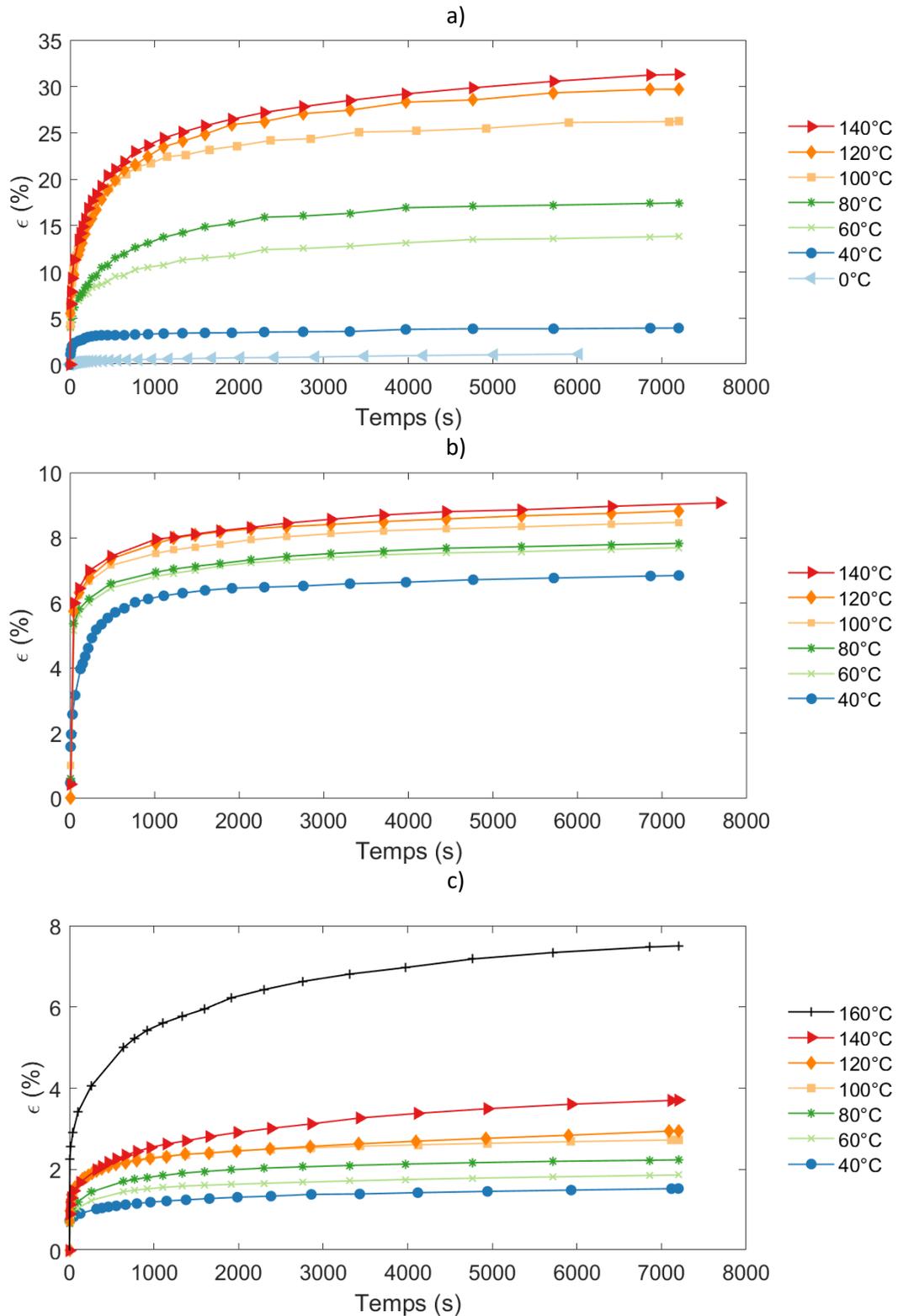


Figure 3 - 71 : Courbes de fluage de matériaux hybrides a) H5-PVIm-20 ( $\sigma = 1$  kPa), b) H5-PMAA-20 ( $\sigma = 6$  kPa) et c) H5-PMEAA-20 ( $\sigma = 6$  kPa) – mesures réalisées en tension

Les courbes de fluage permettent alors de mesurer la viscosité des matériaux. La Figure 3 - 72 présente un exemple de la mesure de la viscosité : on effectue une régression linéaire sur les points entre 3000 s et 8000 s pour s'affranchir du régime transitoire. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , compris entre 0,96 et 0,99 sont satisfaisants. La régression linéaire donne :

$$\varepsilon(t) = 8,3 \cdot 10^{-2} + 1,0 \cdot 10^{-6} t = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma}{\eta} t$$

Ainsi, l'ordonnée à l'origine permet de calculer le module à 140°C d'un hybride H5-PMAA-20 :  $E = 0,07$  MPa. Ce résultat est en adéquation avec le module de stockage mesuré en DMTA dans le chapitre 2 :  $E'(140^\circ\text{C}) = 0,3$  MPa. De plus, le coefficient directeur de la droite nous permet de calculer la viscosité :  $\eta = 5,8 \cdot 10^9$  Pa.s.

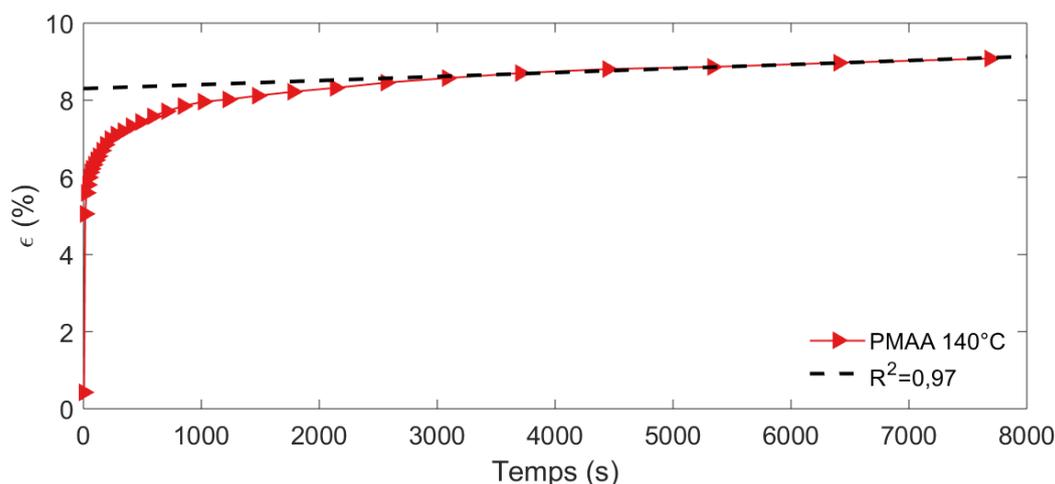


Figure 3 - 72 : Mesure de la viscosité sur une courbe de fluage à 140°C d'un H5-PMAA-20

Les viscosités ainsi calculées sont tracées en fonction de l'inverse de la température sur la Figure 3 - 73 pour chacun des élastomères. Les viscosités diminuent avec l'augmentation de la température. De plus, la viscosité des élastomères avec des fonctions imidazoles et des fonctions carboxylates suit une loi exponentielle avec l'inverse de la température comme le témoignent les coefficients de détermination supérieurs à 0,93. En revanche, pour les copolymères avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters, le logarithme de la viscosité n'est pas linéaire avec l'inverse de la température ( $R^2=0,87$ ). Il semble y avoir deux régimes : le premier quand la température est inférieure à 100°C et le second quand la température est supérieure à 100°C.

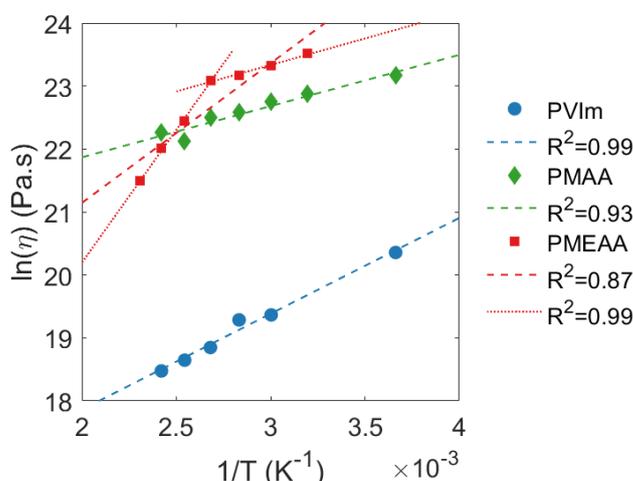


Figure 3 - 73 : Diagramme d'Angell des copolymères avec 20 % de fonctions imidazoles (PVIIm), carboxylates (PMAA) ou  $\beta$ -cétoesters (PMEAA) et un taux  $f^\circ : T_i$  de 5 : 1 et régressions linéaires associées

Si la variation de la viscosité suit une loi d'Arrhénius, on peut y associer une énergie d'activation :

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

Alors, la température de réarrangement topologique est calculée comme la température à laquelle la viscosité atteint  $10^{12}$  Pa.s (Tableau 3 - 5).

Tableau 3 - 5 : Energies d'activation issues des mesures de viscosité en fluage de matériaux H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20

	Imidazole	Carboxylate	$\beta$ -cétoesters
$E_a$ (kJ/mol) / 1 régime	$13 \pm 2,0$	$6,8 \pm 2,1$	$18 \pm 8$
$E_a$ (kJ/mol) / 2 régimes	/	/	$T \leq 100^\circ\text{C} : 7,0 \pm 2,2$ $T \geq 100^\circ\text{C} : 35 \pm 6$
$T_v$ ( $^\circ\text{C}$ )	-154	-163	-70

Ces énergies calculées semblent particulièrement faibles. Pour rappel, l'énergie d'activation des liaisons hydrogène est de 20 à 40 kJ/mol. Les énergies d'activation sont également très inférieures à celles calculées pour les vitrimères, entre 60 kJ/mol et 150 kJ/mol.<sup>1-3,5,6,11-14</sup> De plus, les températures de réarrangement topologique déterminées sont de l'ordre de  $-100^\circ\text{C}$ , elles seraient donc bien inférieures à la température de transition vitreuse des copolymères hybrides. En suivant ce modèle, l'échange, à l'échelle moléculaire, serait possible quelle que soit la température employée, même sous la température de transition vitreuse. Cependant, comme l'ont montré les parties I et II, à l'échelle macroscopique, sur l'échelle de temps étudiée (quatre heures et trente minutes ou vingt-quatre heures), il faut une température supérieure à l'ambiante pour observer une réparation, et ce particulièrement pour des matériaux avec des forces de liaisons importantes. La contribution de la dynamique des chaînes limite alors le réarrangement du réseau.

### III. C. Expériences de relaxation de contrainte

Les essais de relaxation de contrainte consistent à imposer une déformation à un échantillon, et à mesurer la contrainte au cours du temps (Figure 3 - 74). Après le saut de déformation, une contrainte élastique apparaît instantanément puis diminue au cours du temps en raison du caractère élastique des polymères. Dans le cas d'un polymère non réticulé (Figure 3 - 74 b), à des temps très longs, la contrainte atteint une valeur quasi-nulle alors que dans le cas d'un réseau polymère (Figure 3 - 74 b), la contrainte atteint un plateau aux temps longs.

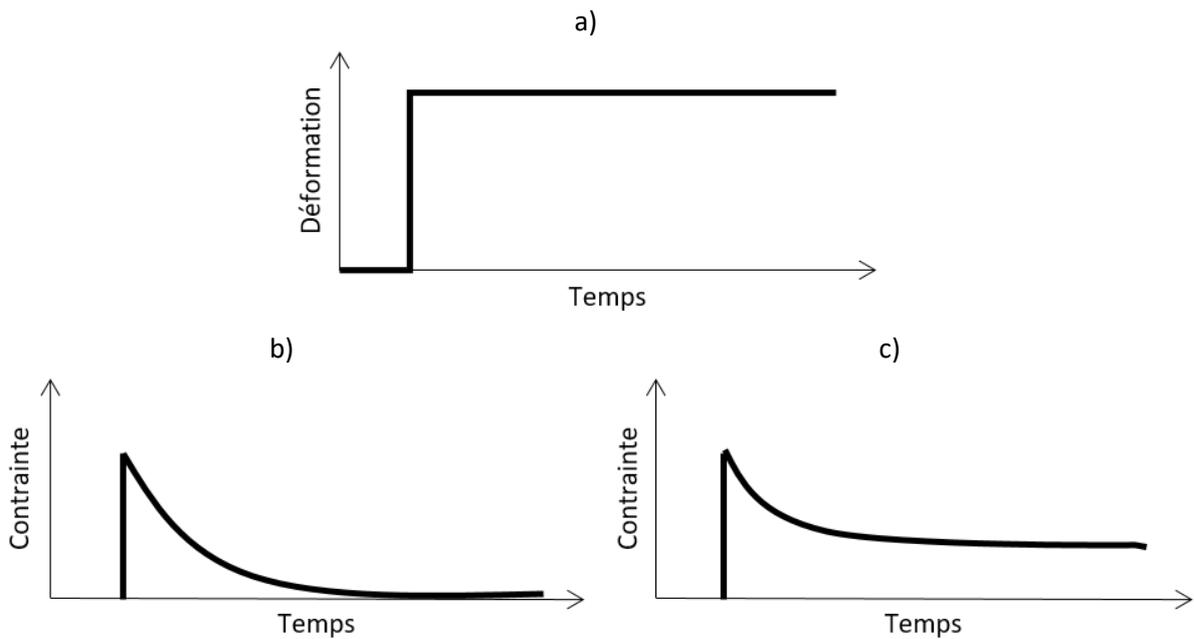


Figure 3 - 74 : a) Saut de déformation et réponse en relaxation de contrainte b) d'un polymère non réticulé et c) d'un réseau polymère

Les courbes de balayage en déformation de torsion des trois matériaux hybrides sont présentées sur l'annexe III.D. Ces courbes permettent de déterminer quelle déformation appliquer pour des expériences de relaxation de contrainte afin d'effectuer les mesures dans le domaine viscoélastique linéaire : 1 % pour les échantillons avec des ligands imidazoles, 0,5 % pour ceux avec des ligands carboxylates et  $\beta$ -cétoesters.

La Figure 3 - 75 présente les courbes de relaxation de contrainte en torsion des trois matériaux, réalisées pendant trois heures, à différentes températures. Les courbes représentent le module de cisaillement normalisé par le module mesuré 0,20 s après le saut de déformation, et donc après un éventuel régime transitoire. À chaque température, une mesure de relaxation de contrainte est réalisée à cinq reprises et la Figure 3 - 75 ne montre que les courbes représentatives de ces essais.

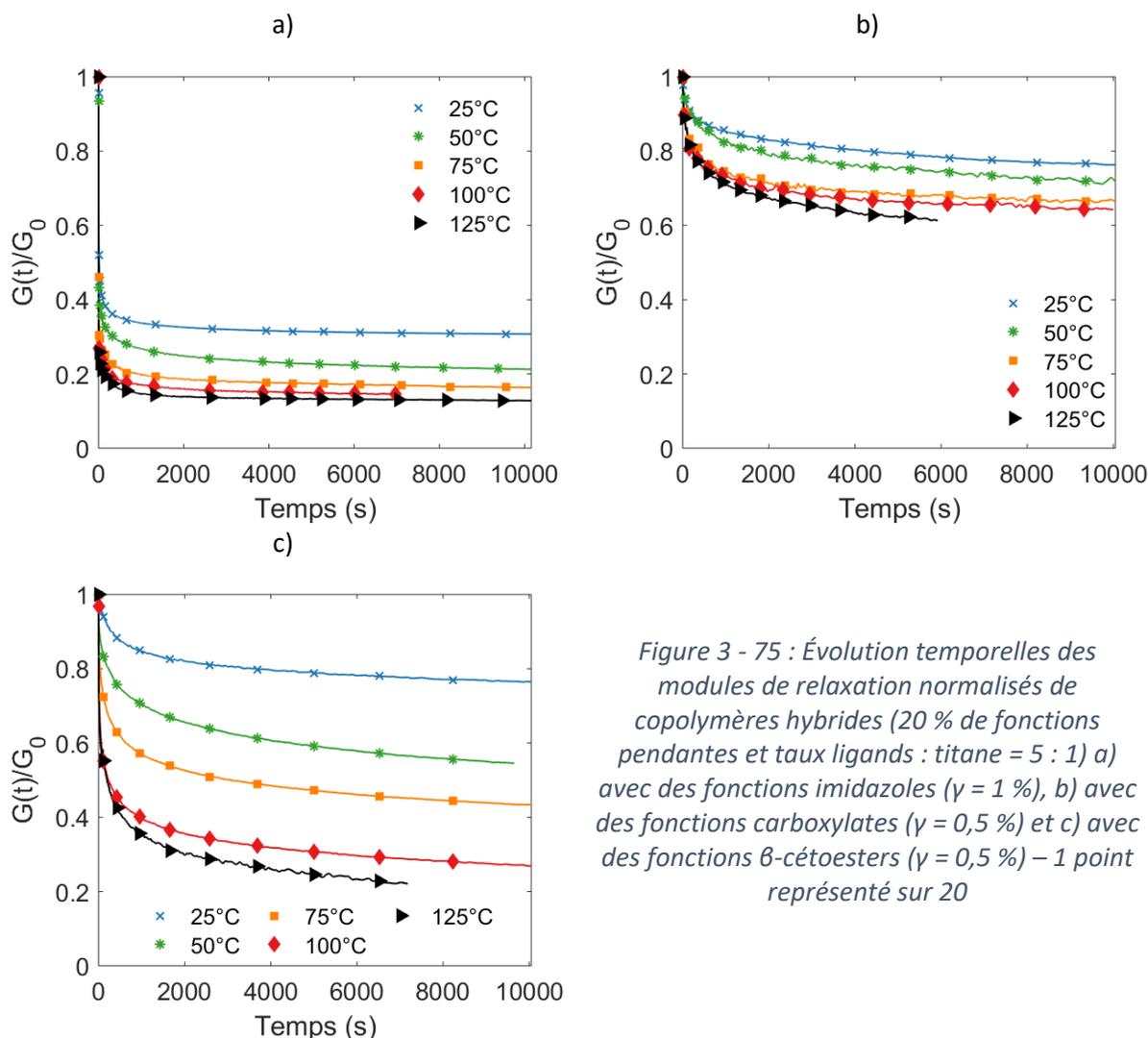


Figure 3 - 75 : Évolution temporelle des modules de relaxation normalisés de copolymères hybrides (20 % de fonctions pendantes et taux ligands : titane = 5 : 1) a) avec des fonctions imidazoles ( $\gamma = 1\%$ ), b) avec des fonctions carboxylates ( $\gamma = 0,5\%$ ) et c) avec des fonctions  $\beta$ -cétosters ( $\gamma = 0,5\%$ ) – 1 point représenté sur 20

Pour chacun des échantillons, le module diminue fortement dans les premières minutes du test puis semble atteindre un plateau aux temps longs, plateau caractéristique de polymères réticulés. La valeur du plateau est d'autant plus faible que la température est élevée. De même, il apparaît que la température accélère le phénomène de relaxation aux temps courts. De plus, les élastomères avec des fonctions imidazoles relaxent plus et plus rapidement que les deux autres matériaux, ce qui est en accord avec une dynamique de chaînes plus importante pour des liaisons métal-ligands plus faibles.

Le comportement en relaxation de contrainte d'un matériau viscoélastique peut être modélisé par le modèle de Maxwell. Ce modèle fait une analogie des composantes élastiques et dissipatives avec un montage en série d'un ressort de module  $E$  et d'un amortisseur de viscosité  $\eta$ . Dans le cas d'une expérience de relaxation de contrainte, le modèle simple permet de décrire le module de relaxation en fonction du temps :

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

Pour des phénomènes de relaxation plus complexes, le modèle de Maxwell généralisé correspond à un montage en parallèle d'un ressort avec N branches constituées d'un ressort et d'un amortisseur en série. Alors, le module de relaxation est décrit de la manière suivante :

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

Le terme  $G_{\infty}$  fait état d'un réseau tridimensionnel et permet de traduire la présence d'un plateau aux temps longs sur les courbes de relaxation comme on le voit sur les courbes de la Figure 3 - 75. Les courbes de relaxation de contrainte ont donc été modélisées par un modèle de Maxwell généralisé à deux, trois ou quatre branches selon les équations suivantes :

Modèle à deux branches :

$$\frac{G(t)}{G_0} = a \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + b$$

Modèle à trois branches :

$$\frac{G(t)}{G_0} = a \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + b \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + c$$

Modèle à quatre branches :

$$\frac{G(t)}{G_0} = a \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + b \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + c \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) + d$$

La Figure 3 - 76 présente la courbe de relaxation d'un échantillon H5-PMEAA-20 réalisée à 100°C (seul 1 point sur 10 est représenté). Chacun des modèles est également représenté sur la figure. Les courbes montrent que le modèle à quatre branches permet le mieux de décrire la variation du module de relaxation. En effet, les coefficients de détermination valent 0,873, 0,986 et 0,998 pour les modèles à deux, trois ou quatre branches respectivement. Nous avons donc choisi de modéliser les courbes de relaxation de contrainte avec un modèle à quatre branches. Seules les courbes de relaxation de contrainte dont les modélisations ont un coefficient de détermination supérieur à 0,97 sont prises en compte.

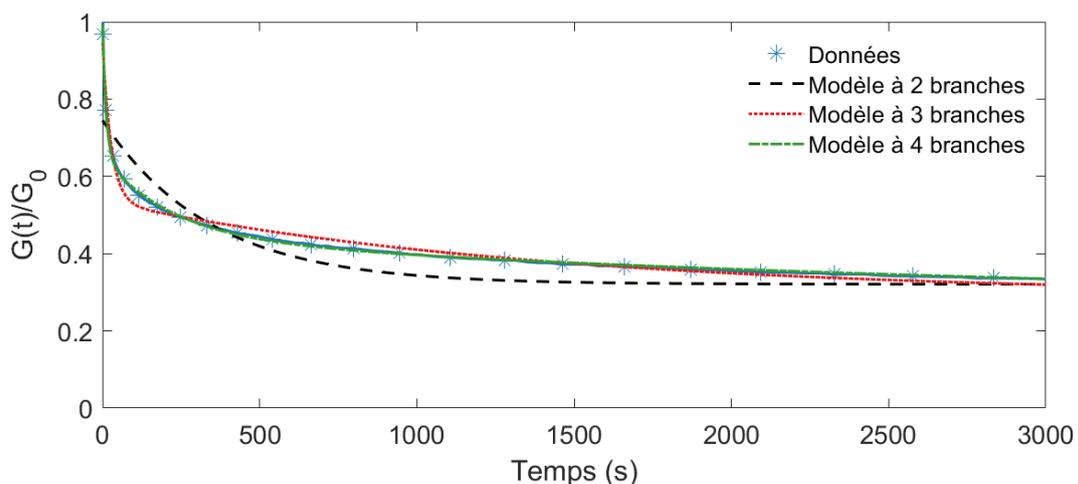


Figure 3 - 76 : Évolution temporelle du module de relaxation normalisé d'une expérience de relaxation de contrainte réalisée à 100°C, avec une déformation de 0,5 %, sur un matériau H5-PMEAA-20 et modélisations du modèle de Maxwell généralisé à deux, trois ou quatre branches

Il ressort ainsi trois temps de relaxation :  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  et  $\tau_3$ . Les valeurs données de ces temps caractéristiques sont la moyenne de cinq mesures. Les barres d'erreurs correspondent à un intervalle de confiance de 64 % (écart-type). Les temps caractéristiques sont reportés dans le Tableau 3 - 6, le Tableau 3 - 7 et le Tableau 3 - 8.  $\tau_1$  est de l'ordre de 1000 s,  $\tau_2$  est de l'ordre de 100 s et  $\tau_3$  de l'ordre de 10 s pour les matériaux hybrides avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters ou de l'ordre de la seconde pour les deux autres types de matériaux.

Tableau 3 - 6 : Temps caractéristiques issus d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches sur des expériences de relaxation de contrainte réalisées sur un matériau H5-PVIm-20 (Figure 3 - 75 a)

Température	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)
50°C	$(9,1 \pm 1,4) \cdot 10^2$	$(2,7 \pm 0,05) \cdot 10^1$	$(6,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
75°C	$(8,4 \pm 2,1) \cdot 10^2$	$(2,8 \pm 0,6) \cdot 10^1$	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$
100°C	$(5,0 \pm 1,2) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,6) \cdot 10^1$	$(2,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-1}$
125°C	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^1$	$(2,3 \pm 0,9) \cdot 10^{-1}$

Tableau 3 - 7 : Temps caractéristiques issus d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches sur des expériences de relaxation de contrainte réalisées sur un matériau H5-PMAA-20 (Figure 3 - 75 b)

Température	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)
25°C	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^1$
50°C	$(2,3 \pm 0,25) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$1,9 \pm 1,3$
75°C	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(7,7 \pm 2,3) \cdot 10^{-1}$
100°C	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(9,7 \pm 0,3) \cdot 10^1$	$(1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$
125°C	$(1,8 \pm 0,8) \cdot 10^3$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(5,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-2}$

Tableau 3 - 8 : Temps caractéristiques issus d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches sur des expériences de relaxation de contrainte réalisées sur un matériau H5-PMEEA-20 (Figure 3 - 75 c)

Température	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)
50°C	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(4,0 \pm 0,1) \cdot 10^1$
75°C	$(3,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(3,6 \pm 0,05) \cdot 10^2$	$(3,4 \pm 0,1) \cdot 10^1$
100°C	$(3,1 \pm 0,8) \cdot 10^3$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^1$
125°C	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$6,7 \pm 0,4$

La Figure 3 - 77 représente ces mêmes temps caractéristiques en fonction de la température. Quel que soit le temps caractéristique ou le type de liaison métal-ligand considérée, le temps caractéristique diminue avec l'augmentation de température. Les contraintes relaxent logiquement plus vite après une élévation de température.

De plus, les temps caractéristiques sont plus grands pour les copolymères avec une liaison métal-ligand plus forte : à 75°C, par exemple,  $\tau_1 = 3800$  s pour un hybride avec des ligands  $\beta$ -cétoesters chélatants,  $\tau_1 = 2300$  s pour celui avec des ligands carboxylates pontants, et  $\tau_1 = 840$  s pour celui avec des ligands imidazoles monodentates. Deux effets peuvent expliquer cela : la force de liaison et la rigidité intrinsèque du copolymère.

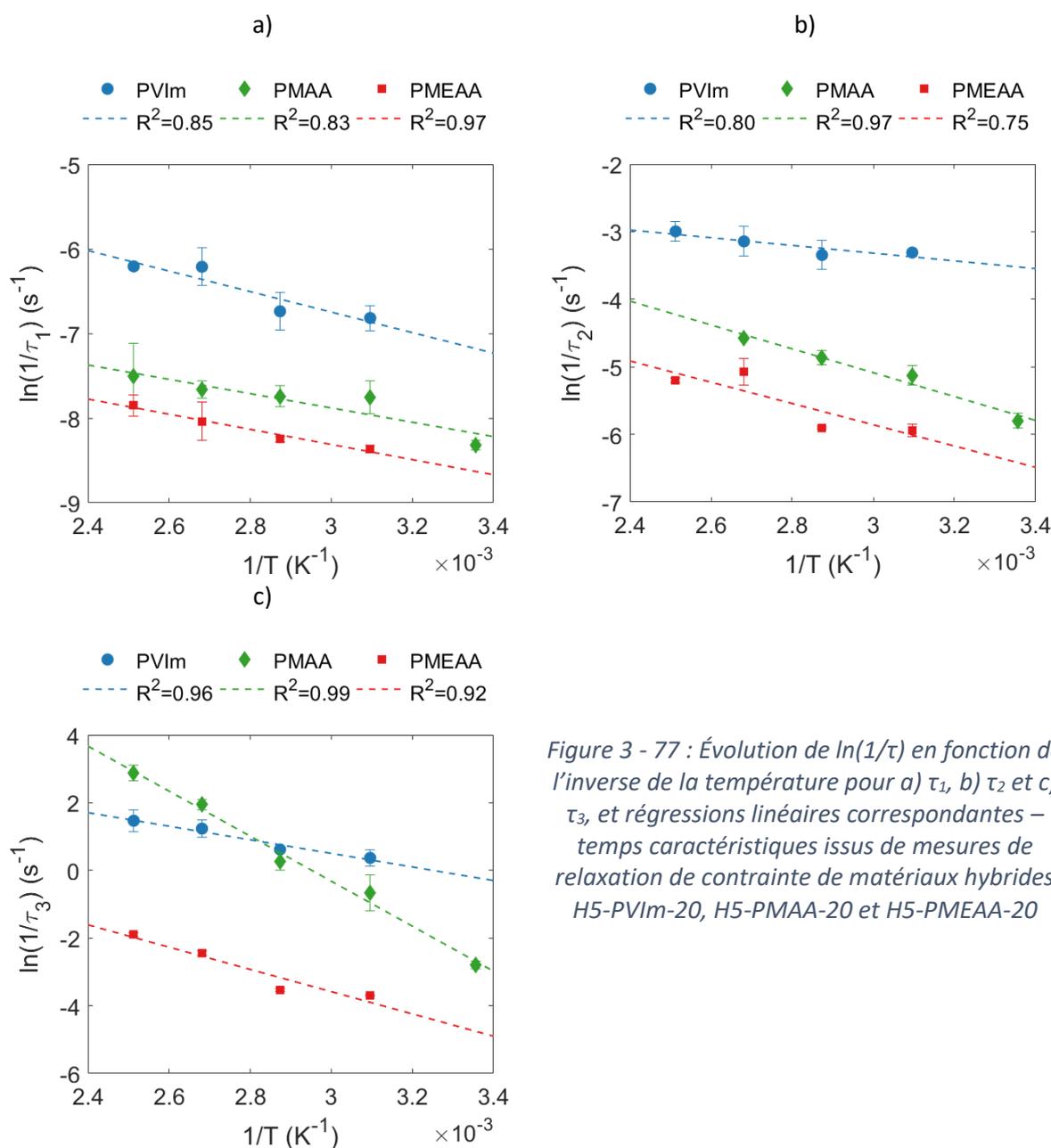


Figure 3 - 77 : Évolution de  $\ln(1/\tau)$  en fonction de l'inverse de la température pour a)  $\tau_1$ , b)  $\tau_2$  et c)  $\tau_3$ , et régressions linéaires correspondantes – temps caractéristiques issus de mesures de relaxation de contrainte de matériaux hybrides H5-PVIIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20

La littérature associée à ces temps caractéristiques une énergie d'activation,  $E_a$ , à l'aide d'une loi d'Arrhénius où  $R$  est la constante des gaz parfait et  $A$  une constante :

$$\frac{1}{\tau} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Les énergies d'activation sont donc calculées par régression linéaire pondérée pour prendre en compte les barres d'erreur et sont données dans le Tableau 3 - 9. Les coefficients de détermination sont compris entre 0,75 et 0,99 ce qui est satisfaisant.

Tableau 3 - 9 : Énergies d'activation calculées par une loi d'Arrhénius sur les temps caractéristiques de relaxation de contrainte

	Imidazole	Carboxylate	$\beta$ -cétoester
$E_{a,1}$ (kJ/mol)	$8,9 \pm 4,1$	$8,5 \pm 2,7$	$6,2 \pm 3,4$
$E_{a,2}$ (kJ/mol)	$3,9 \pm 3,3$	$14 \pm 2$	$15 \pm 2$
$E_{a,3}$ (kJ/mol)	$18 \pm 11$	$56 \pm 4$	$22 \pm 1$

La Figure 3 - 78 représente les trois énergies d'activation en fonction du ligand considéré. L'énergie la moins grande,  $E_{a,1}$ , ne varie pas en fonction du ligand : elle est de l'ordre de 8 kJ/mol. Cette énergie correspond aux temps de relaxation grands. Pour l'énergie médiane,  $E_{a,2}$ , il y a une différence importante entre le ligand imidazole monodentate et les ligands bidentates qu'ils soient pontants pour les carboxylates ou chélatants pour les  $\beta$ -cétoesters. En revanche, pour l'énergie d'activation correspondant aux temps courts,  $E_{a,3}$ , c'est le copolymère avec des fonctions carboxylates qui se distingue des deux autres avec une énergie d'activation de l'ordre de 50 kJ/mol alors que les copolymères hybrides avec des liaisons imidazoles ou  $\beta$ -cétoesters ont des énergies d'activation de l'ordre de 20 kJ/mol.

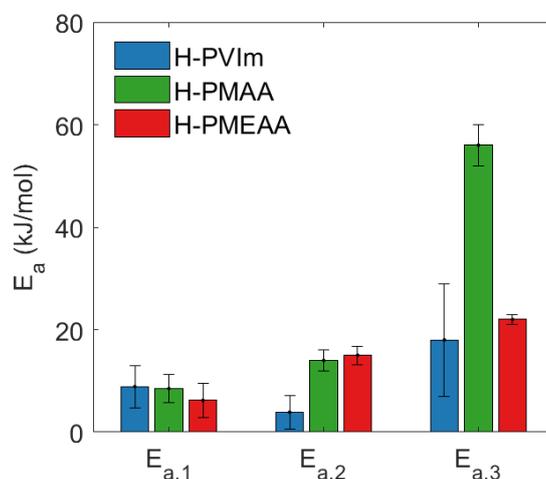


Figure 3 - 78 : Énergies d'activation calculées à partir de mesures de relaxation de contrainte pour des copolymères avec 20 % de fonctions imidazoles (PVIm), carboxylates (PMAA) ou  $\beta$ -cétoesters (PMEAA) et un taux  $f^\circ : T_i$  de 5 : 1

Afin de mieux appréhender la contribution des points de réticulation dynamiques aux phénomènes de relaxation de contrainte, un copolymère poly(VIm-co-Abu) (poly(MAA-co-Abu) ou poly(MEAA-co-Abu)) réticulé de manière covalente a été synthétisé. Pour cela, les monomères VIm (MAA ou MEAA) et Abu ont été copolymérisés avec un monomère diacrylate de fonctionnalité 4 : le 1,6-hexanediol diméthacrylate, diMH (Figure 3 - 79).

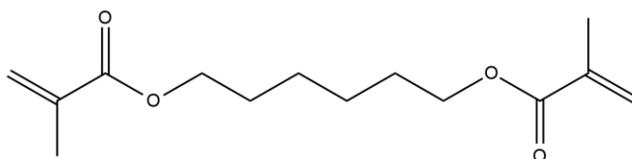


Figure 3 - 79 : Formule topologique du 1,6-hexanediol diméthacrylate (diMH)

Ce copolymère purement organique est synthétisé pour être un matériau modèle. Le rapport molaire VIm : Abu (MAA : Abu, ou MEAA : Abu) est donc fixé à 20 : 80. De plus, les points de réticulation des matériaux hybrides sont constitués d'un oligomère de titane lié par des ligands et la chimie du titane nous indique que les ligands carboxylates et  $\beta$ -cétoesters se lient de manière équimolaire avec les alcoxydes de titane. Ainsi, les copolymères organiques ont été synthétisés avec un rapport molaire VIm : diMH (MAA : diMH ou MEAA : diMH) de 10 : 1 pour les comparer avec des matériaux hybrides avec un taux ligands : titane de 5 : 1.

Les matériaux sont donc synthétisés par copolymérisation radicalaire en masse avec 1 %wt d'AIBN. La synthèse a lieu à 80°C pendant 17 heures sans agitation. Les matériaux obtenus sont des monolithes sans défauts visibles.

Dans la suite, un copolymère purement organique poly(VIm-co-Abu-co-diMH) est appelé O-PVIm ; un copolymère purement organique poly(MAA-co-Abu-co-diMH) est appelé O-PMAA ; un copolymère purement organique poly(MEAA-co-Abu-co-diMH) est appelé O-PMEAA.

Afin d'estimer la conversion des monomères avec ce protocole de synthèse, les spectres infrarouges ont été réalisés (Figure 3 - 80). La bande caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons C=C de la 1-vinylimidazole est attendue à 1680-1620  $\text{cm}^{-1}$ , et les bandes de vibration d'élongation des liaisons C=C d'un acrylate sont attendues à 1640  $\text{cm}^{-1}$  et à 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres montrent qu'il n'y a pas de monomères résiduels.

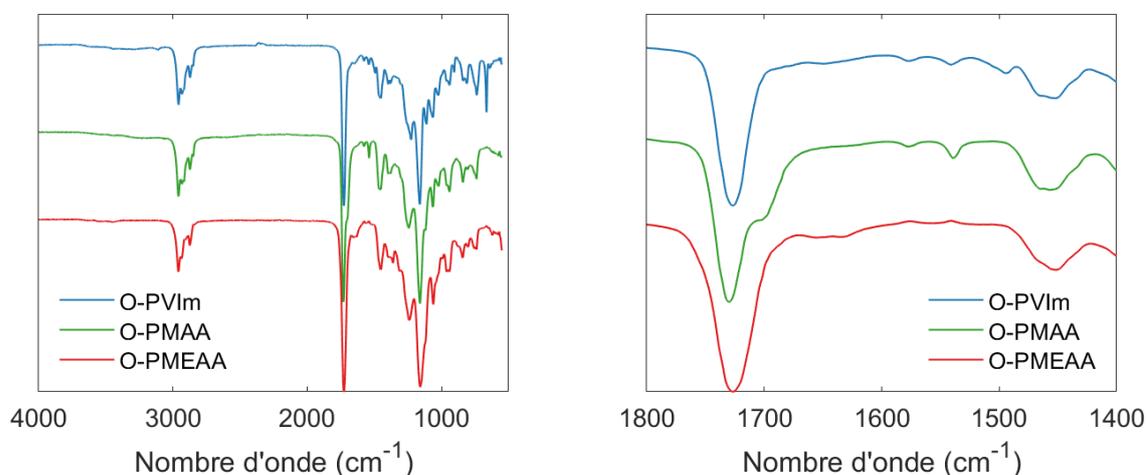


Figure 3 - 80 : Spectres infrarouges de copolymères O-PVIm, O-PMAA et O-PMEAA

Les copolymères organiques ont été testés en DMTA afin de s'assurer qu'ils ont les mêmes propriétés mécaniques que les copolymères hybrides. Pour les échantillons avec des fonctions imidazoles (Figure 3 - 81), la température de transition vitreuse est de 10°C pour le copolymère hybride et de 0°C pour le copolymère organique. De plus, le module au plateau caoutchoutique (Tableau 3 - 10) est 50 fois supérieur pour le copolymère organique (0,2 MPa) par rapport au copolymère hybride (0,05 MPa).

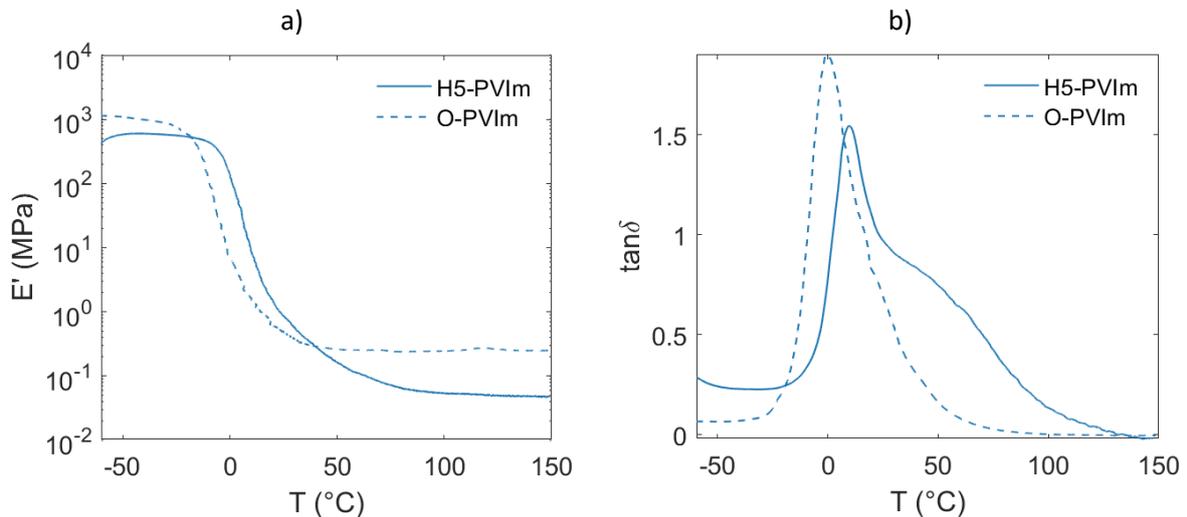


Figure 3 - 81 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de matériaux hybrides H5-PVIm-20 et de copolymères organiques O-PVIm – mesures réalisées à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,1 % et à 1 Hz

Les échantillons avec des fonctions carboxylates (Figure 3 - 82) ont une différence sur la température de transition vitreuse encore plus importante : -28°C pour l'hybride et 46°C pour le copolymère organique. Toutefois, les modules de stockage dans le domaine vitreux et dans le plateau caoutchoutique sont très semblables (Tableau 3 - 10).

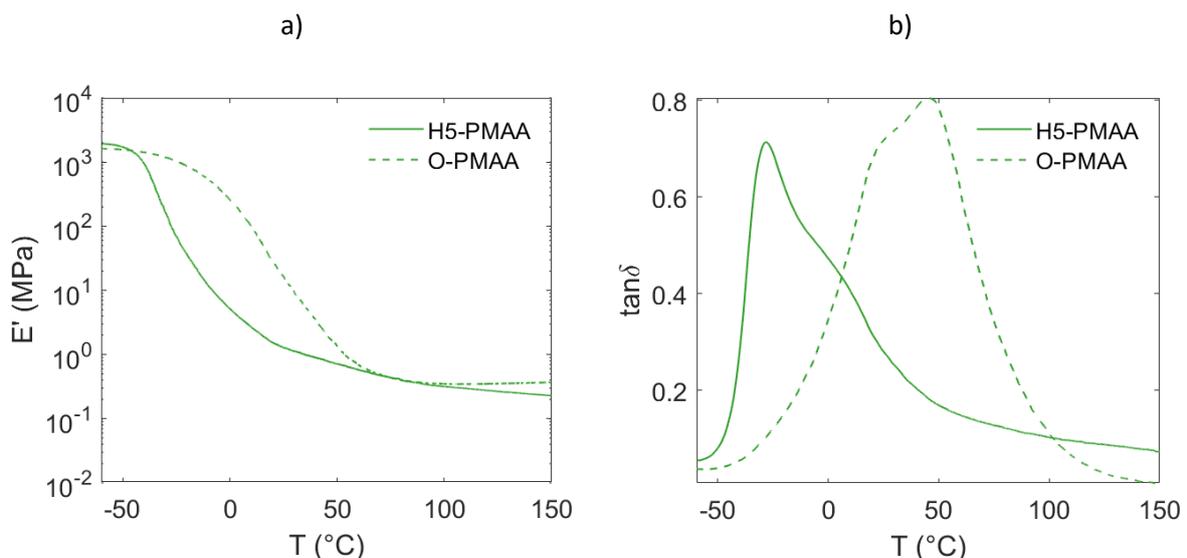


Figure 3 - 82 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de matériaux hybrides H5-PMAA-20 et de copolymères organiques O-PMAA – mesures réalisées à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,1 % et à 1 Hz

Pour les échantillons avec des fonctions  $\beta$ -cétocesters (Figure 3 - 83), les courbes de DMTA sont très proches : la température de transition vitreuse d'un copolymère hybride est de 2°C et celle du copolymère organique est de -7°C. Les modules de stockage à 100°C sont tous deux de l'ordre de 0,4 MPa (Tableau 3 - 10).

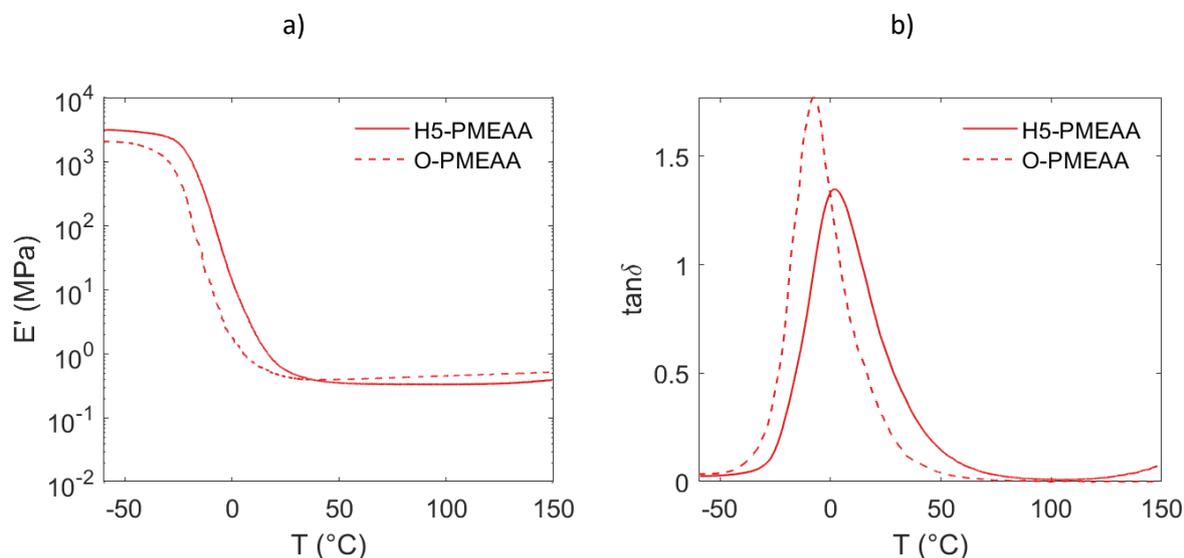


Figure 3 - 83 : a) Modules de conservation,  $E'$  et b) facteurs de perte,  $\tan\delta$  de matériaux hybrides H5-PMEAA-20 et de copolymères organiques O-PMEAA – mesures réalisées à 2°C/min avec une déformation en tension de 0,1 % et à 1 Hz

Tableau 3 - 10 : Modules de stockage à 100°C et  $T_\alpha$  issus de mesures DMA de copolymères hybrides H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20 et de copolymères organiques O-PVIm, O-PMAA et O-PMEAA

	H5-PVIm	O-PVIm	H5-PMAA	O-PMAA	H5-PMEAA	O-PMEAA
$E'(100^\circ\text{C})$ (MPa)	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$4,6 \cdot 10^{-1}$
$T_\alpha$ (°C)	10	0	-28	46	2	-7

Ainsi, les analyses DMTA montrent que les copolymères réticulés de manière organique ont, aux températures des essais de relaxation de contrainte, des modules de stockage proches de ceux des polymères hybrides.

Les trois copolymères organiques ont été pressés à 110°C, pendant 270 minutes et à 150 bar après avoir été découpés en morceaux. Si les échantillons présentent une certaine adhésion, ils ne sont pas réparés (Figure 3 - 84). Les copolymères sont donc « thermoréparables » uniquement dans le cas de points de réticulation dynamiques.

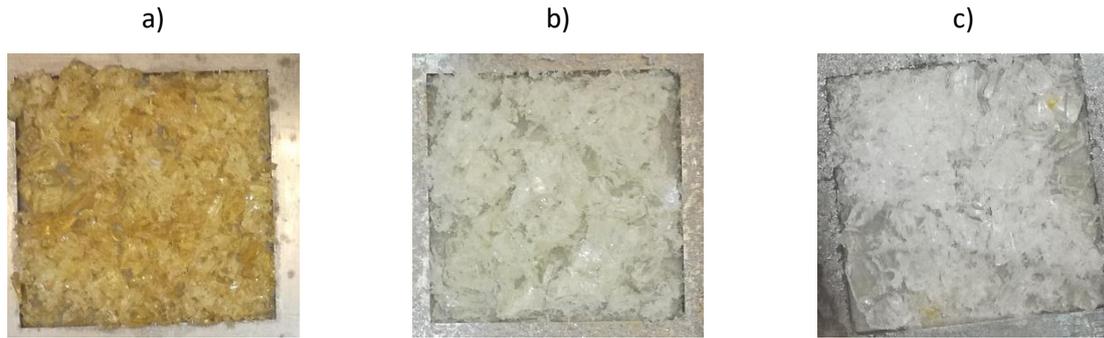


Figure 3 - 84 : Copolymères a) O-PVIm, b) O-PMAA et c) O-PMEAA après avoir été découpés et pressés à 110°C, pendant 270 min et à 150 bar (moules de 4 cm x 4 cm x 0,5 cm)

Les mesures de balayages en amplitude permettant de déterminer le domaine viscoélastique linéaire sont présentées dans l'annexe III.D. Les courbes de relaxation de contrainte sont réalisées avec un saut de déformation de 1 %, et sont données sur la Figure 3 - 85.

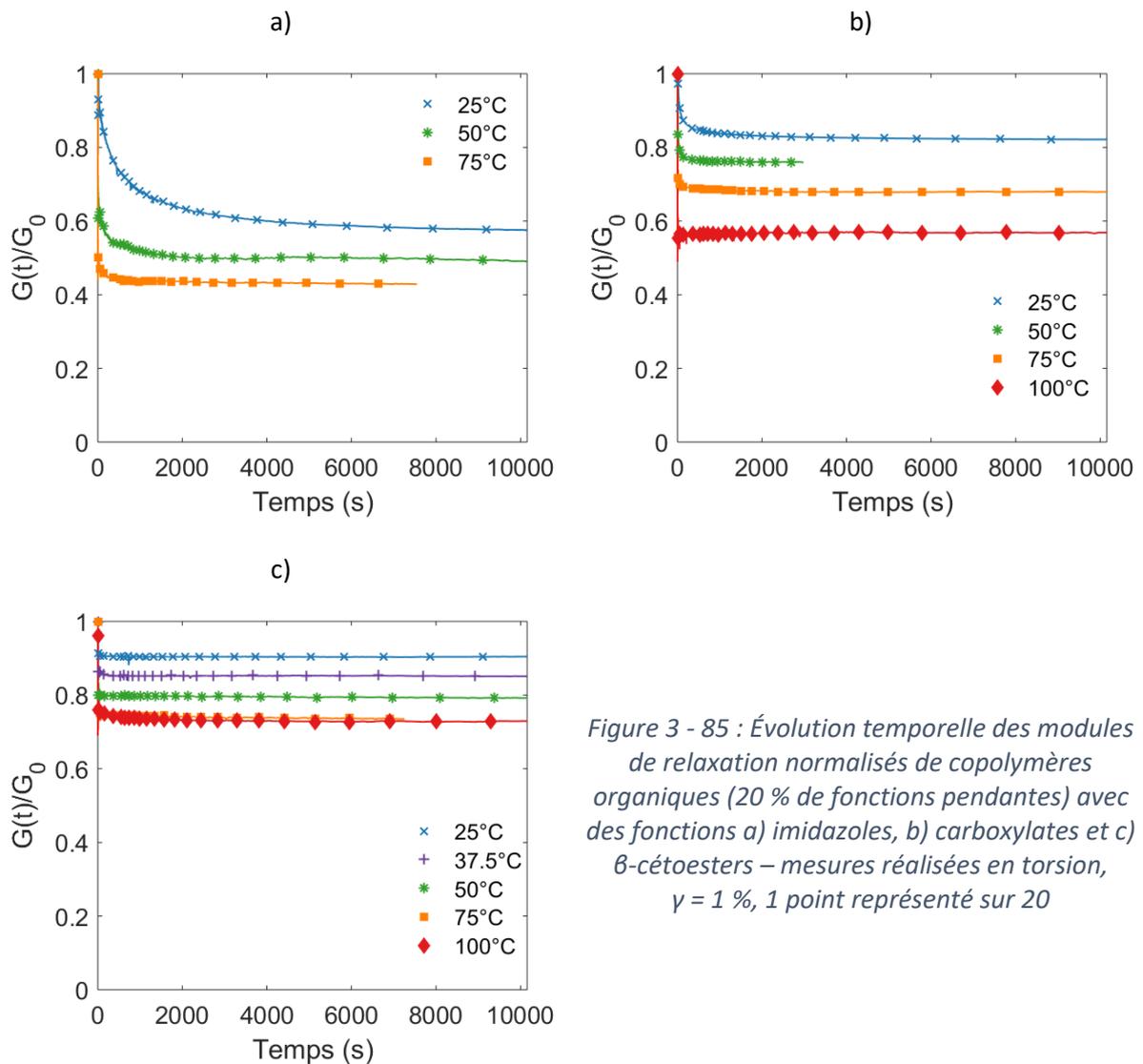


Figure 3 - 85 : Évolution temporelle des modules de relaxation normalisés de copolymères organiques (20 % de fonctions pendantes) avec des fonctions a) imidazoles, b) carboxylates et c)  $\beta$ -cétoesters – mesures réalisées en torsion,  $\gamma = 1 \%$ , 1 point représenté sur 20

Les temps caractéristiques issus de ces essais de relaxation de contrainte sont donnés sur la Figure 3 - 86 et sur les Tableaux Tableau 3 - 11, Tableau 3 - 12 et Tableau 3 - 13:

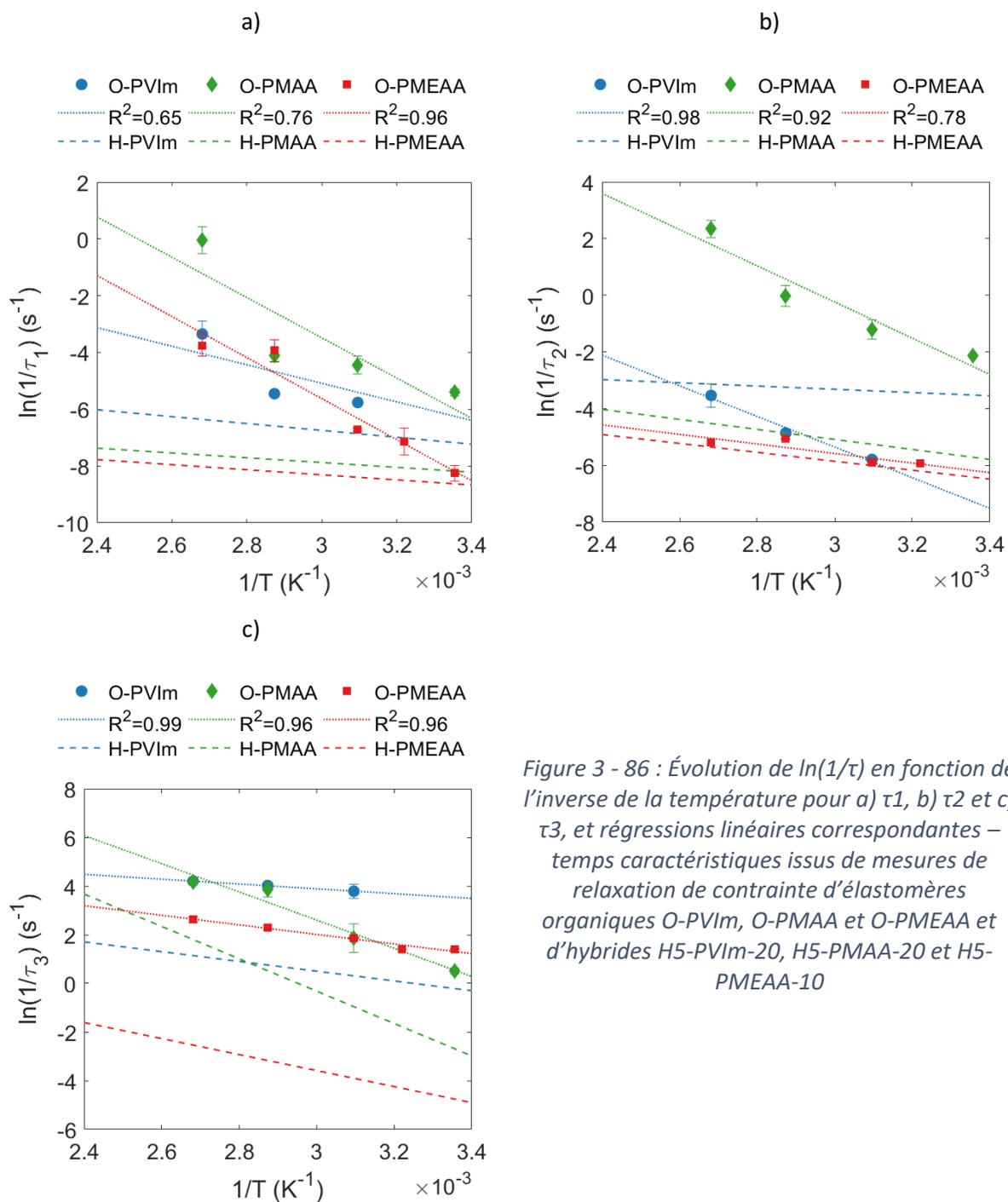


Figure 3 - 86 : Évolution de  $\ln(1/\tau)$  en fonction de l'inverse de la température pour a)  $\tau_1$ , b)  $\tau_2$  et c)  $\tau_3$ , et régressions linéaires correspondantes – temps caractéristiques issus de mesures de relaxation de contrainte d'élastomères organiques O-PVIm, O-PMAA et O-PMEAA et d'hybrides H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-10

Tableau 3 - 11 : Temps caractéristiques issus d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches sur des expériences de relaxation de contrainte réalisées sur un matériau O-PVIm (Figure 3 - 86 a)

Température	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)
50°C	$(3,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$
75°C	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
100°C	$(2,8 \pm 1,6) \cdot 10^1$	$(3,4 \pm 1,7) \cdot 10^1$	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$

Tableau 3 - 12 : Temps caractéristiques issus d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches sur des expériences de relaxation de contrainte réalisées sur un matériau O-PMAA (Figure 3 - 86 b)

Température	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)
25°C	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,4 \pm 0,2) \cdot 10^0$	$(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$
50°C	$(8,6 \pm 3,1) \cdot 10^1$	$(3,3 \pm 1,4) \cdot 10^0$	$(1,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-1}$
75°C	$(6,0 \pm 1,7) \cdot 10^1$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^0$	$(2,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-2}$
100°C	$(1,0 \pm 0,6) \cdot 10^0$	$(9,6 \pm 3,5) \cdot 10^{-2}$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$

Tableau 3 - 13 : Temps caractéristiques issus d'un modèle de Maxwell généralisé à 4 branches sur des expériences de relaxation de contrainte réalisées sur un matériau O-PMEAA (Figure 3 - 86 c)

Température	$\tau_1$ (s)	$\tau_2$ (s)	$\tau_3$ (s)
25°C	$(3,8 \pm 1,2) \cdot 10^3$	$(3,8 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(2,4 \pm 0,01) \cdot 10^{-1}$
37,5°C	$(1,3 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$(3,6 \pm 0,05) \cdot 10^2$	$(2,5 \pm 0,01) \cdot 10^{-1}$
50°C	$(8,2 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(1,5 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$
75°C	$(5,1 \pm 2,4) \cdot 10^1$	$(1,8 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$
100°C	$(4,3 \pm 2,0) \cdot 10^1$	/	$(7,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$

Une loi d'Arrhénius permet de la même manière de calculer des énergies d'activation. Dans ce cas, le modèle décrit moins bien la variation des temps caractéristiques en fonction de la température dans la mesure où les coefficients de corrélation sont plus faibles. Ces énergies sont présentées dans le Tableau 3 - 14, et comparées avec celles des matériaux hybrides sur la Figure 3 - 87.

Tableau 3 - 14 : Énergies d'activation calculées par une loi d'Arrhénius sur les temps caractéristiques de relaxation de contrainte d'élastomères organiques

	Imidazole	Carboxylate	$\beta$ -cétoester
$E_{a,1}$ (kJ/mol)	$16 \pm 6$	$38 \pm 8$	$60 \pm 10$
$E_{a,2}$ (kJ/mol)	$36 \pm 7$	$48 \pm 6$	$14 \pm 1$
$E_{a,3}$ (kJ/mol)	$8 \pm 2$	$48 \pm 4$	$15 \pm 3$

Pour les temps courts, les énergies d'activation  $E_{a,3}$  correspondantes sont comparables entre les matériaux organiques et les matériaux hybrides. En revanche, aux temps longs, les énergies d'activation  $E_{a,1}$  des matériaux organiques sont plus élevées que celles des matériaux hybrides.

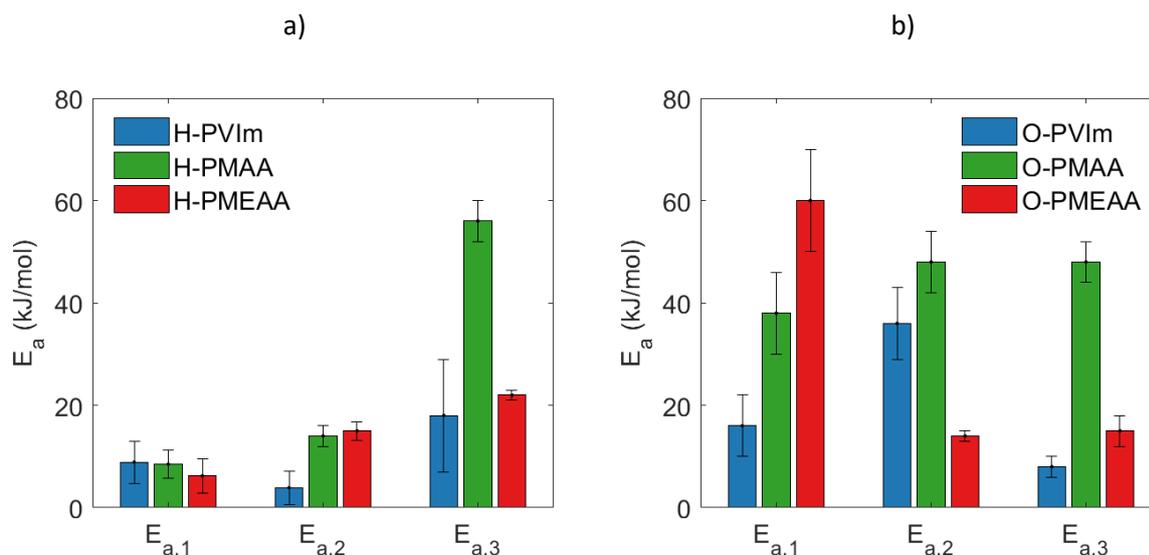


Figure 3 - 87 : Énergies d'activation calculées à partir de mesures de relaxation de contrainte pour a) des copolymères avec 20 % de fonctions imidazoles (PVIm), carboxylates (PMAA) ou  $\beta$ -dicétonates (PMEAA) et un taux  $f^\circ : T_i$  de 5 : 1 et b) d'élastomères organiques O-PVIm, O-PMAA et O-PMEAA

La synthèse de matériaux réticulés de manière covalente a permis de montrer que la présence de liaisons métal-ligands dans les matériaux hybrides est nécessaire pour obtenir des propriétés de thermoréparation. Les mesures de relaxation de contrainte montrent que les copolymères hybrides relaxent davantage que les copolymères organiques et ce d'autant plus que la température est élevée. Les énergies d'activation, calculées à partir des temps de relaxation, sont en effet plus faibles pour des matériaux hybrides. Cet effet est dû à une réorganisation du réseau par échange de liaisons métal-ligands. S'il n'y a aucun doute sur la contribution des complexes de coordination sur les propriétés visées, on confirme une fois de plus qu'il est indispensable d'avoir une bonne dynamique de chaîne pour thermoformer les matériaux.

## Conclusion

Les propriétés dynamiques de matériaux hybrides ont été étudiées dans ce chapitre. Les copolymères vinyliques sont réticulés *via* la formation de liaisons métal-ligands à l'aide d'un oxo-oligomère de titane. La présence de ligands libres dans la matrice permet de faire un échange de ligands au niveau des points de réticulation, et donc d'apporter des propriétés de réparation ou de thermoformage.

Les propriétés de réparation ont été étudiées par formation d'une fissure ou par découpage en morceaux puis réparation par traitement sous presse chauffante à compression. Les analyses mécaniques dynamiques aux petites déformations ne permettent pas d'évaluer correctement l'efficacité de réparation contrairement aux essais de traction uniaxiale jusqu'à rupture. Différents tests permettent alors de déterminer les principaux paramètres influençant les performances de réparation de polyvinyliques hybrides.

Le ligand engagé dans les liaisons métal-ligands et dans les réactions d'échange est un premier paramètre permettant de moduler les propriétés de thermoréparation. Trois forces de liaison, ou modes de complexation à l'interface hybride, ont été étudiées : un ligand monodentate imidazole, un ligand pontant carboxylate et un ligand chélatant  $\beta$ -cétoester. Les essais de réparation ont permis de montrer que les matériaux se réparent efficacement à 80°C pour la force de liaison la plus faible (ligand monodentate imidazole), à 110°C pour les ligands pontants carboxylates, et à 150°C pour la force de liaison la plus forte (ligand chélatant  $\beta$ -cétoester) et ceci pour un même temps de réparation (270 min) et pour une même pression (150 bar). Le taux de ligands : titane est également un paramètre permettant de moduler les propriétés de réparation d'un copolymère hybride. Ainsi, en utilisant plus de composante inorganique, un plus grand nombre de fonctions pendantes sont impliquées dans des liaisons métal-ligands. La densité de réticulation augmente, et le matériau est plus rigide, mais il y a également moins de ligands non engagés dans une liaison métal-ligand susceptibles de faire des échanges, et donc d'apporter des propriétés de thermoréparation.

La mobilité des chaînes est un autre paramètre essentiel qui permet de moduler les propriétés de réparation. Ainsi, un copolymère avec des ligands imidazoles se répare à 80°C, pendant 270 minutes et à 150 bar si le taux de copolymérisation est de 13 % ou de 20 %. Aucune réparation n'a été observée dans les conditions étudiées, si le taux de copolymérisation est de 28 %. De la même manière, en utilisant un comonomère qui rigidifie le matériau (acrylate d'éthyle), toutes choses égales par ailleurs, l'efficacité sur les propriétés à rupture chute à 50 %. La mobilité des chaînes permet donc de moduler

les propriétés de réparation. La dynamique au sein d'un copolymère hybride est donc une propriété multifactorielle.

Les mesures de fluage et de relaxation de contrainte ont démontré que les matériaux hybrides se comportent comme des vitrimères. L'échange de liaisons à l'interface hybride suit en effet un mécanisme associatif, ce qui permet d'atteindre des propriétés de thermoformage de par la faible chute de viscosité pendant le processus de réorganisation du réseau sous l'action de la température.

## Références

1. Montarnal, D., Capelot, M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **334**, 965–968 (2011).
2. Brutman, J. P., Delgado, P. A. & Hillmyer, M. A. Polylactide Vitrimers. *ACS Macro Lett.* **3**, 607–610 (2014).
3. Fortman, D. J., Brutman, J. P., Cramer, C. J., Hillmyer, M. A. & Dichtel, W. R. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 14019–14022 (2015).
4. Snyder, R. L., Fortman, D. J., Hoe, G. X. De, Hillmyer, M. A. & Dichtel, W. R. Reprocessable Acid-Degradable Polycarbonate Vitrimers. *Macromolecules* **51**, 389–397 (2018).
5. Obadia, M. M. *et al.* Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C – N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 6078–6083 (2015).
6. Denissen, W. *et al.* Vinylogous urethane vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 2451–2457 (2015).
7. Denissen, W. *et al.* Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers. *Nat. Commun.* **8**, 14857–14863 (2017).
8. Denissen, W., Winne, J. M. & Du Prez, F. E. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem. Sci.* **7**, 30–38 (2015).
9. Angell, C. A. Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers. *Science* **267**, 1924–1935 (1995).
10. Dyre, J. C. Colloquium : The glass transition and elastic models of glass-forming liquids. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953–972 (2006).
11. Capelot, M., Unterlass, M. M., Tournilhac, F. & Leibler, L. Catalytic control of the vitrimer glass transition. *ACS Macro Lett.* **1**, 789–792 (2012).
12. Capelot, M., Montarnal, D., Tournilhac, F. & Leibler, L. Metal-catalyzed transesterification for healing and assembling of thermosets. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7664–7667 (2012).
13. Yang, Y. *et al.* Carbon nanotube-vitrimer composite for facile and efficient photo-welding of epoxy. *Chem. Sci.* **5**, 3486–3492 (2014).

14. Röttger, M. *et al.* SI : High-performance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science* **356**, 62–65 (2017).



# Conclusion générale

Avec l'objectif d'augmenter la durée de vie de matériaux polymères, ce travail de thèse étudie les propriétés de thermoréparation de matériaux hybrides polyvinyliques. Pour cela, nous avons choisi de synthétiser, *via* une approche bio-inspirée, des polymères nanocomposites dont la réticulation de la matrice organique est assurée par des liaisons métal-ligands. La littérature nous indique, en effet, que les métallopolymères peuvent présenter des propriétés de réparation. Cette classe de matériaux associe des polymères organiques, qui portent des ligands, avec des centres métalliques. Lorsque l'ion métallique a pour rôle de venir réticuler des oligomères ou des polymères, l'échange de liaisons métal-ligands permet de redistribuer les points de réticulation au sein des matériaux et donc d'obtenir un réarrangement topologique du réseau qui conduit aux propriétés d'auto-réparation et de thermoformage.

A l'inverse de l'essentiel des métallopolymères décrits jusqu'à présent dans la littérature, nous avons étudié un système doublement original. Tout d'abord, la composante organique des matériaux hybrides étudiés est obtenue à partir de monomères vinyliques commerciaux, sans post-modification des monomères ou des polymères synthétisés par copolymérisation radicalaire conventionnelle. Ensuite, la composante inorganique utilisée est un oxo-polymère de titane et non un cation isolé, contrairement aux systèmes connus. Par conséquent, de multiples points d'accroche permettent de réticuler efficacement les macromolécules *via* la formation de complexes métallo-organiques avec les groupements latéraux des chaînes. Cette approche permet ainsi de pouvoir contrôler et ajuster le nombre de points de réticulation, ainsi qu'impacter fortement les propriétés mécaniques des matériaux hybrides en particulier en termes de rigidité (module élastique et contrainte à rupture).

Les propriétés de réparation s'appuient alors sur des échanges réversibles de liaisons métal-ligands à l'interface hybride, favorisés par la température, puisque l'ion métallique, acide de Lewis, assure également le rôle de catalyseur des échanges avec les bases de Lewis. Ce type de réparation, appelé réparation intrinsèque, est *a priori* illimité. Cette approche permet de plus, si l'échange de liaisons a lieu en suivant un mécanisme d'échange associatif, de thermoformer les matériaux sans faire appel à un moule.

Les leviers permettant de moduler, de façon concomitante, les propriétés mécaniques des matériaux et les propriétés de thermoréparation sont multiples. En effet, le principal paramètre à prendre en compte est la dynamique des chaînes ou des segments de chaîne qui dépend essentiellement de la nature chimique du polymère et du taux de réticulation. Cette dynamique peut être ajustée par le taux de fonctions pendantes au sein des macromolécules et le taux de liaisons métal-ligands au sein de l'hybride. En outre, la tendance à l'agrégation de domaines riches en

complexes de coordination, le nombre de points de réticulation et la facilité d'échange des liaisons sont autant d'éléments sur lesquels s'appuyer pour moduler la mobilité des chaînes et les propriétés de réparation.

Les matériaux hybrides étudiés sont synthétisés en deux étapes : formation de la composante organique, copolymère vinylique fonctionnel, puis ajout en voie solvant de la composante inorganique, oxo-oligomère de titane. Trois copolymères, constitués de 20 % molaire d'unités monomères contenant des fonctions complexantes, ont été principalement caractérisés et diffèrent par la nature du groupement complexant du cation métallique  $Ti^{4+}$  : une fonction imidazole, un acide carboxylique et un  $\beta$ -cétoester. Les analyses structurales et thermomécaniques montrent qu'il s'agit de copolymères statistiques de faibles masses molaires, non enchevêtrés et avec une température de transition vitreuse inférieure à l'ambiante.

La composante inorganique des matériaux hybrides est un oxo-oligomère de titane. Cette espèce commerciale est moins réactive que les alcoxydes de titane. De plus, du fait de l'oligomérisation, elle agit comme point de réticulation multi-accroche. La fonction imidazole réagit par le doublet non liant de l'azote sur le titane par un mode de complexation monodentate, alors que les fonctions carboxylates et  $\beta$ -cétoesters sont des ligands bidentates. Les références bibliographiques suggèrent que le mode de complexation des groupements carboxylates est pontant et celui des  $\beta$ -cétoesters chélatant. La composante inorganique réagit avec les copolymères en suivant un procédé de chimie douce à 60°C pour former les matériaux hybrides. L'absence de sonde spectroscopique pour le titane n'a ni permis d'étudier finement l'interface hybride organique-inorganique ni la composante inorganique au sein des matrices organiques.

Les matériaux hybrides sont obtenus sous la forme d'échantillons monolithiques. Ils se comportent comme des solides viscoélastiques et la réticulation par les liaisons métal-ligands a été mise en évidence. En effet, les matériaux hybrides gonflent dans un bon solvant des chaînes macromoléculaires et les analyses thermomécaniques montrent la présence de plateaux caoutchoutiques au-delà de la transition vitreuse. La valeur du module élastique au plateau est d'autant plus importante que la quantité de titane introduite est grande. De plus, l'analyse de la température de transition vitreuse des matériaux constitués de groupements imidazoles et acides carboxyliques suggère qu'il existe une micro-ségrégation de phases entre des domaines riches en complexes de coordination et des domaines organiques, lesquels sont majoritaires. Des analyses par microscopie électronique en transmission ou à force atomique permettront de confirmer ce phénomène de ségrégation de phases qui, au vu de la littérature, semble déterminant pour obtenir de bonnes propriétés de réparation. S'agissant des matériaux avec des fonctions  $\beta$ -cétoesters, les complexes de coordination sont davantage interpénétrés dans la matrice organique.

Des tests de chargement en traction cycliques montrent que les matériaux hybrides se comportent comme des élastomères. De plus, la quantité de polydibutyltitanate et donc de complexes de coordination impacte significativement les réponses mécaniques en termes de rigidité et de contrainte à rupture. En effet, une augmentation très importante de la raideur est observée parallèlement à l'augmentation du taux de titane. Néanmoins, cette augmentation est due au nombre accru de points de réticulation avec le taux d'ions métalliques dans le matériau et non à un effet de charge. Enfin, des études mécaniques sur les élastomères hybrides traités thermiquement ont montré une évolution du réseau vers une densité de réticulation plus grande. Cet effet a également été observé après les différents traitements réalisés pour réparer les matériaux. De plus, les conditions environnementales, et en particulier l'humidité, ont sans doute une influence sur la microstructure des élastomères de par une condensation plus accrue attendue de la composante inorganique.

Les propriétés de thermoréparation des matériaux hybrides ont été confirmées par des tests qualitatifs et quantitatifs qui permettent de montrer clairement que l'échange de liaisons métal-ligands a lieu au sein du réseau formé par les fonctions pendantes et les oligomères de titane et ce, dès la température ambiante dans le cas de liaisons faibles de type imidazole-titane. Cependant, l'étude des propriétés de thermoréparation réalisée par des essais de traction, montre qu'à plus grande échelle de taille d'échantillon, une presse à compression chauffante est nécessaire pour obtenir de bonnes efficacités de réparation (pouvant atteindre 100%) en termes de propriétés à rupture. Plusieurs cycles d'endommagement/réparation ont été effectués et indiquent que la réparation de ces élastomères hybrides peut être illimitée même si, dans les conditions de réparation utilisées, un phénomène de fatigue est observé. La thermoformabilité des échantillons, et en particulier leur stabilité dimensionnelle, tend à montrer que la dynamique des points de réticulation s'appuie sur un mécanisme d'échange associatif. Ce comportement de matériaux de type vitrimère a été confirmé par des mesures de fluage et de relaxation de contrainte. Aussi, quels que soit le système chimique étudié et la propriété ciblée, il est nécessaire d'avoir des ligands organiques non engagés dans le processus de réticulation pour assurer ces échanges associatifs.

Outre les conditions expérimentales de réparation (temps, température et pression appliquée), la nature chimique de l'élastomère influence grandement les capacités de réparation. La rigidité est le premier paramètre à ajuster pour réparer un matériau. Il a en effet été démontré que deux copolymères qui diffèrent par leurs propriétés mécaniques, mais qui ont la même proportion de liaisons métal-ligands et le même nombre de fonctions disponibles pour des échanges, ne peuvent pas être réparés à la même température. Il convient de chauffer davantage afin de réparer le matériau le plus rigide. La rigidité est également directement impactée par le taux ligands : centre métallique dans la mesure où ce taux permet de faire varier le taux de réticulation du réseau. Ainsi, des copolymères

avec plus de points de réticulation mais moins de fonctions pendantes disponibles pour faire des échanges demandent également plus d'énergie pour parer à un endommagement que les copolymères ayant une mobilité de segments de chaîne plus importante. En outre, en faisant varier le taux de comonomères des copolymères, les chaînes sont plus enrichies en fonctions pendantes. Ainsi, pour un nombre égal de fonctions pendantes disponibles (taux ligands : titane fixe), la rigidité augmente avec la quantité de complexes de coordination formés et induit une augmentation de la température pour observer le phénomène de réparation.

L'intérêt principal de cette étude est alors de montrer que la propriété de thermoréparation est multifactorielle à travers l'emploi de trois ligands du titane. Les trois bases de Lewis peuvent, en effet, former des complexes de coordination selon trois modes de complexation différents : l'imidazole est un ligand monodentate, l'acide carboxylique est un ligand pontant et le  $\beta$ -cétoester est un ligand chélatant. La synthèse de matériaux hybrides avec le même nombre de fonctions pendantes au sein des chaînes organiques et avec le même taux ligands : titane n'a pas permis de s'affranchir d'une disparité en termes de propriétés mécaniques. Ainsi, les élastomères avec des ligands pontants ont un module d'Young plus important que ceux avec une force de liaison plus faible. Les modules au plateau caoutchoutique suggèrent par ailleurs que les liaisons  $\beta$ -cétoesters se forment en plus grand nombre que pour les autres. Alors, la température nécessaire pour réparer des fissures au sein de ces matériaux, c'est-à-dire pour obtenir une efficacité de réparation supérieure à 90 %, est de 80°C pour des liaisons imidazoles-titane, de 110°C pour des liaisons carboxylates-titane et de 150°C pour des liaisons  $\beta$ -cétoesters-titane, pour une durée et une pression identiques (270 min – 150 bar).

Ainsi, cette étude a permis de montrer différents paramètres influençant les propriétés de réparation de nouveaux élastomères hybrides. En marge de ces propriétés d'usage accrues, des matériaux multifonctionnels pourraient aussi être élaborés en mettant à profit les propriétés inhérentes aux oxydes de métaux de transition, comme des propriétés photochromes, électrochromes ou encore magnétiques.

Une autre perspective à ces travaux consisterait à s'inspirer davantage des matériaux du vivant pour atteindre les propriétés de thermoréparation et de thermoformage pour des matériaux à haut module. En effet, à l'instar du byssus des mollusques, l'élaboration de copolymères à blocs non miscibles permettrait *via* la micro-ségrégation de phases de combiner les propriétés de réparation et de thermoformage des blocs mous de type polyvinyliques réticulés par des complexes de coordination, la rigidité des matériaux étant alors assurée par les blocs durs.

# **Annexes**

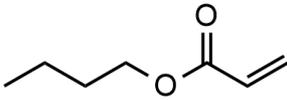


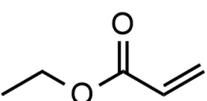
## Table des matières

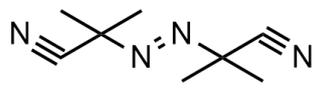
I.	Réactifs utilisés .....	221
II.	Caractérisations structurales.....	223
II. A.	Chromatographie par exclusion stérique.....	223
II. B.	Spectroscopie infrarouge .....	223
II. C.	Résonnance magnétique nucléaire .....	223
III.	Caractérisations thermiques, thermomécaniques et mécaniques .....	223
III. A.	Analyses thermogravimétriques .....	223
III. B.	Calorimétrie différentielle à balayage.....	223
III. C.	Rhéologie plan-plan.....	224
III. D.	Rhéologie en torsion .....	225
III. E.	Analyses mécaniques dynamiques en tension.....	226
III. F.	Traction .....	227
IV.	Propriétés mécaniques des thermoréparations .....	228
IV. A.	Influence du temps sur les propriétés de réparation.....	228
IV. B.	Influence de la température sur les propriétés de réparation .....	230
IV. C.	Influence de la pression sur les propriétés de réparation.....	231
IV. D.	Influence du type d'endommagement sur les propriétés de réparation.....	232
IV. E.	La réparation est-elle illimitée ?.....	233
IV. F.	Influence du ligand sur les propriétés de réparation .....	235
IV. G.	Influence du taux de copolymérisation sur les propriétés de réparation.....	236
IV. H.	Influence du taux fonctions pendantes : titane sur les propriétés de réparation .....	237
IV. I.	Influence du comonomère sur les propriétés de réparation .....	237

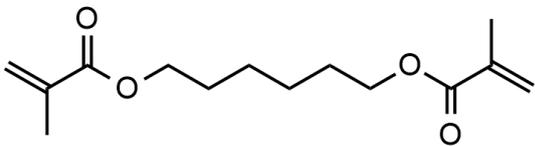


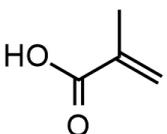
## I. Réactifs utilisés

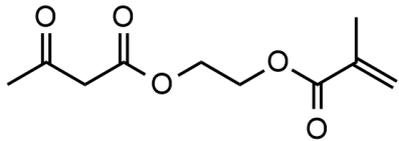
<b>Acrylate de butyle (Abu)</b>		
	Numéro CAS	141-32-2
	Formule brute	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
	Masse molaire	128,17 g/mol
	Fournisseur	Sigma

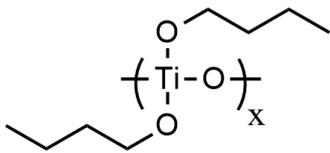
<b>Acrylate d'éthyle (AEt)</b>		
	Numéro CAS	140-88-5
	Formule brute	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	Masse molaire	100,11 g/mol
	Fournisseur	Sigma

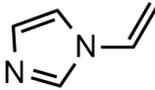
<b>Azobisisobutyronitrile (AIBN)</b>		
	Numéro CAS	78-67-1
	Formule brute	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub>
	Masse molaire	164,21 g/mol
	Fournisseur	Sigma

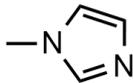
<b>1,6-hexanediol diméthacrylate (diMH)</b>		
	Numéro CAS	6606-59-3
	Formule brute	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>
	Masse molaire	254,32 g/mol
	Fournisseur	Sigma

<b>Acide méthacrylique (MAA)</b>		
	Numéro CAS	79-41-4
	Formule brute	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	Masse molaire	86,01 g/mol
	Fournisseur	Sigma

<b><u>2-(méthacryloyloxy)éthyl acétoacétate (MEAA)</u></b>		
	Numéro CAS	21282-97-3
	Formule brute	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
	Masse molaire	214,22 g/mol
	Fournisseur	Sigma

<b><u>Polydibutyltitanate (PdBTi)</u></b>		
	Numéro CAS	9022-96-2
	Formule brute	(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> OTi <sub>1/4</sub> ) <sub>x</sub>
	Masse molaire	/
	Fournisseur	ABCR

<b><u>1-vinylimidazole (VIm)</u></b>		
	Numéro CAS	1072-63-5
	Formule brute	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
	Masse molaire	94,11 g/mol
	Fournisseur	Alfa Aesar

<b><u>1-méthylimidazole (Melm)</u></b>		
	Numéro CAS	616-47-7
	Formule brute	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>
	Masse molaire	82,10 g/mol
	Fournisseur	Sigma

<b><u>Solvants</u></b>			
Nom	Numéro CAS	Formule Brute	Fournisseur
Tétrahydrofurane (THF)	109-99-9	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	VWR Chemicals
Toluène	108-88-3	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	VWR Chemicals
Chloroforme deutéré (CDCl <sub>3</sub> )	865-49-6	CDCl <sub>3</sub>	Eurisotop
1-butanol (BuOH)	71-36-3	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Sigma

## II. Caractérisations structurales

### II. A. Chromatographie par exclusion stérique

Les analyses ont été réalisées dans le laboratoire d'analyses de Seqens avec des colonnes Shodex KD-802 et KD-804. Les copolymères ont été solubilisés dans un mélange DMF/LiBr à 0,01M. Les mesures ont été effectuées à 40°C avec une détection des indices de réfraction. Les résultats sont donnés en équivalent de PMMA.

### II. B. Spectroscopie infrarouge

Les caractérisations par infrarouge ont été réalisées en transmission sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum 400. Les spectres sont enregistrés entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 550  $\text{cm}^{-1}$  avec quatre scans et une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Un blanc est effectué avant chaque nouveau spectre.

### II. C. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN sont obtenus à température ambiante sur un spectromètre Brüker Avance<sup>III</sup> 300. Pour le proton les spectres sont enregistrés avec une fréquence de 300,13 MHz (16 scans) et pour le carbone 13 avec une fréquence de 75,47 MHz (16 384 scans) avec un tube de 5 mm de diamètre.

Le spectre <sup>17</sup>O du polydibutyltitanate a été réalisé sur un spectromètre 500 MHz avec un tube de 10 mm de diamètre (117 000 scans). L'écho de Hahn est effectué avec un délai de 20  $\mu\text{s}$  (491 000 scans).

## III. Caractérisations thermiques, thermomécaniques et mécaniques

### III. A. Analyses thermogravimétriques

Les analyses ATG ont été effectuées sur l'appareil STA 409 PC de Netzsch. Environ 20 mg d'échantillon sont utilisés. La rampe en température est réalisée sous air à 10°C/min (ou 2°C/min) de 30°C à 800°C.

### III. B. Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses DSC ont été effectuées sur la DSC Q20 de TA Instruments. De 5 mg à 20 mg d'échantillons sont introduits dans des capsules d'aluminium. Le protocole de mesure est le suivant :

- Isotherme à -80°C pendant 1 min ;
- Montée en température à 20°C/min jusqu'à 150°C ;
- Isotherme à 150°C pendant 1 min ;

- Descente en température à 20°C/min jusqu'à -80°C ; fin du premier cycle ;
- Isotherme à -80°C pendant 1 min ;
- Montée en température à 20°C/min jusqu'à 150°C ;
- Isotherme à 150°C pendant 1 min ;
- Descente en température à 20°C/min jusqu'à -80°C ; fin du second cycle.

Le premier cycle de montée/descente en température est effectué pour éliminer l'histoire thermique de l'échantillon. La température de transition vitreuse est mesurée sur le second cycle au point d'inflexion à l'aide du logiciel *TA Universal Analysis*. Les valeurs de températures de transition vitreuse sont données au degré près.

### III. C. Rhéologie plan-plan

Les analyses de rhéologie ont été effectuées sur l'appareil Modular Compact rheometer MCR 302 avec une géométrie plan-plan de 25 mm de diamètre (partie haute sablée). Les échantillons ont une épaisseur typique de 1 mm. Des balayages en amplitude sont réalisés avec un contrôle de la force normale à 0,01 N et une fréquence de 1 Hz. Les échantillons sont laissés à la température pendant 15 min avant de lancer le test. Les balayages en température sont réalisés avec un force normale de 0,01 N, une rampe en température de 2°C/min de -10°C à 140°C et avec une déformation sinusoïdale de 1 % à 1 Hz. La valeur des modules reportés sont données à 1 % près.

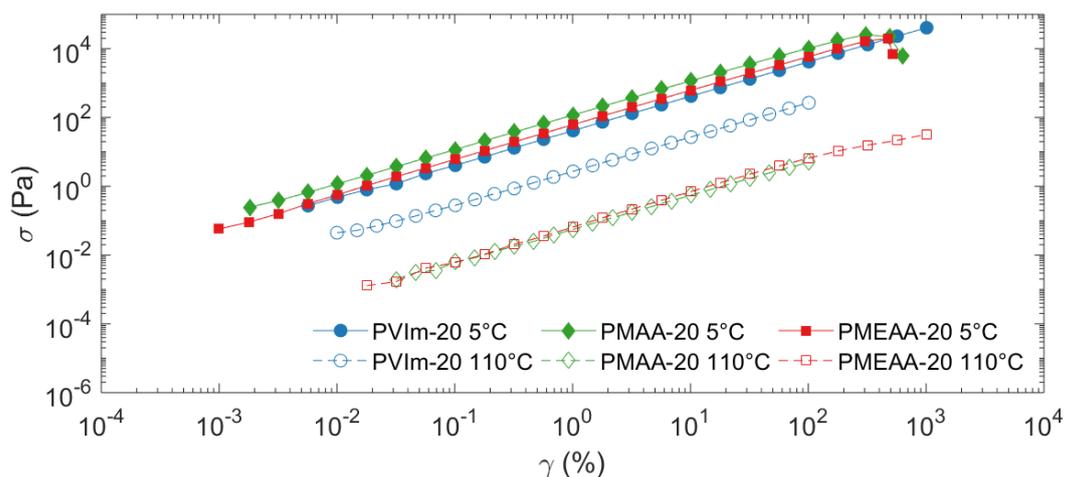


Figure A - 1 : Balayages en amplitude sur des copolymères PVIm-20, PMAA-20 et PMEAA-20 réalisés à 5°C et à 110°C à 1 Hz

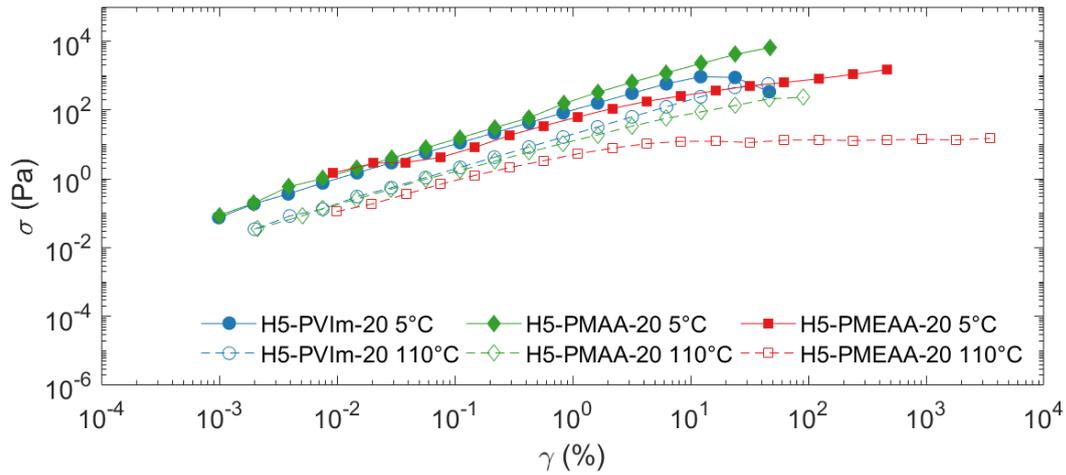


Figure A - 2 : Balayages en amplitude sur des copolymères H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 et H5-PMEAA-20 réalisés à 5°C et à 110°C à 1 Hz

### III. D. Rhéologie en torsion

Les essais sont réalisés sur un rhéomètre Anton Paar MCR 302 avec un système de mesure SFR12. Les échantillons ont des dimensions typiques de 40 mm x 10 mm x 1 mm. Les balayages en amplitude sont réalisés avec une force normale de -0,1 N et une fréquence angulaire de 1 Hz. Ils sont présentés sur les figures suivantes :

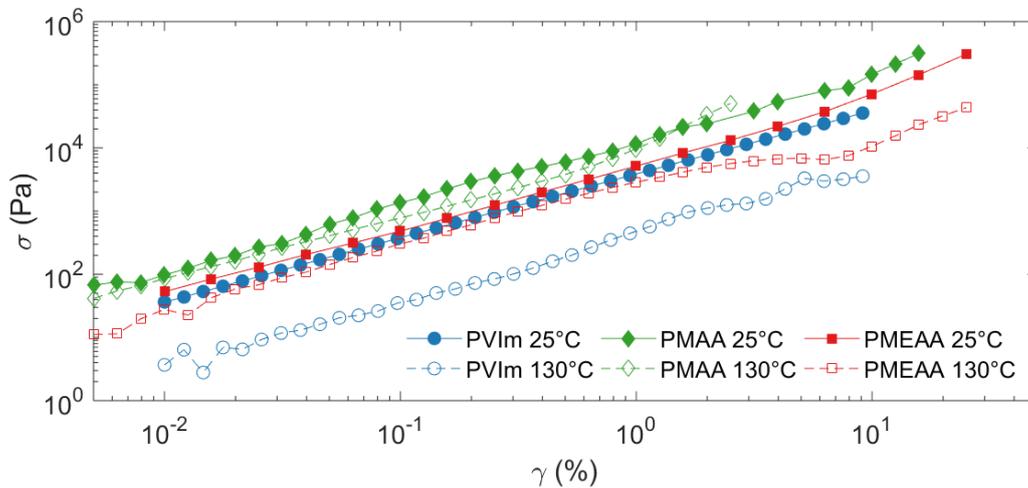


Figure A - 3 : Balayage en déformation de cisaillement,  $\gamma$ , d'échantillons hybrides avec 20 % de fonctions pendantes imidazoles (PVIIm), carboxylates (PMAA) ou  $\beta$ -cétosters (PMEAA), et avec un taux ligand : titane de 5 : 1 – mesures réalisés à 25°C ou 130°C avec une déformation sinusoïdale en torsion à 1 Hz

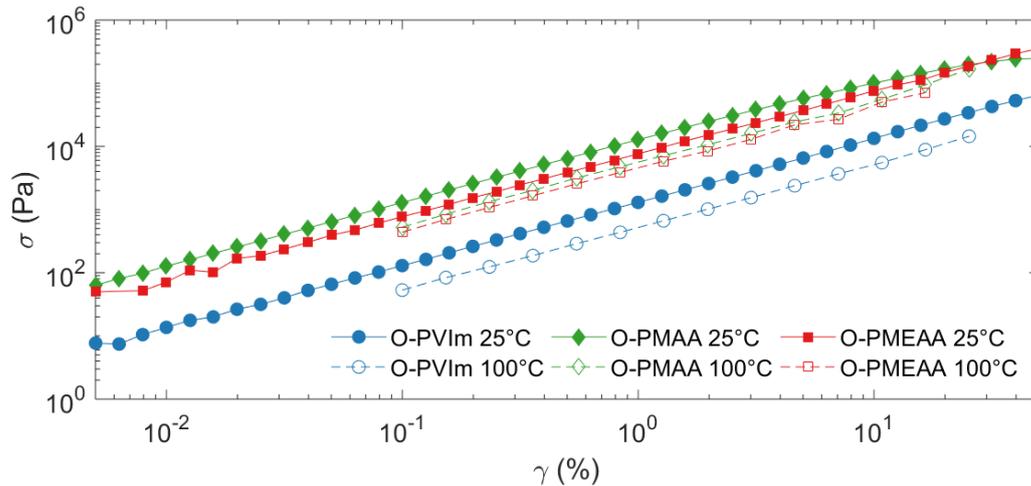


Figure A - 4 : Balayages en déformation de cisaillement,  $\gamma$ , d'élastomères organiques avec 20 % de fonctions pendantes imidazoles (O-PVIm), carboxylates (O-PMAA) ou  $\beta$ -cétoesters (O-PMEAA) – mesures réalisés à 25°C ou 100°C avec une déformation sinusoïdale en torsion à 1 Hz

Les expériences de relaxation de contraintes sont réalisées après une isotherme de 3 min. La déformation instantanée dépend du type d'échantillon étudié et est précisée dans le corps du manuscrit.

La valeur des modules reportés sont données à 1 % près.

### III. E. Analyses mécaniques dynamiques en tension

Les analyses DMTA ont été réalisées sur un appareil TA Q800 avec des mors de tension ou des mors de poutre encastree. Dans le premier cas, les échantillons ont des dimensions typiques de 20 mm x 5 mm x 1 mm. Dans le cas de la poutre encastree, les échantillons ont des dimensions typiques de 60 mm x 10 mm x 1 mm. Les expériences de balayage en amplitude sont présentées sur les figures suivantes :

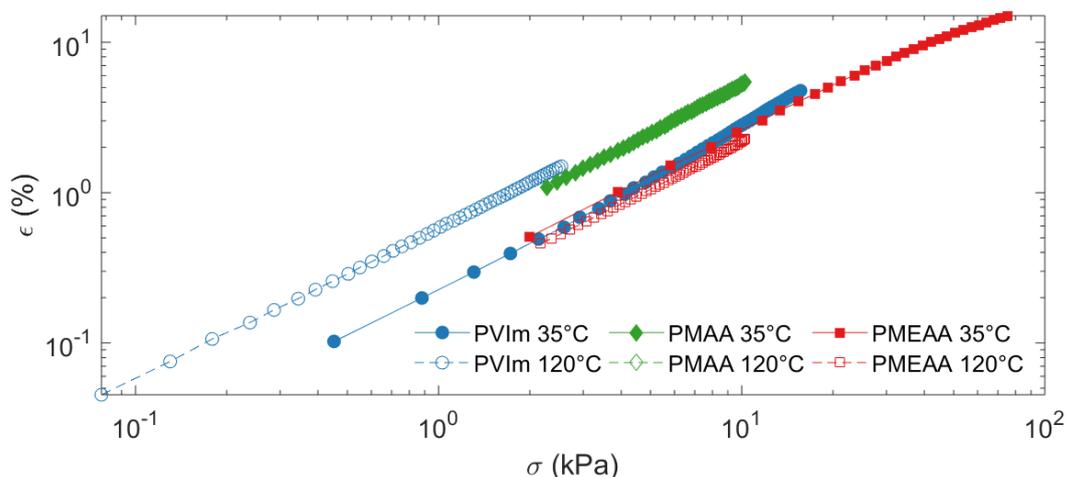


Figure 3 - 1 : Déformations en tension,  $\epsilon$ , en fonction de la contrainte,  $\sigma$ , de matériaux hybrides avec 20 % de fonctions pendantes imidazoles (PVIm), carboxylates (PMAA) ou  $\beta$ -cétoesters (PMEAA) et un taux fonctions : titane de 5 : 1 – mesures réalisées à 1 Hz et à 35°C ou 120°C

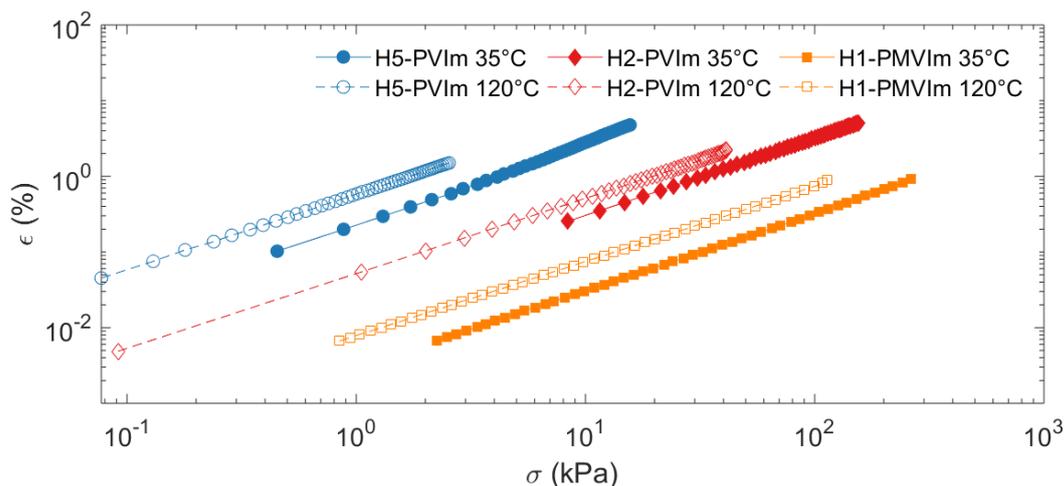


Figure A - 5 : Déformations en tension,  $\epsilon$ , en fonction de la contrainte,  $\sigma$ , de matériaux hybrides avec 20 % de fonctions pendantes imidazoles (PVIIm) et un taux fonctions : titane de 5 : 1, 2 : 1 et 1 : 1 – mesures réalisées à 1 Hz et à 35°C ou 120°C

Les expériences de balayage en température sont réalisées avec une rampe en température de 2°C/min de -80°C à 200°C et une fréquence de 1 Hz. L'essai est lancé après une isotherme de 3 min à -80°C. La déformation sinusoïdale imposée dépend du type d'échantillon étudié et est précisée dans le corps du manuscrit. Une force de tension constante de 0,02 N est appliquée avec un suivi de force de 110 %.

Les tests de fluage sont réalisés en tension après une isotherme de 5 min. La contrainte utilisée diffère en fonction de l'échantillon utilisé et est précisée dans le corps du texte. Une force de tension constante de 0,001 N est appliquée.

La température de transition  $\alpha$  est mesurée au maximum du facteur de perte. Elle est donnée à 0,1 degré près. La valeur des modules reportés sont données à 1 % près.

### III. F. Traction

Les essais de traction ont été réalisés sur une machine Instron 5965 avec une cellule de 50 N ou 1 kN pour les échantillons les plus rigides (H1-PVIIm-20). Les échantillons sont découpés en éprouvettes haltères de grandes dimensions 75 mm et de petites dimensions 27 mm x 4 mm. L'épaisseur des éprouvettes est typiquement de 1 mm. Les essais sont réalisés à rupture à 1 mm/min et à température ambiante. Environ 6 éprouvettes du même échantillon sont testées.

## IV. Propriétés mécaniques des thermoréparations

### IV. A. Influence du temps sur les propriétés de réparation

Tableau A - 1 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20 bruts pressés ou fissurés-réparés à 80°C – 90 min, 180 min ou 270 min – 150 bar et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>80°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(7,44 \pm 0,23).10^{-2}$	$(2,26 \pm 0,10).10^{-2}$	$30 \pm 2$
<b>90 min</b>	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,61 \pm 0,20).10^2$	$(2,08 \pm 0,09).10^2$	$58 \pm 6$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(2,55 \pm 0,45).10^{-2}$	$(1,28 \pm 0,07).10^{-2}$	$50 \pm 12$
<b>80°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(6,31 \pm 0,07).10^{-2}$	$(5,27 \pm 0,28).10^{-2}$	$84 \pm 5$
<b>180min</b>	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,65 \pm 0,03).10^2$	$(2,03 \pm 0,07).10^2$	$77 \pm 4$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(3,17 \pm 0,18).10^{-2}$	$(2,62 \pm 0,18).10^{-2}$	$83 \pm 10$
<b>80°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,07 \pm 0,16).10^{-1}$	$(2,60 \pm 0,10).10^{-1}$	$125 \pm 15$
<b>270 min</b>	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,15 \pm 0,18).10^2$	$(3,60 \pm 0,06).10^2$	$115 \pm 8$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(5,20 \pm 0,47).10^{-2}$	$(5,74 \pm 0,50).10^{-2}$	$110 \pm 19$

Tableau A - 2 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PMAA-20 bruts pressés ou fissurés-réparés à 110°C – 90 min, 180 min ou 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>110°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(4,89 \pm 0,22).10^{-2}$	$(1,20 \pm 0,13).10^{-2}$	$25 \pm 4$
<b>90 min</b>	$\epsilon_b$ (%)	$(4,77 \pm 0,27).10^1$	$(3,01 \pm 0,47).10^1$	$63 \pm 13$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(7,73 \pm 1,18).10^{-2}$	$(3,52 \pm 0,48).10^{-2}$	$45 \pm 13$
<b>110°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,29 \pm 0,12).10^{-2}$	$(1,17 \pm 0,12).10^{-2}$	$91 \pm 18$
<b>180min</b>	$\epsilon_b$ (%)	$(6,60 \pm 0,54).10^1$	$(6,17 \pm 0,35).10^1$	$93 \pm 13$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(1,51 \pm 0,20).10^{-2}$	$(9,12 \pm 1,94).10^{-3}$	$60 \pm 21$
<b>110°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,20 \pm 0,22).10^{-2}$	$(3,81 \pm 0,76).10^{-2}$	$119 \pm 32$
<b>270 min</b>	$\epsilon_b$ (%)	$(2,07 \pm 0,35).10^1$	$(2,28 \pm 0,36).10^1$	$110 \pm 36$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(2,93 \pm 0,02).10^{-1}$	$(3,36 \pm 0,45).10^{-1}$	$115 \pm 16$

Tableau A - 3 Contraintes à rupture, déformations à rupture et module à 5 % de matériaux H5-PMEAA-20 bruts pressés ou fissurés-réparés à 150°C – 90 min, 180 min ou 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>150°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,93 \pm 0,22).10^{-1}$	$(3,17 \pm 0,08).10^{-2}$	$11 \pm 1$
<b>90 min</b>	$\epsilon_b$ (%)	$(5,40 \pm 0,39).10^1$	$(1,42 \pm 0,06).10^1$	$26 \pm 3$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(4,87 \pm 0,20).10^{-1}$	$(2,51 \pm 0,16).10^{-1}$	$51 \pm 5$
<b>150°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,77 \pm 0,06).10^{-1}$	$(1,34 \pm 0,08).10^{-2}$	$75 \pm 7$
<b>180min</b>	$\epsilon_b$ (%)	$(4,38 \pm 0,15).10^1$	$(3,94 \pm 0,16).10^1$	$90 \pm 7$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(4,46 \pm 0,05).10^{-1}$	$(3,90 \pm 0,22).10^{-1}$	$87 \pm 6$
<b>150°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$1,44 \pm 0,08$	$1,04 \pm 0,07$	$72 \pm 9$
<b>270 min</b>	$\epsilon_b$ (%)	$(7,27 \pm 0,58).10^1$	$(5,80 \pm 0,42).10^1$	$80 \pm 12$
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$2,25 \pm 0,09$	$2,15 \pm 0,09$	$96 \pm 8$

## IV. B. Influence de la température sur les propriétés de réparation

Tableau A - 4 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20 bruts pressés ou fissurés-réparés à 40°C, 60°C ou 80°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>40°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,86 \pm 0,07).10^{-1}$	$(1,89 \pm 0,14).10^{-1}$	$66 \pm 6$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,43 \pm 0,02).10^2$	$(1,38 \pm 0,16).10^2$	$57 \pm 7$
	<b>270 min</b>			
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(1,39 \pm 0,05).10^{-1}$	$(1,41 \pm 0,09).10^{-1}$	$101 \pm 10$
<b>60°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,90 \pm 0,12).10^{-1}$	$(3,02 \pm 0,08).10^{-1}$	$104 \pm 7$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,26 \pm 0,06).10^2$	$(2,07 \pm 0,05).10^2$	$92 \pm 4$
	<b>270 min</b>			
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(1,40 \pm 0,12).10^{-1}$	$(1,50 \pm 0,05).10^{-1}$	$107 \pm 13$
<b>80°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,07 \pm 0,16).10^{-1}$	$(2,60 \pm 0,10).10^{-1}$	$125 \pm 15$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,15 \pm 0,18).10^2$	$(3,60 \pm 0,06).10^2$	$115 \pm 8$
	<b>270 min</b>			
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(5,20 \pm 0,47).10^{-2}$	$(5,74 \pm 0,50).10^{-2}$	$110 \pm 19$

Tableau A - 5 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PMAA-20 bruts pressés ou fissurés-réparés à 80°C ou 110°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>80°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(7,88 \pm 0,22).10^{-2}$	$(5,95 \pm 0,58).10^{-2}$	$75 \pm 9$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(4,79 \pm 0,33).10^1$	$(3,06 \pm 0,30).10^1$	$64 \pm 11$
	<b>270 min</b>			
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(1,42 \pm 0,17).10^{-1}$	$(1,86 \pm 0,07).10^{-1}$	$131 \pm 21$
<b>110°C</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,20 \pm 0,22).10^{-2}$	$(3,81 \pm 0,76).10^{-2}$	$119 \pm 32$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,07 \pm 0,35).10^1$	$(2,28 \pm 0,36).10^1$	$110 \pm 36$
	<b>270 min</b>			
<b>150 bar</b>	E(5 %) (MPa)	$(2,93 \pm 0,02).10^{-1}$	$(3,36 \pm 0,45).10^{-1}$	$115 \pm 16$

Tableau A - 6 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PMEAA-20 bruts pressés ou fissurés-réparés à 80°C, 110°C ou 150°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>80°C</b> <b>270 min</b> <b>150 bar</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,62 \pm 0,17) \cdot 10^{-1}$	$(2,07 \pm 0,18) \cdot 10^{-1}$	$57 \pm 7$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(1,05 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(7,47 \pm 0,48) \cdot 10^1$	$71 \pm 5$
	E(5 %) (MPa)	$(2,67 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$	$(2,37 \pm 0,21) \cdot 10^{-1}$	$88 \pm 10$
<b>110°C</b> <b>270 min</b> <b>150 bar</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,55 \pm 0,34) \cdot 10^{-1}$	$(1,59 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$45 \pm 5$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(8,43 \pm 0,67) \cdot 10^1$	$(4,78 \pm 0,11) \cdot 10^1$	$57 \pm 6$
	E(5 %) (MPa)	$(3,85 \pm 0,23) \cdot 10^{-1}$	$(3,62 \pm 0,14) \cdot 10^{-1}$	$94 \pm 9$
<b>150°C</b> <b>270 min</b> <b>150 bar</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$1,44 \pm 0,08$	$1,04 \pm 0,07$	$72 \pm 9$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(7,27 \pm 0,58) \cdot 10^1$	$(5,80 \pm 0,42) \cdot 10^1$	$80 \pm 12$
	E(5 %) (MPa)	$2,25 \pm 0,09$	$2,15 \pm 0,09$	$96 \pm 8$

#### IV. C. Influence de la pression sur les propriétés de réparation

Tableau A - 7 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20 bruts pressés ou fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 20 bar, 50 bar ou 150 bar et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>80°C</b> <b>270 min</b> <b>20 bar</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,53 \pm 0,07) \cdot 10^{-1}$	$(1,26 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$82 \pm 6$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,63 \pm 0,19) \cdot 10^2$	$(1,75 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$66 \pm 6$
	E(5 %) (MPa)	$(6,26 \pm 0,23) \cdot 10^{-2}$	$(8,20 \pm 0,23) \cdot 10^{-2}$	$131 \pm 8$
<b>80°C</b> <b>270 min</b> <b>50 bar</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,29 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$(2,51 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$110 \pm 2$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,82 \pm 0,06) \cdot 10^2$	$(2,96 \pm 0,05) \cdot 10^2$	$105 \pm 4$
	E(5 %) (MPa)	$(8,66 \pm 0,48) \cdot 10^{-2}$	$(9,83 \pm 0,62) \cdot 10^{-2}$	$113 \pm 13$
<b>80°C</b> <b>270 min</b> <b>150 bar</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,07 \pm 0,16) \cdot 10^{-1}$	$(2,60 \pm 0,10) \cdot 10^{-1}$	$125 \pm 15$
	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,15 \pm 0,18) \cdot 10^2$	$(3,60 \pm 0,06) \cdot 10^2$	$115 \pm 8$
	E(5 %) (MPa)	$(5,20 \pm 0,47) \cdot 10^{-2}$	$(5,74 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$	$110 \pm 19$

## IV. D. Influence du type d'endommagement sur les propriétés de réparation

Tableau A - 8 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20 bruts pressés et fissurés-réparés ou découpés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>Fissurées</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,07 \pm 0,16) \cdot 10^{-1}$	$(2,60 \pm 0,10) \cdot 10^{-1}$	125 ± 15
	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,15 \pm 0,18) \cdot 10^2$	$(3,60 \pm 0,06) \cdot 10^2$	115 ± 8
	E(5 %) (MPa)	$(5,20 \pm 0,47) \cdot 10^{-2}$	$(5,74 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$	110 ± 19
<b>Découpées</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,63 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$	$(1,56 \pm 0,07) \cdot 10^{-1}$	96 ± 9
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,72 \pm 0,10) \cdot 10^2$	$(2,72 \pm 0,11) \cdot 10^2$	100 ± 8
	E(5 %) (MPa)	$(5,19 \pm 0,26) \cdot 10^{-2}$	$(5,06 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$	97 ± 9

Tableau A - 9 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PMEAA-20 bruts pressés, fissurés-réparés ou découpés-réparés à 150°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>Fissurées</b>	$\sigma_b$ (MPa)	1,44 ± 0,08	1,04 ± 0,07	72 ± 9
	$\varepsilon_b$ (%)	$(7,27 \pm 0,58) \cdot 10^1$	$(5,80 \pm 0,42) \cdot 10^1$	80 ± 12
	E(5 %) (MPa)	2,25 ± 0,09	2,15 ± 0,09	96 ± 8
<b>Découpées</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(4,34 \pm 0,32) \cdot 10^{-1}$	$(4,37 \pm 0,51) \cdot 10^{-1}$	101 ± 19
	$\varepsilon_b$ (%)	$(5,04 \pm 0,24) \cdot 10^1$	$(2,76 \pm 0,30) \cdot 10^1$	55 ± 9
	E(5 %) (MPa)	$(9,60 \pm 0,46) \cdot 10^{-1}$	1,77 ± 0,03	184 ± 12

## IV. E. La réparation est-elle illimitée ?

Tableau A - 10 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20 bruts pressés et découpés-réparés à 80°C –270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

			<b>η par rapport aux brutes (%)</b>	<b>η par rapport au dernier cycle (%)</b>
<b>Brutes</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,63 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$	/	/
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,72 \pm 0,10) \cdot 10^2$	/	/
	E(5 %) (MPa)	$(5,19 \pm 0,26) \cdot 10^{-2}$	/	/
<b>1<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,56 \pm 0,07) \cdot 10^{-1}$	96 ± 9	96 ± 9
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,72 \pm 0,11) \cdot 10^2$	100 ± 8	100 ± 8
	E(5 %) (MPa)	$(5,06 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$	97 ± 9	97 ± 9
<b>2<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,84 \pm 0,08) \cdot 10^{-1}$	113 ± 11	118 ± 10
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,65 \pm 0,15) \cdot 10^2$	97 ± 9	97 ± 10
	E(5 %) (MPa)	$(5,39 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$	104 ± 9	106 ± 8
<b>3<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,87 \pm 0,06) \cdot 10^{-1}$	115 ± 9	101 ± 7
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,50 \pm 0,07) \cdot 10^2$	92 ± 6	95 ± 8
	E(5 %) (MPa)	$(5,95 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$	114 ± 9	110 ± 7
<b>4<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(1,88 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	116 ± 7	101 ± 4
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,29 \pm 0,02) \cdot 10^2$	84 ± 4	91 ± 3
	E(5 %) (MPa)	$(6,65 \pm 0,26) \cdot 10^{-2}$	128 ± 12	112 ± 8

Tableau A - 11 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PMEEA-20 bruts pressés ou découpés-réparés à 150°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

			<b>η par rapport aux brutes (%)</b>	<b>η par rapport au dernier cycle (%)</b>
<b>Brutes</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(4,34 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	/	/
	$\varepsilon_b$ (%)	$(5,04 \pm 0,24) \cdot 10^1$	/	/
	E(5 %) (MPa)	$(9,60 \pm 0,46) \cdot 10^{-1}$	/	/
<b>1<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(4,37 \pm 0,51) \cdot 10^{-1}$	101 ± 19	101 ± 19
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,76 \pm 0,30) \cdot 10^1$	55 ± 9	55 ± 9
	E(5 %) (MPa)	1,77 ± 0,03	185 ± 12	185 ± 12
<b>2<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,68 \pm 0,20) \cdot 10^{-1}$	85 ± 11	85 ± 15
	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,05 \pm 0,14) \cdot 10^1$	61 ± 6	110 ± 17
	E(5 %) (MPa)	1,39 ± 0,03	145 ± 10	78 ± 3
<b>3<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(6,80 \pm 0,46) \cdot 10^{-2}$	16 ± 2	18 ± 2
	$\varepsilon_b$ (%)	$(1,38 \pm 0,07) \cdot 10^1$	27 ± 3	45 ± 4
	E(5 %) (MPa)	$(5,14 \pm 0,25) \cdot 10^{-1}$	53 ± 5	37 ± 2
<b>4<sup>e</sup> réparation</b>	$\sigma_b$ (MPa)	/	0	0
	$\varepsilon_b$ (%)	/	0	0
	E(5 %) (MPa)	/	0	0

## IV. F. Influence du ligand sur les propriétés de réparation

Tableau A - 12 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 ou H5-PMEAA-20 bruts pressés, fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>H5-PVIm-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,07 \pm 0,16).10^{-1}$	$(2,60 \pm 0,10).10^{-1}$	125 ± 15
	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,15 \pm 0,18).10^2$	$(3,60 \pm 0,06).10^2$	115 ± 8
	E(5 %) (MPa)	$(5,20 \pm 0,47).10^{-2}$	$(5,74 \pm 0,50).10^{-2}$	110 ± 19
<b>H5-PMAA-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(7,88 \pm 0,22).10^{-2}$	$(5,95 \pm 0,58).10^{-2}$	75 ± 9
	$\varepsilon_b$ (%)	$(4,79 \pm 0,33).10^1$	$(3,06 \pm 0,30).10^1$	64 ± 11
	E(5 %) (MPa)	$(1,42 \pm 0,17).10^{-1}$	$(1,86 \pm 0,07).10^{-1}$	131 ± 21
<b>H5-PMEAA-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,62 \pm 0,17).10^{-1}$	$(2,07 \pm 0,18).10^{-1}$	57 ± 7
	$\varepsilon_b$ (%)	$(1,05 \pm 0,02).10^2$	$(7,47 \pm 0,48).10^1$	71 ± 5
	E(5 %) (MPa)	$(2,67 \pm 0,08).10^{-1}$	$(2,37 \pm 0,21).10^{-1}$	88 ± 10

Tableau A - 13 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20, H5-PMAA-20 ou H5-PMEAA-20 bruts pressés, fissurés-réparés à 110°C (80°C pour le PVIm) – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>H5-PVIm-20 (80°C)</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(2,07 \pm 0,16).10^{-1}$	$(2,60 \pm 0,10).10^{-1}$	125 ± 15
	$\varepsilon_b$ (%)	$(3,15 \pm 0,18).10^2$	$(3,60 \pm 0,06).10^2$	115 ± 8
	E(5 %) (MPa)	$(5,20 \pm 0,47).10^{-2}$	$(5,74 \pm 0,50).10^{-2}$	110 ± 19
<b>H5-PMAA-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,20 \pm 0,22).10^{-2}$	$(3,81 \pm 0,76).10^{-2}$	119 ± 32
	$\varepsilon_b$ (%)	$(2,07 \pm 0,35).10^1$	$(2,28 \pm 0,36).10^1$	110 ± 36
	E(5 %) (MPa)	$(2,93 \pm 0,02).10^{-1}$	$(3,36 \pm 0,45).10^{-1}$	115 ± 16
<b>H5-PMEAA-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	$(3,55 \pm 0,34).10^{-1}$	$(1,59 \pm 0,02).10^{-1}$	45 ± 5
	$\varepsilon_b$ (%)	$(8,43 \pm 0,67).10^1$	$(4,78 \pm 0,11).10^1$	57 ± 6
	E(5 %) (MPa)	$(3,85 \pm 0,23).10^{-1}$	$(3,62 \pm 0,14).10^{-1}$	94 ± 9

Tableau A - 14 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H2-PVIm-20 ou H5-PMEAA-20 bruts pressés, fissurés-réparés à 80°C –270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>H2-PVIm-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	1,48 ± 0,03	1,37 ± 0,02	92 ± 3
	$\epsilon_b$ (%)	(1,22 ± 0,04).10 <sup>2</sup>	(1,16 ± 0,06).10 <sup>2</sup>	95 ± 8
	E(5 %) (MPa)	1,65 ± 0,05	1,60 ± 0,04	97 ± 5
<b>H5-PMEAA-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	(3,62 ± 0,17).10 <sup>-1</sup>	(2,07 ± 0,18).10 <sup>-1</sup>	57 ± 7
	$\epsilon_b$ (%)	(1,05 ± 0,02).10 <sup>2</sup>	(7,47 ± 0,48).10 <sup>1</sup>	71 ± 5
	E(5 %) (MPa)	(2,67 ± 0,08).10 <sup>-1</sup>	(2,37 ± 0,21).10 <sup>-1</sup>	88 ± 10

#### IV. G. Influence du taux de copolymérisation sur les propriétés de réparation

Tableau A - 15 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-13, H5-PVIm-20, H5-PVIm-28 bruts pressés, fissurés-réparés à 80°C –270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>H2-PVIm-13</b>	$\sigma_b$ (MPa)	(1,36 ± 0,08).10 <sup>-1</sup>	(1,58 ± 0,07).10 <sup>-1</sup>	116 ± 11
	$\epsilon_b$ (%)	(1,14 ± 0,03).10 <sup>3</sup>	(1,11 ± 0,06).10 <sup>3</sup>	97 ± 8
	E(5 %) (MPa)	(6,95 ± 0,61).10 <sup>-2</sup>	(8,35 ± 0,63).10 <sup>-2</sup>	120 ± 20
<b>H5-PVIm-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	(2,07 ± 0,16).10 <sup>-1</sup>	(2,60 ± 0,10).10 <sup>-1</sup>	125 ± 15
	$\epsilon_b$ (%)	(3,15 ± 0,18).10 <sup>2</sup>	(3,60 ± 0,06).10 <sup>2</sup>	115 ± 8
	E(5 %) (MPa)	(5,20 ± 0,47).10 <sup>-2</sup>	(5,74 ± 0,50).10 <sup>-2</sup>	110 ± 19
<b>H5-PVIm-28</b>	$\sigma_b$ (MPa)	1,44 ± 0,01	/	0
	$\epsilon_b$ (%)	(3,83 ± 0,31).10 <sup>1</sup>	/	0
	E(5 %) (MPa)	(1,52 ± 0,04).10 <sup>1</sup>	/	0

#### IV. H. Influence du taux fonctions pendantes : titane sur les propriétés de réparation

Tableau A - 16 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H1-PVIm-20, H2-PVIm-20, H5-PVIm-20 bruts pressés, fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>H1-PVIm-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	3,66 ± 0,02	2,46 ± 0,28	67 ± 8
	$\epsilon_b$ (%)	(1,29 ± 0,005).10 <sup>2</sup>	(4,22 ± 0,66).10 <sup>1</sup>	33 ± 5
	E(5 %) (MPa)	6,68 ± 0,70	8,22 ± 0,03	123 ± 13
<b>H2-PVIm-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	1,48 ± 0,03	1,37 ± 0,02	92 ± 3
	$\epsilon_b$ (%)	(1,22 ± 0,04).10 <sup>2</sup>	(1,16 ± 0,06).10 <sup>2</sup>	95 ± 8
	E(5 %) (MPa)	1,65 ± 0,05	1,60 ± 0,04	97 ± 5
<b>H5-PVIm-20</b>	$\sigma_b$ (MPa)	(2,07 ± 0,16).10 <sup>-1</sup>	(2,60 ± 0,10).10 <sup>-1</sup>	125 ± 15
	$\epsilon_b$ (%)	(3,15 ± 0,18).10 <sup>2</sup>	(3,60 ± 0,06).10 <sup>2</sup>	115 ± 8
	E(5 %) (MPa)	(5,20 ± 0,47).10 <sup>-2</sup>	(5,74 ± 0,50).10 <sup>-2</sup>	110 ± 19

#### IV. I. Influence du comonomère sur les propriétés de réparation

Tableau A - 17 : Contraintes à rupture, déformations à rupture et modules à 5 % de matériaux H5-PVIm-20 avec un comonomère acrylate de butyle (Abu) ou acrylate d'éthyle (AEt) bruts pressés, fissurés-réparés à 80°C – 270 min – 150 bars et efficacités de réparation correspondantes

		Eprouvettes brutes	Eprouvettes réparées	Efficacité de réparation (%)
<b>AEt</b>	$\sigma_b$ (MPa)	(8,38 ± 0,35).10 <sup>-1</sup>	(4,07 ± 0,49).10 <sup>-1</sup>	48 ± 8
	$\epsilon_b$ (%)	(5,98 ± 0,16).10 <sup>2</sup>	(3,31 ± 0,05).10 <sup>2</sup>	55 ± 2
	E(5 %) (MPa)	(3,10 ± 0,23).10 <sup>-1</sup>	(2,24 ± 0,18).10 <sup>-1</sup>	72 ± 11
<b>Abu</b>	$\sigma_b$ (MPa)	(2,07 ± 0,16).10 <sup>-1</sup>	(2,60 ± 0,10).10 <sup>-1</sup>	125 ± 15
	$\epsilon_b$ (%)	(3,15 ± 0,18).10 <sup>2</sup>	(3,60 ± 0,06).10 <sup>2</sup>	115 ± 8
	E(5 %) (MPa)	(5,20 ± 0,47).10 <sup>-2</sup>	(5,74 ± 0,50).10 <sup>-2</sup>	110 ± 19



