



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de poly(diméthylsiloxane)s auto-cicatrisants en environnement spatial radiatif

Dijwar Yilmaz

► **To cite this version:**

Dijwar Yilmaz. Synthèse et caractérisation de poly(diméthylsiloxane)s auto-cicatrisants en environnement spatial radiatif. Polymères. Université de Bordeaux, 2023. Français. NNT : 2023BORD0232 . tel-04560372

HAL Id: tel-04560372

<https://theses.hal.science/tel-04560372>

Submitted on 26 Apr 2024

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ POLYMÈRES

Par Dijwar YILMAZ

**Synthèse et caractérisation de poly(diméthylsiloxane)s auto-
cicatrisants en environnement spatial radiatif**

Sous la direction du Pr. Stéphane CARLOTTI
Co-encadrante : Dr. Audrey LLEVOT

Soutenue le 4 octobre 2023

Membres du jury :

M. BOUTEILLER, Laurent
M. NICOLAÏ, Renaud
M. CAILLOL, Sylvain
M. FLEURY, Guillaume
M. LEWANDOWSKI, Simon
Mme. PERRAUD, Sophie
M. CARLOTTI, Stéphane
Mme. LLEVOT, Audrey

Directeur de Recherche, CNRS
Professeur, ESPCI Paris
Directeur de Recherche, CNRS
Professeur, Université de Bordeaux
Docteur, ONERA
Docteur, CNES
Professeur, Bordeaux INP
Maître de conférences, Bordeaux INP

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Examinatrice
Directeur de thèse
Invitée

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en grande partie au dans l'équipe 1 « Polymerization catalyses and engineering » du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Je tiens donc tout d'abord à remercier la direction du LCPO Sébastien Lecommandoux et Daniel Taton, pour m'avoir permis de mener mes travaux de recherche dans les meilleures conditions possibles.

Je tiens également remercier les membres du jury, Dr. Laurent Bouteiller, directeur de recherche CNRS (Sorbonne Université) et Pr. Renaud Nicolaÿ, professeur à l'ESPCI, les deux rapporteurs ainsi que les examinateurs Dr. Sylvain Caillol, directeur de recherche CNRS (ENSCM), et Guillaume Fleury, professeur à l'université de Bordeaux et président de ce jury, pour avoir accepté d'évaluer ces travaux de recherche mais aussi pour la qualité des rapports ainsi que que celles des discussions qui ont suivi. Mention spéciale pour Laurent qui m'a encadré pendant deux stages durant mes études, qui m'a transmis cet amour pour la recherche et qui m'a conseillé lors du choix du sujet de thèse.

Les travaux de cette thèse résultent d'une collaboration étroite entre l'ONERA, le CNES et le LCPO. Je tiens spécialement à remercier les initiateurs de cette collaboration, notamment Stéphanie Remaury qui m'a fait l'honneur d'assister à ma soutenance et également Sophie Perraud, mon encadrante côté CNES, pour la confiance et le soutien qu'elle m'a accordé durant ces trois années.

Durant ces trois années, j'ai eu la chance de faire quelques aller-retours à l'ONERA de Toulouse où j'ai pu rencontrer des personnes incroyables aussi bien sur le plan humain que scientifique. Tout d'abord je tiens à remercier Sophie Duzellier pour l'organisation des irradiations au sein des enceintes MIRAGE et SEMIRAMIS mais également pour les différentes discussions scientifiques ou non, mais aussi pour ta bienveillance. Je tiens aussi à remercier Claude Pons et Romain Rey sans qui mes silicones n'auraient jamais été irradiés dans les meilleures conditions. Je veux également remercier Laurent Artola, directeur de l'équipe ECM du département de physique (DPHY) de l'ONERA pour son intégration au sein de cette belle équipe ainsi que Christine Pujol et Nathalie Reboulet pour leurs aides précieuses dans toutes les démarches administratives.

Étant donné que la majorité de mes travaux ont été réalisées au LCPO, comment ne pas remercier tous les membres de ce laboratoire, à commencer par le staff administratif, Olivier Fihey, Corinne Gonçalves, Emilie Lalande, Claude Le Pierres, Dominique Richard et Séverine Saint-Drenant, grâce à qui le laboratoire fonctionne bien. Merci également aux techniciens et ingénieurs qui nous facilitent la vie au quotidien : Léna, Sylvain, Frédérique, Nina, Amélie, Cédric (le marathonien) et Paul Marquez. Manu, le plus grand sportif du LCPO, ce fut un plaisir de travailler à tes côtés durant ces années que ce soit à l'AFM ou au parc thermo-mécanique, merci pour ton optimisme et les séances de foot à répétition.

Je tiens à remercier également toute la famille du LCPO, stagiaires, doctorants, post-doc que j'ai pu côtoyer durant ces trois belles années à commencer par les anciens : Valou, Hanaé, Samir, Péroling, Vayoche, David, Pablo, Victor, Jerem, Gomar, Tobias, Charles, Stella, Pablo ... mais aussi tous les autres : Alban (le Gator), Zakir baba, Anderson (Neymaaaaar), Barbara, Zoï, Karina, Oukhty, Nadou, Lou, Thomas D, Manon, Clément, Florent, Quentin, Virgile, Marie, Clémence, Maëva, Simon, Amaury, Nicholas, Arthur, Romain, Solène, Azmil, Alexandre, Mostafa, Leslie, Eloïse, Sifan, Valentin, Julien, Sarah, Anouk, Antoine, Dongxu ...

Durant ces années, j'ai eu trois encadrants incroyables : Audrey Llevot, Simon Lewandowski et Stéphane Carlotti. Merci à vous de m'avoir fait confiance depuis le début, j'espère vous l'avoir rendu. Audrey, merci pour ton encadrement sans faille durant ces années et pour les discussions sur le self-healing. Simon, au-delà de ton expertise scientifique, tu es une personne exceptionnelle. Je suis très heureux d'avoir travaillé avec toi et j'espère que nos chemins se recroiseront un jour. Monsieur Stéphane Carlotti, je pense que vous êtes le meilleur directeur de thèse que j'aurai pu avoir au LCPO. Vous m'avez beaucoup appris, aussi bien sur la rigueur scientifique qu'un chercheur doit avoir, que sur le plan humain. Restez comme vous êtes.

Je ne changerai pour rien au monde cette équipe.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes partenaires de labo de la Carloteam : Mon copain Corenting, l'homme le plus serviable du LCPO, Toto La puerta, le chimiste fou et Harmony, ma stagiaire et la mascotte du LCPO. Je suis heureux d'avoir travaillé dans cette ambiance avec vous.

Chloé et Peter, ce fut un réel bonheur de travailler à vos côtés. Chloé, ton sourire et ton optimisme à toute épreuve me laisse admiratif. J'espère que tu trouveras ton bonheur en Allemagne. Pitou, mon frère du désert, mon acolyte, mon expérience à Bordeaux n'aurait pas été la même sans toi.

Je veux également remercier mes amis de toujours, Céleste (la tourellienne), les soldats de Jussieu : Eddy, Boboow, Eliess le rappeur, Erwin, Jawjaw et Rabaaaah, la team Babtouzer : Zala zamba, Nico l'hackeur, Samy, Idaïs, Brahim et Milouse.

Enfin Clémence, merci pour ces deux années passées à tes côtés. Tu as été mon premier soutien et m'a fait grandir sur pleins d'aspects. J'ai passé deux années merveilleuses, et n'ai pas vu passer le temps entre les voyages et les activités. Tu as été un des facteurs de réussite de ma thèse.

Papa, Maman, Zinnar, Sozdar et Rozelin c'est à vous que je dédie l'entièreté de ces travaux.

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS.....	1
INTRODUCTION GENERALE.....	3
CHAPITRE I - ENVIRONNEMENT SPATIAL ET CONCEPT D'AUTO-CICATRISATION DE POLYMERES : ÉTAT DE L'ART.....	7
1. Introduction	7
2. Environnement spatial	8
2.1. Généralités	8
2.2. Vide spatial	9
2.3. Environnement radiatif particulière.....	9
2.4. Environnement électromagnétique	10
2.5. Éléments de transfert radiatif	11
2.5.1. Absorptivité solaire.....	12
2.5.2. Émissivité infrarouge	12
2.5.3. Température d'équilibre	12
3. Applications spatiales des matériaux polymères	13
3.1. Les silicones	14
3.2. Les polyimides	14
3.3. Les polymères fluorés.....	15
3.4. Autres polymères	16
4. Concepts d'auto-cicatrisation et exemples d'applications aux PDMS.....	17
4.1. Approche extrinsèque	17
4.2. Approche intrinsèque.....	21
4.2.1. Insertion de liaisons réversibles	21
4.2.1.1. Systèmes non covalents.....	22
4.2.1.1.1. Interactions faibles	23
4.2.1.1.2. Liaisons ioniques.....	24
4.2.1.1.3. Complexes de coordination métal-ligand.....	25
4.2.1.1.4. Complexes d'acides et de bases de Lewis	28
4.2.1.2. Systèmes covalents dynamiques	31
4.2.1.2.1. Adduit de Diels-Alder	31
4.2.1.2.2. Imines.....	33
4.2.1.2.3. Disulfures	34
4.2.1.2.4. Esters boroniques	36
4.2.2. Formation de doubles réseaux.....	38
4.2.2.1. Combinaison de systèmes non covalents	40
4.2.2.2. Combinaison de liaisons covalentes dynamiques et d'interactions supramoléculaires	41
4.2.2.3. Combinaison de liaisons covalentes dynamiques	45
4.2.2.4. Combinaison de liaisons covalentes dynamiques et statiques	46
5. Auto-cicatrisation de matériaux polymères en environnement spatial	48
5.1. Résistance aux microfissures induites par radiations UV	49
5.2. Résistance à l'Oxygène Atomique (ATOX).....	53
5.3. Résistance aux débris spatiaux : Ionomères	59
5.4. Nouvelles approches :	61
6. Références.....	64

CHAPITRE II : ÉLABORATION D'UN DOUBLE RESEAU PERMANENT/REVERSIBLE PAR COMBINAISON DE REACTIONS D'HYDROSILYLATION ET DE DIELS-ALDER POUR L'OBTENTION DE POLY(DIMETHYLSILOXANE) AUTO-CICATRISANT EN ENVIRONNEMENT SPATIAL 83

1. Introduction	83
2. Synthèse et caractérisation des précurseurs poly(diméthylsiloxane)	84
2.1 Précurseurs commerciaux.....	84
2.1.1 Précurseurs des bases	84
2.1.2 Durcisseur réversible	84
2.1.3 Durcisseur permanent	85
2.2 Précurseurs synthétiques.....	85
2.2.1 Synthèse et caractérisations des bases	85
2.2.2 Synthèse et caractérisation du durcisseur réversible	91
3. Synthèse et caractérisation des matériaux polymères auto-cicatrisants	93
3.1 Élaboration des élastomères.....	93
3.2 Étude des propriétés thermiques des résines PDMS-DA _x -Allyl _y	96
3.3 Étude des propriétés thermo-mécaniques des résines PDMS-DA _x -Allyl _y	98
4. Étude des propriétés de l'auto-cicatrisation des PDMS-DA_x-Allyl_y	99
4.1 Mise en évidence des propriétés d'auto-cicatrisation et de remise en forme	99
4.2 Propriétés mécaniques des élastomères avant et après cicatrisation	100
5. Caractérisations post-irradiation	103
5.1 Caractérisation macroscopique de la fissuration.....	103
5.2 Modification chimique après irradiation et mécanismes de dégradation	105
6. Conclusion	107
7. Références	108

CHAPITRE III : ÉLABORATION D'UN RESEAU SUPRAMOLECULAIRE PAR COMBINAISON DE LIAISONS UREE ET IMINE LINEAIRES POUR L'OBTENTION DE POLY(DIMETHYLSILOXANE) AUTO-CICATRISANT EN ENVIRONNEMENT SPATIAL 111

1. Introduction	111
2. Synthèse et caractérisations de PDMS-Urée_x-Imine_y	112
2.1. Précurseurs commerciaux.....	112
2.2. Modification chimique de PDMS terminés amine	112
2.3. Analyse des propriétés thermiques des PDMS-Urée _x -Imine _y	117
2.4. Analyse des propriétés thermo-mécaniques des PDMS-Urée _x -Imine _y	119
3. Étude de l'auto-cicatrisation	120
3.1. Mise en évidence de l'auto-cicatrisation	120
3.2. Étude des propriétés mécaniques avant et après cicatrisation	124
3.3. Étude de la relaxation de contrainte.....	128
4. Caractérisation des PDMS-Urée-Imine soumis à des irradiations protons	131
4.1. Étude de la fissuration après irradiation protons	131
4.2. Étude des propriétés optiques après irradiation protons.....	133
4.3. Étude des modifications chimiques après irradiation protons	135
5. Conclusion	136
6. Références	137

CHAPITRE IV : ÉLABORATION D'UN DOUBLE RESEAU SUPRAMOLECULAIRE/COVALENT DYNAMIQUE : COMBINAISON DE LIAISONS UREE ET IMINE TRIFONCTIONNELLES POUR L'OBTENTION DE POLY(DIMETHYLSILOXANE) AUTO-CICATRISANT EN ENVIRONNEMENT SPATIAL..... 139

1. Introduction	139
2. Synthèse et caractérisation de PDMS-Urée_x-Trilimine_y de composition variable	139
2.1. Synthèse de PDMS-Urée _x -Trilimine _y	139
2.2. Analyse du réseau macromoléculaire	140
2.3. Analyse des propriétés thermiques des PDMS-Urée _x -Trilimine _y	141

2.4.	Analyse des propriétés thermo-mécaniques des PDMS-Urée _x -Trilmine _y	142
3.	Étude de l'auto-cicatrisation.....	143
3.1.	Mise en évidence de l'auto-cicatrisation	143
3.2.	Étude des propriétés mécaniques et de remise en forme.....	149
3.1.	Étude de la relaxation de contrainte.....	150
4.	Caractérisation des PDMS-Uree_x-Trilmine_y soumis à une irradiation protons.....	153
4.1.	Caractérisation micro/macrosopique post-irradiation	153
4.2.	Étude des propriétés optiques après irradiation protons.....	154
4.3.	Étude des modifications chimiques après irradiation protons	156
5.	Conclusion.....	159
6.	Références.....	160

CHAPITRE V : MATERIELS ET METHODES 161

1.	Caractérisations spectroscopiques.....	161
1.1	Spectroscopie RMN ¹ H	161
1.2	Spectroscopie UV-Vis-PIR.....	161
1.3	Spectroscopie FTIR-ATR	161
2.	Analyses par microscopie	161
2.1	Microscopie par force Atomique (AFM)	161
2.2	Microscopie optique	162
3.	Analyses thermiques.....	162
3.1	Analyse enthalpique différentielle (DSC)	162
3.2	Analyse thermo-gravimétrique (TGA).....	163
4.	Analyses mécaniques et thermo-mécaniques.....	163
4.1	Analyse mécanique	163
4.2	Analyse mécanique dynamique (DMA).....	163
4.3	Analyse rhéologique.....	163
5.	Moyens d'irradiation permettant le vieillissement accéléré.....	164
6.	Obtention de la MAPSIL®QS1123.....	165
7.	Synthèse de PDMS-DA-Allyl.....	166
7.1	Synthèse de la base.....	166
7.1.1	Introduction des fonctions allyle (synthèse de la pré-base)	166
7.1.2	Introduction des fonctions furane.....	166
7.2	Synthèse du durcisseur réversible	167
7.3	Élaboration des résines auto-cicatrisantes	167
8.	Tests de gonflement et fraction insoluble	168
9.	Remise en forme des barreaux de traction.....	168
10.	Synthèse de PDMS-Urée-Imine.....	169
11.	Synthèse du PDMS-Urée-Trilmine.....	170
12.	Caractérisation thermo-optique des matériaux après irradiation aux protons	170

CONCLUSION GENERALE 171

Liste des abréviations

6FDA	Anhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidène)diphthalique
AFM	Microscopie à force atomique
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATOX	Oxygène atomique
BADPO	2,5-bis[(4-amino- phenoxy) oxyde de diphenylphosphine
CAN	Covalent Adaptable Network
CNES	Centre National d'Études Spatiales
DA	Diels-Alder
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCPD	Dicyclopentadiène
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMF	N, N-diméthylformamide
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
ECSS	European Cooperation for Space Standardization
EMMA	Ethylène-méthacrylate de méthyle
FE-SEM	Microscopie électronique à balayage à émission de champ
FPI	Polyimide phosphoré
FTIR-ATR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier-Réflectance totale atténuée
GEO	Orbite géostationnaire
GPS	Système de positionnement par satellite
HALS	Hindered Amine Light Stabilizers
HBPSi	Polysiloxane hyperbranché
HDMS	Hexaméthylidisiloxane
HSAB	Concept acide-base de Pearson
IPDI	diisocyanate d'isophorone
JAXA	Agence spatiale japonaise
LCPO	Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques
LEO	Orbite basse
MEB	Microscopie électronique à balayage
MEO	Orbite moyenne
MgSO ₄	Sulfate de magnésium
MLI	Isolation multicouche
ODA	Oxydianiline
ONERA	Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales
PAN	Poly(acrylonitrile)
PDA	Poly(dopamine)
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PEEK	Poly(étheréthercétone)
PET	Poly(éthylène téréphthalate)
PTFE	Poly(tétrafluoroéthylène)
PI	Poly(imide)
POSS	Oligomère polyhédre de silsesquioxane
rDA	Retro-Diels-Alder
RMN ¹ H	Résonance magnétique nucléaire du proton
ROMP	Polymérisation par ouverture de cycle par métathèse
SPS	Système de purification de solvant
Td	Température de dégradation
Tg	Température de transition vitreuse

Liste des abréviations

TGA	Analyse thermo-gravimétrique
TSP	POSS-trisilanol
UF	Urée-formaldéhyde
UPy	Urédopyrimidinone
UV	Ultraviolet
UV-Vis-PIR	Ultraviolet-Visible-Proche infrarouge
VUV	Ultraviolet sous vide
XPS	Spectrométrie photoélectronique X

Introduction générale

C'est avec le lancement du premier satellite artificiel en 1957 par l'URSS que la conquête de l'espace a commencé. Avec le développement du New Space¹, écosystème permettant la démocratisation de l'accès à l'espace notamment aux acteurs privés et le déploiement des constellations de satellites, la mise en orbite de ces engins spatiaux a augmenté de façon exponentielle avec un nombre de satellites opérationnels qui a plus que doublé en 2 ans (6718 fin 2022 contre 2787 en 2020)². La très grande majorité de ces satellites se trouve sur l'orbite basse tandis que la deuxième orbite la plus peuplée est l'orbite géostationnaire, celle qui nous intéressera tout au long de cette thèse. Cependant, la forte augmentation du nombre d'engins spatiaux mène à une pollution de l'espace. Il est important de se tourner vers des matériaux plus durables pour prolonger la durée de vie opérationnelle de ces engins et donc de réduire le besoin de nouveaux lancements.

L'orbite géostationnaire se situe à environ 35 800 km au-dessus de la Terre. Les satellites placés sur cette orbite se déplacent de manière synchrone avec la Terre, avec une période de révolution égale à celle-ci. Cette particularité est d'un grand intérêt pour les satellites de télécommunications ou encore d'observations, qui restent fixes par rapport à un point donné. Des conditions extrêmes y règnent, telles qu'une pression extrêmement faible (10^{-10} Pa), des rayonnements UV ou encore des particules énergétiques chargées, qui peuvent induire la dégradation des matériaux, que ce soit en surface ou à l'intérieur du satellite. Afin d'augmenter leurs durées de vie, il est primordial de limiter ces vieillissements.

Différents matériaux sont utilisés dans la conception du satellite, allant des alliages métalliques aux céramiques en passant par les polymères. Les poly(diméthylsiloxane)s (PDMS) font partie des polymères qui sont très répandus dans le domaine du spatial. Ceci s'explique par différentes raisons comme une température de transition vitreuse très basse (~ -120 °C) qui permet une stabilité sur une grande gamme de température, ou encore un squelette inorganique qui en fait un matériau plus résistant thermiquement et aux UV que des polymères organiques, de par l'énergie de la liaison Si-O qui est 30% plus importante qu'une liaison C-C (température de dégradation ~ 400 °C). Leurs propriétés de transparence et de flexibilité, en plus des résistances évoquées précédemment, en font un matériau d'intérêt dans la composition des satellites, notamment pour des applications d'isolation électronique, de liants, d'adhésifs ou encore de revêtements thermiques.

Introduction générale

L'exposition prolongée des PDMS à l'environnement spatial entraîne néanmoins leur dégradation, se traduisant par la perte des propriétés de transparence et de flexibilité. En effet, la dégradation principale des PDMS est due à leurs interactions avec les protons qui sont les principaux contributeurs à la dose de surface en orbite GEO. Les irradiations aux protons induisent le jaunissement et la fissuration des résines de PDMS. Le jaunissement est engendré par la formation d'insaturations (C=C ou Si=O) absorbant dans l'UV tandis que la fissuration est provoquée par la formation de silice (plus lourde que la matrice) en surface du matériau^{3,4}. L'irradiation aux protons entraînant le plus de dégradation sur les PDMS, en comparaison avec les UV ou les électrons présents en environnement géostationnaire, c'est donc la résistance à ces particules qui vont nous intéresser tout au long de ces travaux de thèse.

La première collaboration entre le CNES, l'ONERA et le LCPO a abouti au développement de PDMS plus stables aux rayonnements UV par l'incorporation d'absorbants UV (HALS ou nanocristaux de cellulose) avec les travaux de thèse de Mickael Planes⁵. A la suite de ces travaux, la thèse de David Lansade s'est focalisée sur l'incorporation d'une couche de nanoparticules de silice assemblées de manière compacte en surface des résines silicones pour augmenter la résistance de ces matériaux en environnement spatial radiatif⁶. Dans un second temps, ces travaux ont également ouvert la voie aux PDMS auto-cicatrisants dans l'objectif de travailler sur la durée de vie des matériaux.

Dans ce domaine, les travaux pionniers de White *et al.* en 2001, basés sur l'encapsulation d'agents de réticulation, ont permis l'obtention de matériaux composites auto-cicatrisants lors de l'apparition d'une fissure⁷. En 2007, Keller *et al.* ont par la suite élargi ce concept aux élastomères, notamment aux PDMS⁸. L'inconvénient majeur de cette approche dite extrinsèque est la limitation du nombre de cycles de cicatrisation, posée par la quantité d'agent de réticulation incorporée initialement. Wudl *et al.* ont quant à eux exploité dès 2002 la chimie dite intrinsèque en s'appuyant sur les réactions thermoréversibles de Diels-Alder afin d'obtenir le premier réseau polymère auto-réparant⁹. Depuis, d'autres interactions telles que les liaisons hydrogène ou les interactions métal-ligand ont été développées, mais également les liaisons réversibles telles que les imines, les disulfures ou encore les esters boroniques¹⁰⁻¹². Ces systèmes ont d'abord été considérés seuls, et plus récemment, l'émergence des réseaux doubles (ou plus) a permis l'obtention de matériaux combinant les avantages de chaque réseau¹³. Les travaux de cette thèse se sont appuyés sur l'incorporation

de réseaux doubles au sein des PDMS afin de les rendre auto-cicatrisants et résistants à l'environnement spatial.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) et à l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales (ONERA) en collaboration avec le Centre National d'Études Spatiales (CNES). Les parties synthèses et caractérisations des matériaux ont été réalisées au LCPO, et la simulation de l'environnement spatial à l'ONERA.

Afin d'augmenter la résistance des PDMS à l'environnement géostationnaire et plus particulièrement aux protons, plusieurs approches s'appuyant sur le concept d'auto-cicatrisation ont été proposées. L'état de l'art décrit en premier lieu l'environnement spatial et plus particulièrement l'environnement rencontré en orbite géostationnaire, ainsi que les différents polymères les plus répandus dans le domaine du spatial. Les différentes méthodes de synthèse de polymères auto-cicatrisants, et spécifiquement leurs applications aux PDMS, ont ensuite été décrites. Une attention particulière a été portée sur l'approche intrinsèque, notamment par la description des doubles réseaux à base de PDMS. Enfin, une partie recensant les différents polymères auto-cicatrisants déjà appliqués au domaine du spatial a été réalisée. Dans le chapitre II de ce manuscrit, l'élaboration d'un double réseau PDMS permanent/thermoréversible par combinaison de réactions d'hydrosilylation et de Diels-Alder a été décrite dans l'idée d'utiliser la variation thermique présente sur cette orbite (-100 °C à 150°C) afin de permettre la réparation des matériaux. Dans le troisième chapitre, une approche basée sur un réseau PDMS supramoléculaire, assuré par les liaisons hydrogène de fonctions urée, auxquelles on ajoute des imines bifonctionnelles, a été proposée. Une dernière approche s'appuyant sur la conception d'un double réseau, supramoléculaire et covalent dynamique, basé sur des liaisons hydrogène et l'échange d'imines trifonctionnelles, a été étudiée. La pertinence de ces 3 stratégies a été évaluée à travers l'étude de l'auto-cicatrisation et des propriétés mécaniques des matériaux obtenus. Dans certains cas, et à titre d'exemple, une analyse approfondie de l'auto-cicatrisation a été menée par AFM permettant l'obtention de cinétiques de cicatrisation variées. La résistance de tous ces systèmes aux irradiations aux protons a été étudiée. Enfin le dernier chapitre présente les différentes synthèses et caractérisations réalisées durant ce travail de thèse.

Introduction générale

Références

- (1) <https://Jeunes.Cnes.Fr/Fr/New-Space> consulté le 04/07/2023
- (2) <https://Www.Ucsusa.Org/Resources/Satellite-Database> consulté le 04/07/2023
- (3) Zhang, L.; Xu, Z.; Wei, Q.; He, S. Effect of 200keV Proton Irradiation on the Properties of Methyl Silicone Rubber. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, *75* (2), 350–355. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.022>.
- (4) Huszank, R.; Szilasi, S. Z.; Szikra, D. Ion-Energy Dependency in Proton Irradiation Induced Chemical Processes of Poly(Dimethylsiloxane). *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (49), 25884–25889. <https://doi.org/10.1021/jp406984d>.
- (5) Planes, M. Amélioration de la stabilité du polydiméthylsiloxane en environnement géostationnaire, **2016**, Université de Bordeaux.
- (6) Lansade, D. Stabilisation de résines poly(diméthylsiloxane) en environnement spatial radiatif, **2020**, Université de Bordeaux.
- (7) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature* **2001**, *409* (6822), 794–797. <https://doi.org/10.1038/35057232>.
- (8) Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Adv Funct Materials* **2007**, *17* (14), 2399–2404. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700086>.
- (9) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A Thermally Re-Mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **2002**, *295* (5560), 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- (10) Herbst, F.; Döhler, D.; Michael, P.; Binder, W. H. Self-Healing Polymers via Supramolecular Forces. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (3), 203–220. <https://doi.org/10.1002/marc.201200675>.
- (11) Wang, S.; Urban, M. W. Self-Healing Polymers. *Nat Rev Mater* **2020**, *5* (8), 562–583. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0202-4>.
- (12) Yang, Y.; Urban, M. W. Self-Healing Polymeric Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (17), 7446. <https://doi.org/10.1039/c3cs60109a>.
- (13) Hammer, L.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds. *Polymers* **2021**, *13* (3), 396. <https://doi.org/10.3390/polym13030396>.

Chapitre I - Environnement spatial et concept d'auto-cicatrisation de polymères : État de l'art

1. Introduction

La conquête spatiale a débuté à la fin des années 50 avec le lancement du premier satellite artificiel par l'URSS, Spoutnik I. Depuis, une myriade de satellites a été mise en orbite, donnant lieu à des avancées technologiques majeures comme le GPS, les prévisions météorologiques ou encore les télécommunications. La recherche et le développement dans ce secteur sont donc primordiaux afin de repousser les limites du possible. Dans un souci de rentabilité économique et de développement durable, il est nécessaire d'allonger la durée de vie des matériaux et de limiter l'utilisation de matériaux à usage unique. Par exemple, Elon Musk a rouvert la voie de l'exploration spatiale avec l'exploitation de lanceurs réutilisables. Dans cette idée, nous pouvons imaginer l'implémentation de matériaux auto-cicatrisants dans la conception des satellites afin d'allonger leur durée de vie sans nécessiter d'intervention humaine. Les silicones ou poly(diméthylsiloxane)s sont très utilisés dans le domaine spatial car ils présentent de nombreux avantages tels que leurs propriétés de transparence, leurs températures de dégradation élevées (~ 400 °C) ou leurs températures de transition vitreuse très basses (-122 °C) qui permettent leur utilisation sur une large gamme de température. Ils représentent donc un candidat idéal pour des applications d'adhésifs, de revêtements thermiques, d'encapsulation de cellules solaires ou encore d'enrobage de composés électroniques. Malgré cela, ces polymères se dégradent durant leur exposition à l'environnement spatial radiatif tel que les électrons ou les protons, pouvant engendrer des conséquences fatales. L'objectif des travaux de cette thèse est de limiter le vieillissement de matériaux silicones présents sur des engins spatiaux destinés à l'orbite géostationnaire en leur apportant des propriétés d'auto-réparation. Ce chapitre bibliographique décrira tout d'abord l'environnement spatial, et plus particulièrement l'orbite géostationnaire, avant d'aborder brièvement l'utilisation actuelle des polymères dans ce secteur. Ensuite, les différentes méthodologies d'auto-cicatrisation des polymères seront illustrées sur l'exemple du PDMS. Enfin, l'état de l'art des polymères auto-cicatrisants en environnement spatial sera détaillé.

Chapitre I

2. Environnement spatial

2.1. Généralités

La mise en orbite des satellites artificiels revêt une importance cruciale à la fois sur le plan économique et technologique. En fonction de l'orbite sur laquelle ils sont placés, ils peuvent avoir des rôles de prévision météorologique, de navigation, d'observation mais aussi de télécommunication¹. Les trois orbites principales autour de la Terre sont présentées Figure I-1^{2,3} :

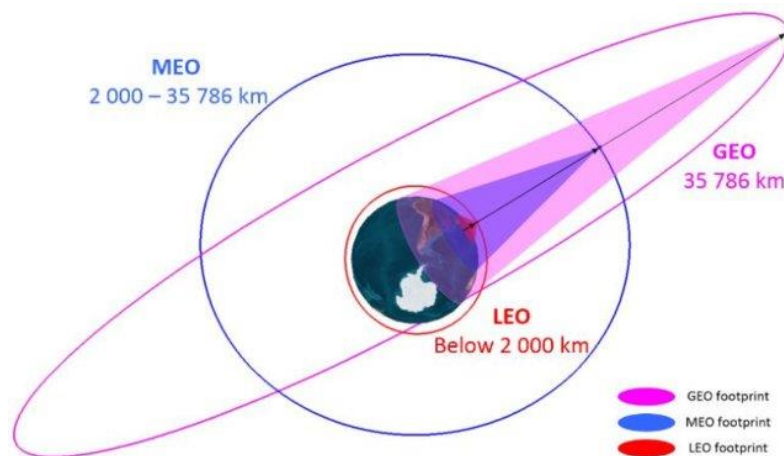


Figure I-1 : Représentation schématique des trois principales orbites autour de la Terre².

- L'orbite basse (LEO pour Low Earth Orbit) allant du niveau de la mer jusqu'à 2 000 km d'altitude, est l'orbite la plus peuplée par les satellites, qu'ils soient d'observation, de communication ou encore de télédétection. C'est autour de 400 km qu'orbite la Station Spatiale Internationale (ISS).
- L'orbite moyenne (MEO, pour Medium Earth Orbit) allant de 2 000 km à 35 786 km inclut des satellites de communication (Telstar 1) ainsi que des satellites de navigation (GLONASS, Galileo, GPS).
- L'orbite géostationnaire (GEO, pour Geostationary Earth Orbit) se situe à 35 786 km de la Terre. Les satellites placés sur cette orbite se déplacent de manière synchrone avec celle-ci, c'est-à-dire qu'ils ont une période de révolution tous les deux égal à 23 heures 56 minutes 4,3 secondes⁴. Cette particularité est utilisée pour l'observation d'un point fixe et permet d'assurer une communication optimale avec notre planète.

Les conditions extrêmes qui règnent en GEO, comme le vide, les rayonnements UV issus du Soleil ou encore les particules énergétiques chargées (électrons, protons) piégés dans les ceintures de radiations, entraînent le vieillissement accéléré des matériaux exposés (Figure I-2)⁵⁻¹².

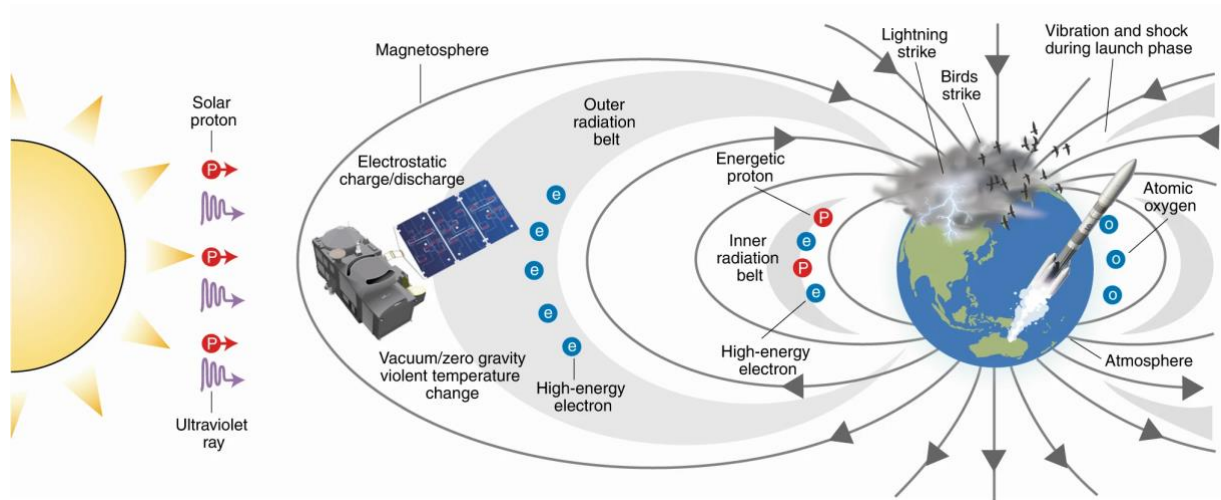


Figure I-2 : Représentation schématique de l'environnement spatial et de ces contraintes¹².

2.2. Vide spatial

La pression qui règne en GEO est extrêmement basse et navigue autour de 10^{-10} Pa. Ce vide spatial peut induire le « dégazage » des matériaux par évaporation de molécules volatiles qui peuvent migrer sur des zones plus froides du satellite. Ce phénomène est appelé contamination¹³. Afin de l'éviter, des tests de qualification de dégazage doivent être réalisés pour sélectionner des matériaux adaptés¹⁴.

2.3. Environnement radiatif particulaire

Contrairement à l'orbite basse, l'environnement GEO n'est pas exposé à l'oxygène atomique (ATOX), qui est absent à cette altitude, mais aux flux de particules chargées telles que les protons (p^+) et les électrons (e^-). Ces flux sont estimés à partir de données collectées en vol, par différents modèles développés, comme GREEN¹⁵ à l'ONERA par exemple, qui moyennent des valeurs de flux sur 11 ans, correspondant à un cycle solaire¹⁶. Ces flux diffèrent selon leurs

Chapitre I

énergies et sont représentés Figure I-3¹⁷. En règle générale, le flux décroît avec l'augmentation de l'énergie des particules.

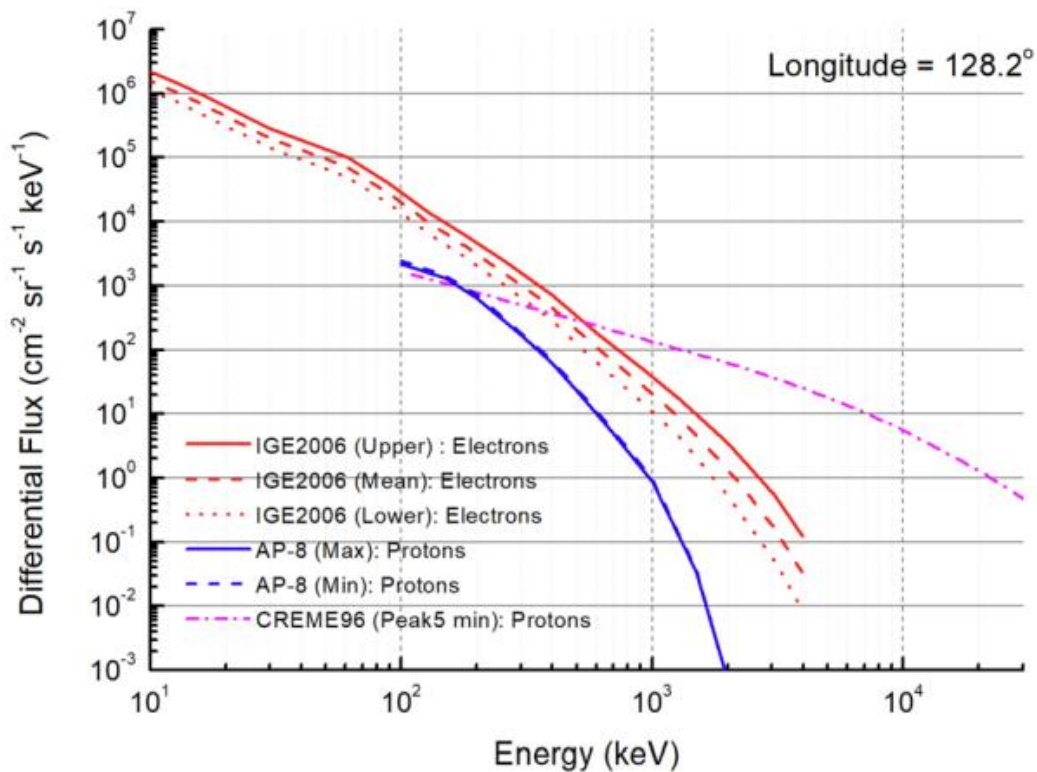


Figure I-3 : Moyenne des flux de protons et d'électrons en GEO¹⁷.

2.4. Environnement électromagnétique

Les photons sont des particules élémentaires de lumière qui se déplacent à travers l'espace sous forme de rayonnement électromagnétique. La majorité des photons proviennent directement du Soleil avec des longueurs d'onde allant du rayonnement gamma aux infrarouges¹⁸. La norme ASTM E490-00a qui représente le spectre solaire (hors atmosphère terrestre), recueille l'irradiance solaire en fonction de la longueur d'onde des photons considérés¹⁹. Cette norme montre que l'essentiel de l'énergie transportée est dû aux photons entre 250 nm et 2 500 nm, avec une irradiation solaire totale de $1\,366 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ après intégration sur toute la gamme de longueur d'onde (Figure I-4)¹⁸.

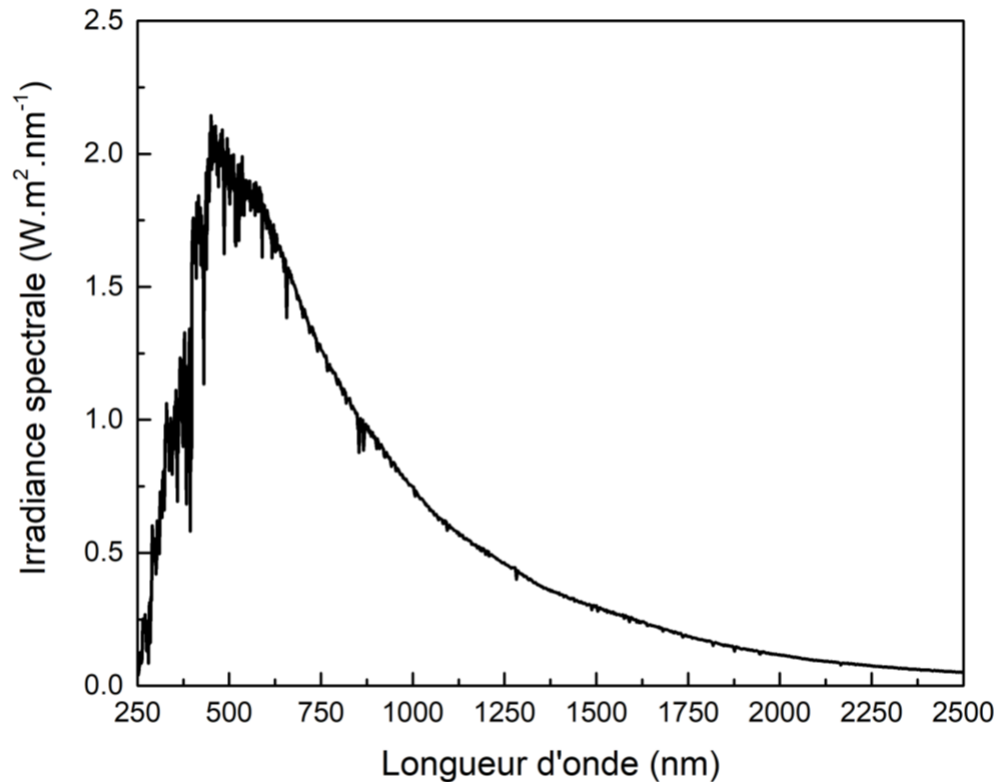


Figure I-4 : Spectre de l'irradiance solaire selon la norme ASTM E490-00a.

Selon la position du satellite, le flux albedo doit également être pris en compte²⁰. Ce flux représente les photons qui sont réfléchis par la Terre et son atmosphère. A ceci s'ajoute le rayonnement infrarouge naturel de la Terre, équivalent au rayonnement d'un corps noir porté à 254 K²¹.

2.5. Éléments de transfert radiatif

Selon l'exposition du satellite face ou dos au Soleil, de grands écarts de température peuvent être mesurés (-100 °C à +150 °C). Les caractéristiques thermo-optiques des matériaux embarqués définissent leur température d'équilibre, basé sur leur absorptivité solaire et leur émissivité infrarouge²².

Chapitre I

2.5.1. Absorptivité solaire

L'absorptivité solaire (α_s) reflète la capacité d'un matériau à absorber la lumière du Soleil entre 250 nm et 2 500 nm et se calcule par l'équation suivante²³ :

$$\text{Absorptivité solaire } (\alpha_s) = \frac{\int_{250}^{2500} A(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

Avec $A(\lambda)$ l'absorbance du matériau à la longueur d'onde λ donnée et I_s l'irradiance spectrale du Soleil en $W.m^{-2}.nm^{-2}$.

2.5.2. Émissivité infrarouge

L'émissivité infrarouge (ϵ_{IR}) est définie par la capacité d'un matériau à émettre de l'énergie par rayonnement. Elle se caractérise par le rapport de l'énergie émise par unité de surface à une température donnée et l'énergie émise d'un corps noir (CN) porté à la même température. Par définition, un corps noir est un objet idéal avec une émissivité infrarouge égale à 1. Elle se calcule par l'équation suivante²³ :

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

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

2.5.3. Température d'équilibre

Étant donné que le transfert thermique ne se fait que par rayonnement, la température d'équilibre d'un matériau peut être prédite et calculée en fonction de ses paramètres thermo-

optiques α_s et ε_{IR} . Dans le cas d'un satellite assimilé à une sphère, la température d'équilibre T_p est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Température d'équilibre } (T_p) = \left(\frac{\alpha_s \cdot \phi_s}{\varepsilon_{IR} \cdot 4\sigma} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3)$$

Avec α_s l'absorptivité solaire, ϕ_s le flux solaire, ε_{IR} l'émissivité infrarouge et σ la constante de Stephen-Boltzmann égale à $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$.

3. Applications spatiales des matériaux polymères

Les polymères sont largement répandus dans l'espace comme matériaux de structures, revêtements de contrôle thermique, isolants, adhésifs ou encore lubrifiants^{6,24-32}.

Les prérequis pour qu'un polymère soit utilisé pour des applications spatiales sont les suivants :

- Une résistance aux cycles thermiques extrêmes et au vide poussé de l'espace,
- Un faible dégazage des matériaux,
- Une résistance contre les UV, les particules chargées et l'ATOX³³ s'ils y sont exposés,
- Une résistance aux vibrations.

Les polymères, ne possédant pas tous les mêmes fonctions et n'étant pas utilisés pour des applications sur les mêmes orbites, ils ne doivent pas forcément répondre à tous ces critères. Par exemple, les adhésifs n'étant généralement pas directement exposés ne nécessitent pas de résistance aux particules chargées ou à l'ATOX.

Dans la suite de ce sous-chapitre, une brève description des principaux polymères utilisés dans le spatial est proposée.

Chapitre I

3.1. Les silicones

Contrairement aux polymères organiques, le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) présente un motif de répétition à base de liaison Si-O. L'énergie de liaison étant plus importante que celle de la liaison C-C, son squelette dit inorganique est donc plus résistant. En plus de sa température de transition vitreuse très basse (-120 °C) et de sa haute température de dégradation (400 °C), le PDMS est également connu pour sa résistance aux UV. Ses propriétés de transparence, d'isolation thermique et électrique le rendent encore plus intéressant pour différentes applications allant de la micro-fluidique³⁴⁻³⁶, aux applications biomédicales^{37,38} en passant par les adhésifs³⁹⁻⁴¹ ou encore les revêtements pour des applications aérospatiales⁴²⁻⁴⁴. Les silicones présentent de bonnes propriétés de résistance à l'ATOX, avec une érosion cent fois moins importante que le Kapton, qui est un polyimide⁴⁵. Ceci s'explique par l'oxydation en surface des PDMS générant une couche de silice, stable à l'oxydation⁴⁵. Cependant, cette formation peut engendrer une modification de leurs propriétés optiques après exposition aux particules ionisantes. Le but de cette thèse sera de limiter ces modifications optiques, en limitant l'apparition de fissures et la modification des propriétés optiques.

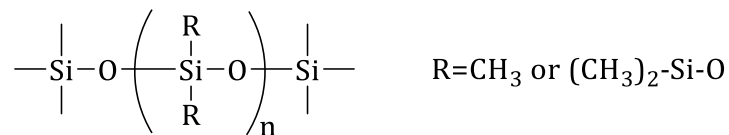


Schéma 1 : Formule générale de PDMS.

3.2. Les polyimides

La synthèse des polyimides (PI) a été brevetée et décrite par les chimistes de Dupont dans les années 50^{46,47}. Elle repose sur la condensation d'une diamine avec un acide pyromellitique ou l'ester associé, à haute température. Depuis, un nombre considérable de PI a été synthétisé afin de moduler leurs propriétés thermiques/mécaniques⁴⁸. Le Kapton H est le produit entre un dianhydride pyromellitique (PMDA) et l'oxydianiline (ODA).

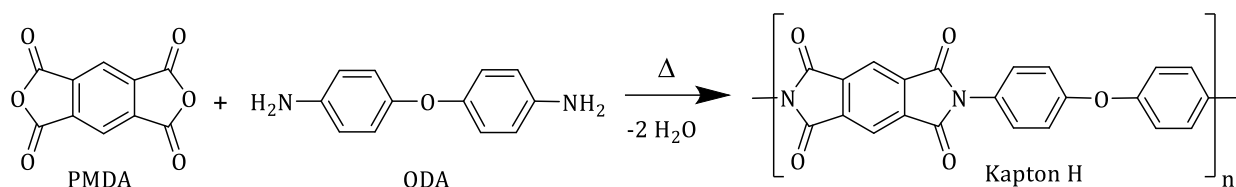


Schéma 2 : Réaction de formation d'un Kapton H.

Les polyimides sont employés en tant que couverture thermique (couche externe des MLI (Multi Layer Insulator), matrice pour les composites, revêtements ou encore adhésifs haute température⁴⁹⁻⁵³. Les polyimides commerciaux sont sujets à l'érosion induite par l'ATOX ($3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{atome}^{-1}$) ainsi qu'au chargement électrique en surface^{54,55}. Des PI modifiés et des nano-composites à base de PI sont actuellement en cours de développement et leurs résistances à la dégradation dans l'espace testées^{56,57}.

3.3. Les polymères fluorés

Les principaux polymères fluorés utilisés dans le spatial sont les suivants : Tedlar PVF, Teflon PTFE, Teflon FEP, Tefzel PTE⁵⁸. Ces polymères sont connus pour leur excellentes propriétés de stabilité thermique⁵⁹. Ils sont majoritairement utilisés en tant qu'isolants⁶⁰ et moins dégradés par l'ATOX que le Kapton ($1 \cdot 10^{-25}$ contre $3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 \cdot \text{atome}^{-1}$)⁵⁵. Cependant, ces matériaux sont plus sensibles aux particules énergétiques (UV) que les polyimides et varient selon le nombre d'atomes de fluor⁵⁸. Leurs résistances aux VUV (UV sous vide) diminuent avec la quantité de fluor.

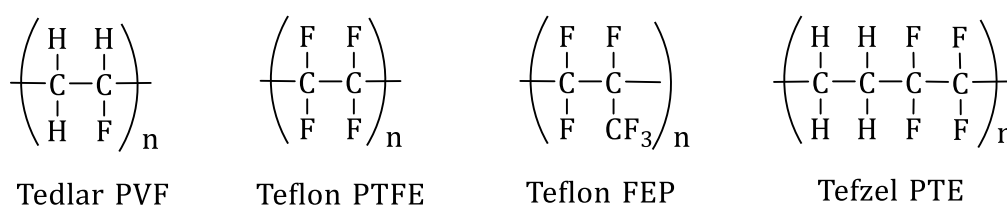


Schéma 3 : Formules des polymères fluorés communément utilisés dans l'industrie spatiale

Chapitre I

3.4. Autres polymères

Le Mylar (ou PET) est un polyester provenant de chez Dupont et se retrouve notamment dans les couvertures thermiques. Il constitue l'une des nombreuses couches des MLI.

D'autres polymères comme le Kevlar, le PEEK ou les polysulfones sont également utilisés pour des applications spatiales. Les résines époxy sont également très répandues dans le spatial, et sont actuellement utilisées en tant que matériaux hautes performances ou encore à mémoire de forme⁶¹⁻⁶⁵.

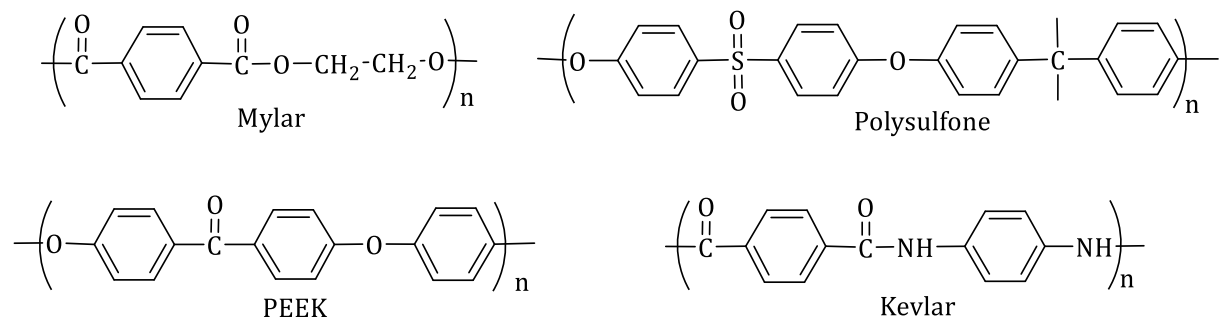


Schéma 4 : Formules des polymères communément utilisés dans l'industrie spatiale.

Une fois en orbite, les matériaux exposés ne peuvent plus être soumis à l'intervention humaine pour réparer un dommage. Dans l'optique d'augmenter la durée de vie des matériaux, une des pistes est de développer des matériaux auto-réparants autonomes, c'est-à-dire qui ne demande pas l'intervention de l'Homme pour se régénérer. La prochaine partie consiste à décrire les différentes approches afin d'obtenir ce type de matériaux intelligents.

4. Concepts d'auto-cicatrisation et exemples d'applications aux PDMS

Les travaux de cette thèse s'articulant autour du PDMS, nous avons fait le choix d'illustrer les différentes méthodologies d'auto-cicatrisation sur ce polymère.

Encore très récemment, les PDMS étaient uniquement réticulés chimiquement avec des liaisons covalentes permanentes issues de réactions d'hydrosilylation (Schéma 5).

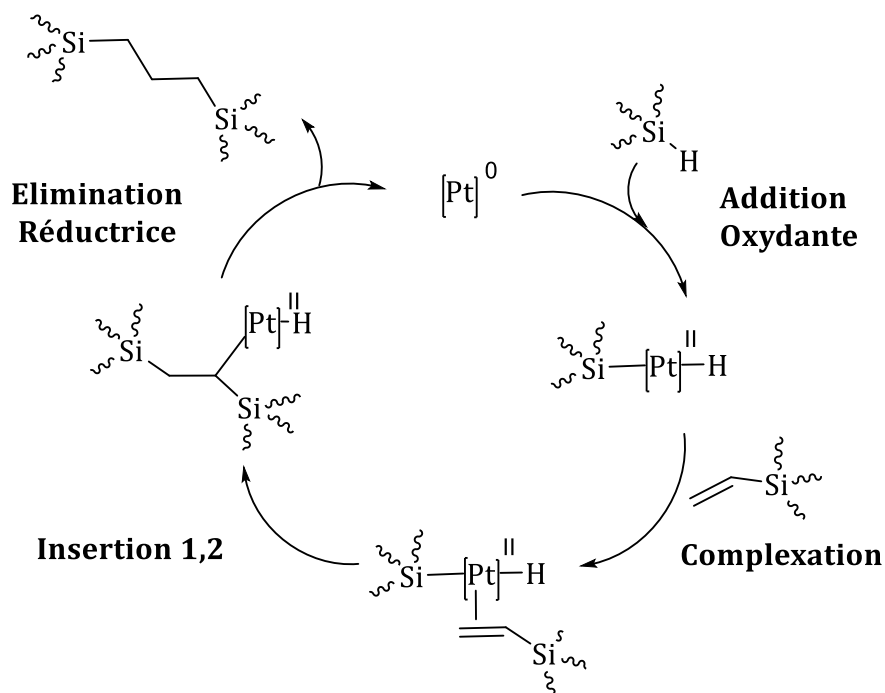


Schéma 5 : Cycle catalytique d'hydrosilylation employant un catalyseur de platine.

Cette méthode de réticulation les rendant non recyclables, différentes stratégies de réticulation réversible ont été appliquées à cette classe de polymères afin de les rendre auto-cicatrisant et/ou recyclable et d'augmenter la durée de vie de ces matériaux omniprésents.

4.1. Approche extrinsèque

Les premiers articles parus dans la littérature évoquant l'auto-cicatrisation des polymères étaient basés sur le principe d'inter-diffusion des chaînes^{66,67}. La première description d'un polymère auto-cicatrisant et de son mécanisme a été faite en 2001, par White *et al.*, qui ont développé un système composé d'une matrice polymère dans laquelle étaient dispersés un catalyseur ainsi que des microcapsules contenant un agent de réticulation⁶⁸. Dans cet exemple, basé sur des réactions de métathèse, du dicyclopentadiène (DCPD) a été encapsulé

Chapitre I

et un catalyseur à base de ruthénium (catalyseur de Grubbs) a été dispersé dans une résine époxy. L'apparition d'une fissure au sein du matériau engendre le déversement de l'agent de cicatrisation dans la matrice, qui polymérise au contact du catalyseur par une réaction de ROMP (polymérisation par ouverture de cycle par métathèse) pour combler la fissure (Figure I-5). L'auto-cicatrisation a été mise en évidence par des essais de traction qui ont montré des rendements allant jusqu'à 75% du recouvrement de la charge maximale.

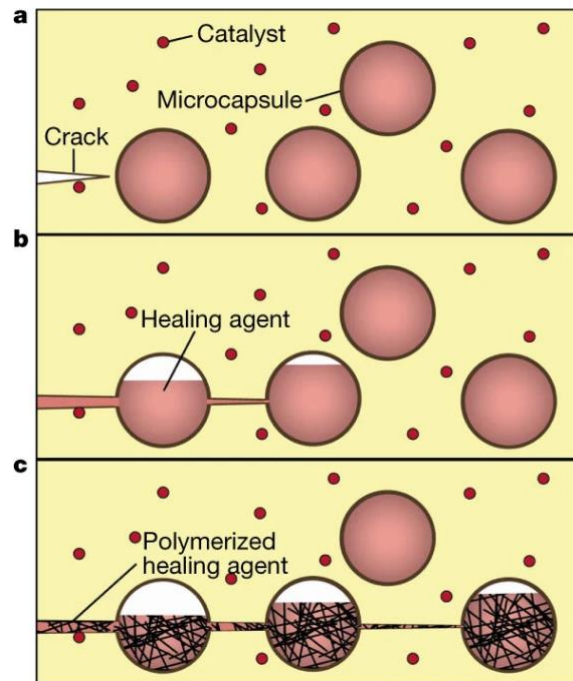


Figure I-5 : Représentation de l'auto-cicatrisation extrinsèque autonome basée sur l'encapsulation d'agent de réticulation : a) Apparition d'une fissure b) Propagation de la fissure engendrant le déversement du monomère encapsulé c) Polymérisation des monomères au contact du catalyseur⁶⁸.

Dans cette continuité, Keller *et al.* ont élargi ce concept aux élastomères, notamment au PDMS en 2007⁶⁹. Dans ces travaux, deux types de capsules ont été élaborés : l'une renfermant du PDMS de forte masse molaire présentant des fonctions vinyle et un catalyseur à base de platine ; l'autre contenant des PDMS comprenant des fonctions hydrogénosilane. La propagation d'une fissure entraîne le déversement du contenu de ces deux types de capsules, qui, par réaction d'hydrosilylation entre les fonctions vinyle et hydrogénosilane, induisent la réticulation de la résine de PDMS, cicatrisant ainsi le matériau. Les rendements de cicatrisation atteignent jusqu'à 115% pour cette nouvelle technologie.

Il existe différentes classifications de cette approche extrinsèque, basées soit sur le type de capsules : capsule seule, capsule/catalyseur dispersé, double capsules, capsule tout en un ou encore par séparation de phase ; soit par la technique d'encapsulation : polymérisation in situ, polymérisation à l'interface, émulsion ou encore réaction sol-gel⁷⁰⁻⁷³. Un résumé des PDMS auto-cicatrisants basés sur une approche extrinsèque est présenté dans le Tableau I-1.

Tableau I-1 : Résumé de PDMS auto-cicatrisants basés sur une approche extrinsèque.

Classification	Type de capsule/fibre	Agents de cicatrisation	Température de cicatrisation	Efficacité de cicatrisation	Réf.
Double capsule	Urée/Formaldéhyde (UF)	PDMS terminés vinyle + PDMS terminés H + Pt	t.a.	> 70%	69,74,75
Double capsule	UF	PDMS terminés silanol + poly(diethoxysiloxane) + Sn	t.a.	> 50%	76
Capsule seule	Poly(mélanine-UF)	PDMS terminés silanol + Sn	t.a.	> 55%	77
Emulsion double	PAN (polyacrylonitrile)	PDMS terminés vinyle + PDMS terminés H + Pt	t.a.	> 60%	78-82

Malgré les nombreuses opportunités qu'offre cette innovation, elle présente également de nombreux inconvénients concernant le processus de cicatrisation ainsi que sa mise en place. Tout d'abord, la mise en place de cette technologie nécessite une certaine affinité entre les capsules et la matrice afin d'obtenir des capsules stables et d'éviter les réactions de réticulations involontaires. Les capsules doivent être suffisamment épaisses, avec un monomère assez fluide et non volatile pour optimiser la cicatrisation. De plus, l'incorporation de capsules au sein du matériau peut entraîner une modification de ses propriétés mécaniques et/ou optiques. Concernant le mécanisme, le nombre de cycle d'auto-cicatrisation est limité par la quantité d'agent de réticulation incorporé initialement dans le matériau. Pour les doubles capsules, la fissure doit engendrer la rupture des deux types de capsules différentes afin que la réticulation ait lieu, ce qui limite son champ d'action. Enfin, la

Chapitre I

localisation des capsules au sein de la matrice de polymères doit être homogène pour que la probabilité de rompre une capsule soit plus importante.

Inspiré par la nature, et pour éviter le problème de localisation/disponibilité des capsules, une nouvelle génération de matériaux auto-cicatrisants a vu le jour. Elle reprend le concept de la première en substituant les capsules par des réseaux vasculaires au sein de la matrice de polymère^{72,83-85}. Développé par Dry *et al.* dans les années 90, il aura fallu plus de 20 ans pour que cette approche soit appliquée aux matériaux polymères de par leurs difficultés d'insertions^{86,87}. En 2007, Toohey et ses collaborateurs ont ainsi incorporé du DCPD dans un réseau micro vasculaire ainsi qu'un catalyseur de Grubbs directement dans la résine (Figure I-6)⁸⁸. Contrairement au système basé sur les capsules, sept cycles de cicatrisation ont pu être achevés avec une efficacité de cicatrisation de 45% suite à des tests de traction.

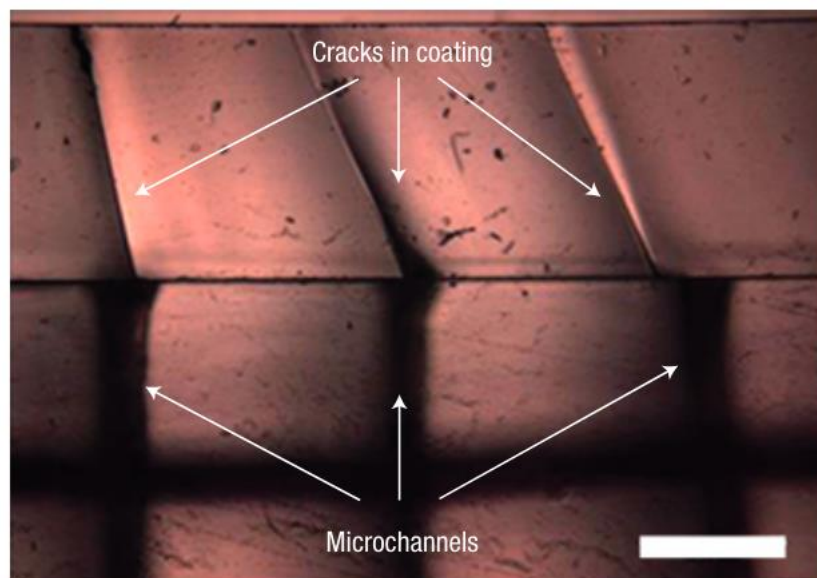


Figure I-6 : Image en coupe transversale d'un revêtement où l'on peut observer que les fissures, qui commencent à la surface, se propagent jusqu'aux ouvertures des microcanaux situées à l'interface⁸⁸.

Malgré l'autonomie de ces systèmes et leur rapide réparation suite à l'apparition de fissures, le nombre de cicatrisation est toujours limité par la quantité d'agent de réticulation incorporé initialement. Afin de surmonter la limitation du nombre de cycle de cicatrisation, une approche intrinsèque basée sur la réversibilité des liaisons chimiques a été développée et sera discutée dans la prochaine partie.

4.2. Approche intrinsèque

Afin de s'affranchir de la limitation principale qui est le nombre de cicatrisation, des systèmes basés sur la réversibilité de certaines liaisons chimiques ont été développés. Ainsi, les liaisons rompues par la propagation d'une fissure peuvent se reformer. Cependant, cette approche nécessite généralement un stimulus externe (température, lumière, pH...) pour activer le phénomène d'auto-réparation. De plus, la mise en contact des deux parties séparées par la fissure est indispensable afin que les liaisons chimiques puissent se reformer. Une bonne mobilité des chaînes est donc indispensable afin d'obtenir des polymères auto-cicatrisants avec une efficacité de cicatrisation optimale.

4.2.1. Insertion de liaisons réversibles

En 2002, Wudl *et al.* ont mené des travaux pionniers pour l'élaboration de polymères auto-cicatrisants, par la construction et la déconstruction d'un réseau polymère à partir de petites molécules portant trois groupements maléimide et quatre groupements furane⁸⁹. La réaction de Diels-Alder est une cycloaddition [4+2] qui est connue pour sa thermoréversibilité^{90,91}. En jouant sur les températures, un cycloadduit peut être formé par réaction de Diels-Alder (entre 60 et 80 °C) et dissocié à plus haute température (120-140 °C) (Schéma 6). Après 3 cycles de cicatrisation, les matériaux ont affiché une efficacité de cicatrisation de 80%, démontrant une faculté de cicatrisation accrue par rapport aux approches extrinsèques développées jusqu'alors.

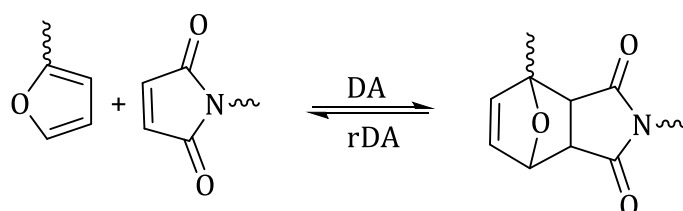


Schéma 6 : Réaction de cyclo-addition [4+2] de Diels-Alder et de rétro-Diels-Alder.

Cette nouvelle approche, basée sur la réversibilité des liaisons chimiques, ouvre la voie à l'incorporation de tous types de chimie, qu'elles soient non covalentes (liaisons hydrogène,

Chapitre I

ioniques, les interactions métal-ligand ou encore π - π stacking) mais aussi covalentes (imine, ester boronique, disulfure entre autres).

4.2.1.1. Systèmes non covalents

Nous allons ici recenser les PDMS auto-cicatrisants basés sur des interactions supramoléculaires, et plus spécifiquement les technologies employant les liaisons hydrogène, les liaisons ioniques, les interactions métal-ligand et pour finir les interactions de type acide-base de Lewis. Celles-ci diffèrent par leurs stabilités et leurs énergies de liaison, allant de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Van der Waals) à quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les interactions ioniques ou métal-ligand par exemple (Figure I-7)⁹². Plus une interaction sera faible, moins il faudra d'énergie pour la rompre et, par réciprocité, pour la reformer.

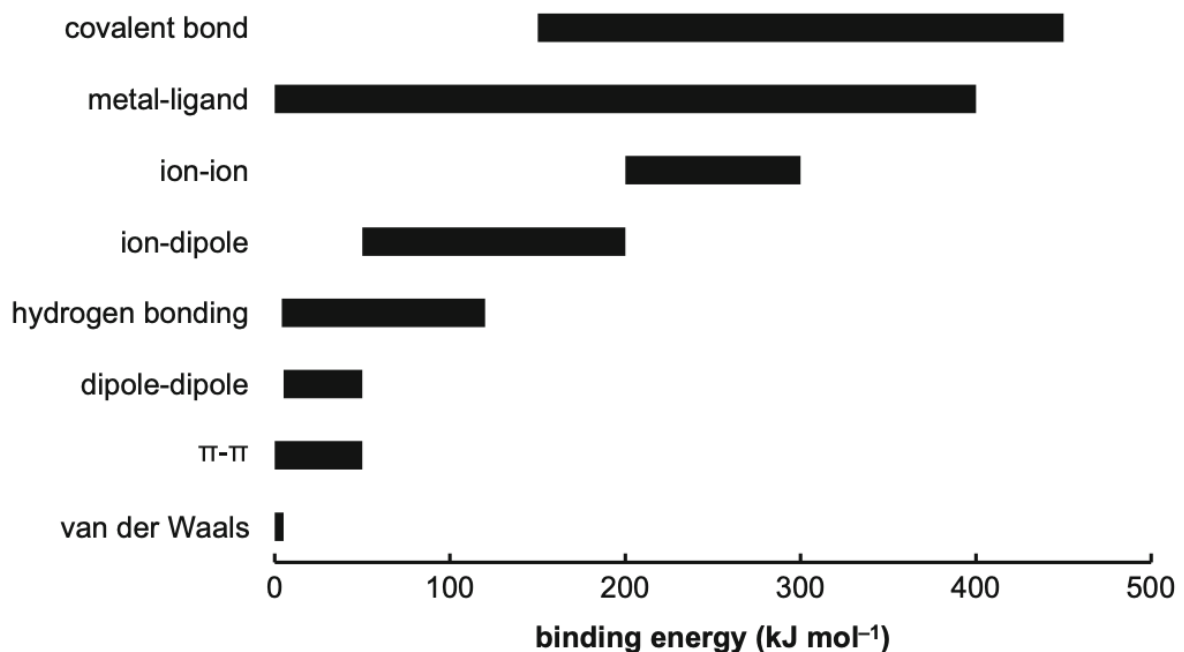
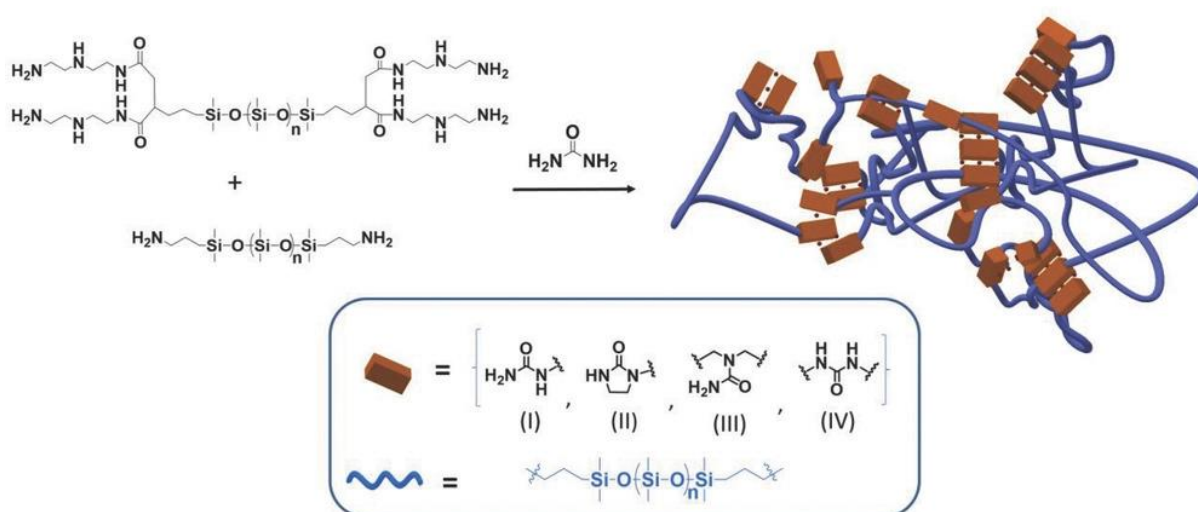


Figure I-7 : Diagramme représentant les différentes énergies de liaisons des interactions non covalentes comparés aux liaisons covalentes⁹².

4.2.1.1.1. Interactions faibles

Les interactions non covalentes faiblement énergétiques telles que les liaisons hydrogène ou le π - π stacking permettent de créer des points de réticulation physiques. Leurs énergies de liaison étant plus faibles que celles des liaisons covalentes, elles présentent l'avantage d'être rompues en premier lieu. Des efficacités de cicatrisation plus importantes et à plus basses températures peuvent donc être attendues.

Les travaux de l'équipe de Leibler en 2008 ont eu un impact majeur dans le domaine de l'auto-cicatrisation⁹³. Ces auteurs ont élaboré des matériaux basés sur la présence de groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène pour créer un réseau supramoléculaire capable de se réparer à température ambiante (urée, amide et imidazolidone). Suite à ces travaux, de nombreuses fonctions chimiques capables de générer des liaisons hydrogène ont été utilisées pour former des réseaux supramoléculaires telles que les fonctions ureidopyrimidinone (UPy)⁹⁴⁻⁹⁶, urée⁹⁷⁻⁹⁹, ou uréthane¹⁰⁰ pour n'en citer que quelques-unes. Leurs incorporations aux PDMS ont donné lieu à l'apparition des élastomères silicones supramoléculaires¹⁰¹⁻¹⁰⁵ (Figure I-8).



Le groupe de Jean Marie Lehn a également démontré que l'incorporation d'un motif trisurée au sein d'un PDMS permettait l'obtention d'une réparation rapide à température ambiante¹⁰⁶. Le π - π stacking se caractérise par le recouvrement orbitalaire des liaisons π . Ces interactions

Chapitre I

sont favorisées par la présence d'espèces complémentaires riches et pauvres en électrons π . Burattini *et al.* ont couplé un PDMS terminé pyrenyle (riche en électrons π) avec un polyimide jouant le rôle d'accepteur d'électrons (pauvre en électrons), générant ainsi les premiers polymères supramoléculaires auto-cicatrisants basés sur ce type d'interaction (Figure I-9)¹⁰⁷.

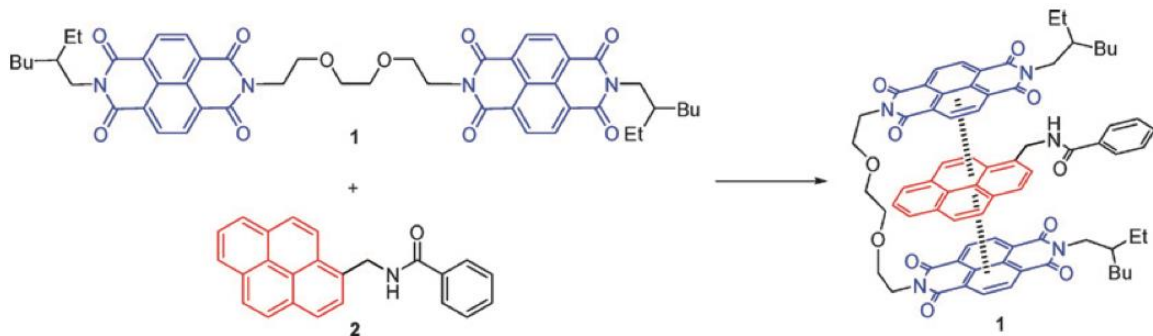


Figure I-9 : Représentation modèle d'une interaction de type π - π stacking entre un polyimide et un groupement pyrenyle¹⁰⁷.

4.2.1.1.2. Liaisons ioniques

Une liaison ionique provient de l'attraction électrostatique entre des atomes présentant une grande différence d'électronégativité ou entre deux ions de charges contraires. L'utilisation de cette interaction faible peut générer des propriétés d'auto-cicatrisation lorsqu'elle est appliquée aux matériaux polymères.

Par ce principe, Skov *et al.* ont élaboré un PDMS réticulé en combinant des PDMS fonctionnalisés par des groupements carboxylate et d'amine protonées. Le mélange de ces derniers avec des silicones non réticulés ont permis l'obtention d'un réseau interpénétré possédant des propriétés d'auto-cicatrisation (Figure I-10)¹⁰⁸. Après traitement thermique (120 °C pendant 12 h), une efficacité de cicatrisation de 77% a pu être obtenue après des tests de traction pour des matériaux contenant 30% massique de réseaux ioniques.

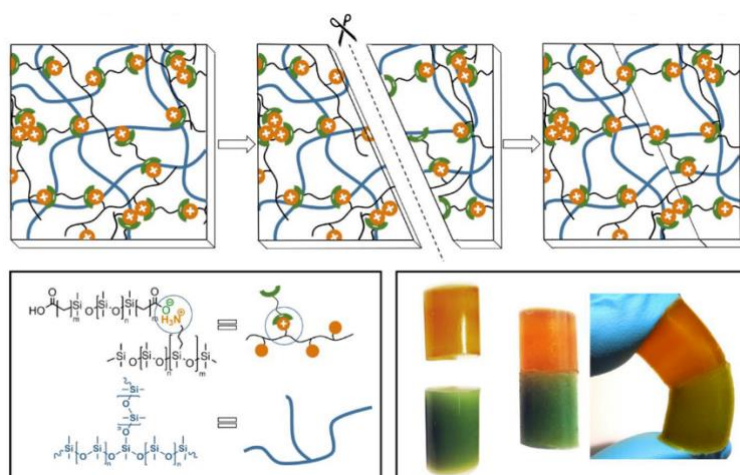


Figure I-10 : Représentation schématique d'un PDMS réticulé par des groupements ioniques avant et après fissuration. Mise en évidence de la cicatrisation par mise en contact de deux morceaux résistant à une pliure¹⁰⁸.

4.2.1.1.3. Complexes de coordination métal-ligand

Un complexe métal-ligand est caractérisé par l'association d'un cation métallique avec des espèces capables de fournir un doublet d'électrons formant ainsi un édifice. Les interactions de coordination métal-ligand sont particulièrement intéressantes par rapport à d'autres liaisons réversibles de par la polyvalence des propriétés mécaniques et/ou d'auto-cicatrisations qu'elles peuvent engendrer en modifiant la nature du métal et des ligands¹⁰⁹. Les équipes de Rowan et Weder ont mené des travaux pionniers sur l'utilisation des interactions métal-ligand au sein de polymères afin de les rendre auto-cicatrisants¹¹⁰. La complexation-décomplexation photothermique de copolymères poly(éthylène-co-butylène) terminés par des fonctions 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine en présence de Zn(II) a été démontrée (Figure I-11). En effet, l'exposition aux UV pendant 30 secondes d'un film présentant des entailles suffit pour qu'il soit complètement réparé.

Suite aux travaux de Rowan et de ses collègues, le nombre d'articles étudiant des polymères auto-cicatrisants basés sur des liaisons de coordination a augmenté très rapidement¹¹¹⁻¹¹⁴.

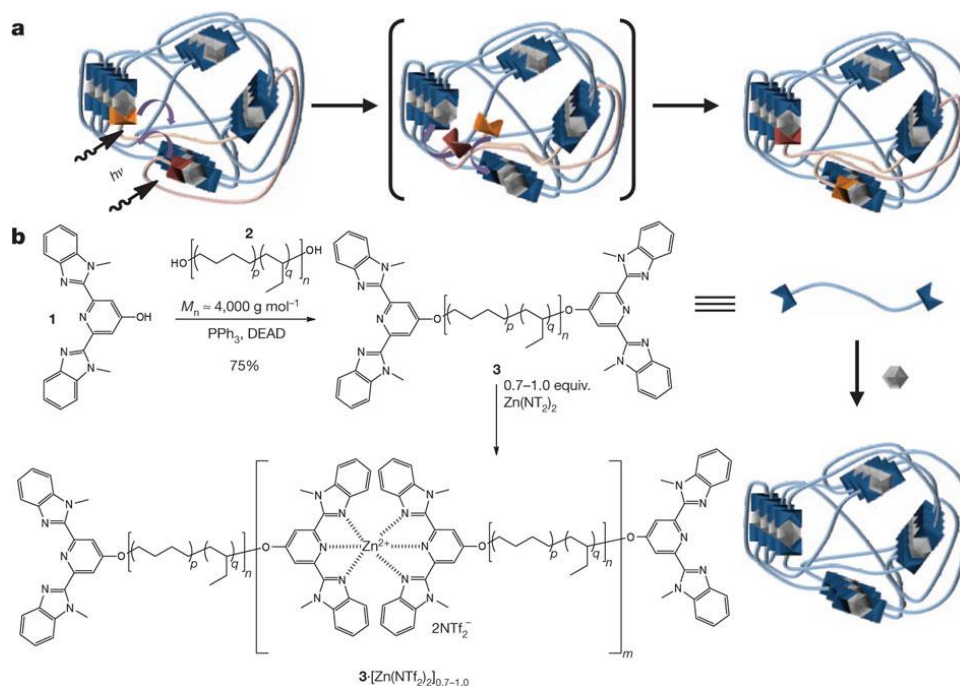


Figure I-11 : Synthèse et mécanisme de complexation-décomplexation du polymère métallo-supramoléculaire¹¹⁰.

Le groupe de You a notamment étudié l'influence de la nature du métal sur des PDMS-triazole^{115,116}. Dans le cas où le métal de transition est un cobalt(II), un traitement thermique à 120 °C pendant 24 h est nécessaire pour atteindre 47% de cicatrisation, alors que lorsque du fer(III) est coordonné au même polymère (Figure I-12), une efficacité de cicatrisation de 94% est observée après un traitement thermique moins long (20 h à 60 °C). Cependant, une contrainte à la rupture plus importante (1,2 MPa contre 0,35 MPa) et une élongation à la rupture moins importante (300% contre 560%) sont observées. Ceci s'explique notamment par la force de coordination, basée sur la théorie HSAB (Hard and Soft Acides and Bases) de Pearson¹¹⁷. Les groupements triazole étant des bases intermédiaires, leur coordination avec des acides intermédiaires comme le cobalt(II) sera plus importante qu'avec des acides forts tels que le fer (III).

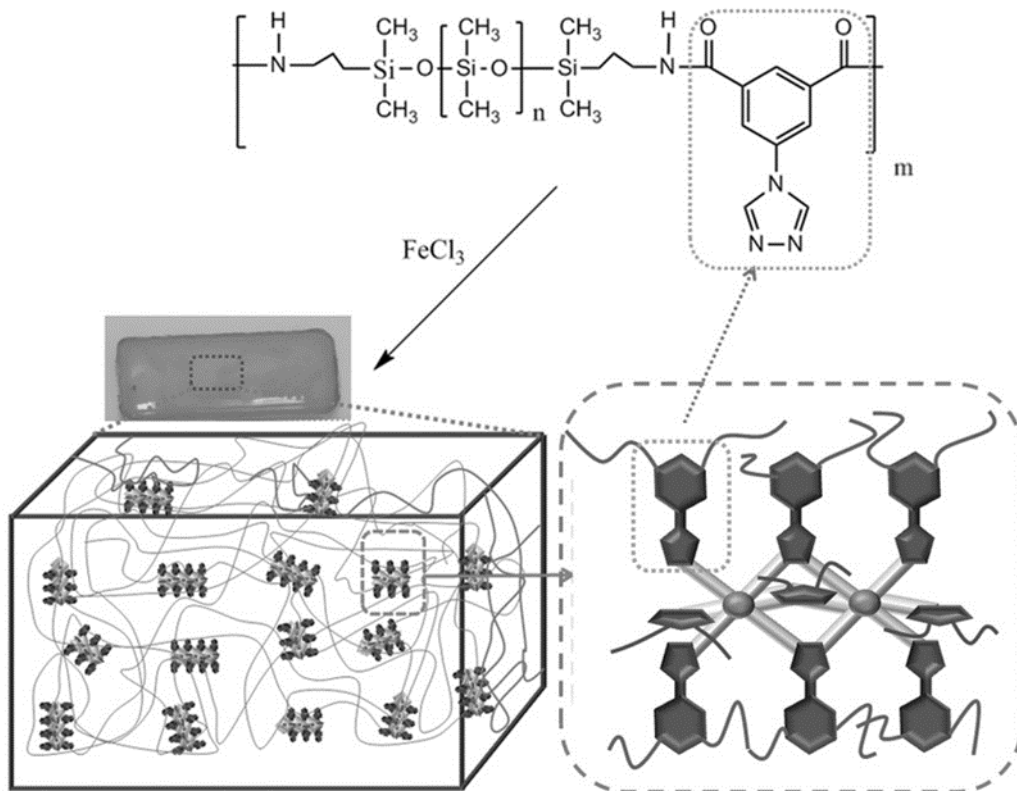


Figure I-12 : Représentation du réseau PDMS-triazole coordonné au Fe(III)¹¹⁶.

De manière similaire, le groupe de Anqiang a étudié l'influence de la nature des ligands attachés à un PDMS coordonné par de l'aluminium(III)^{118,119}. L'utilisation de ligands carboxylate pour ce système entraîne un taux de recouvrement des propriétés mécaniques de 90% après un long chauffage (24 h à 40 °C). Toutefois, la substitution des groupements carboxylate par des groupements amine primaire mène à des cicatritions beaucoup plus rapides même à basse température (94,7% à -20 °C pendant 1 h) (Figure I-13).

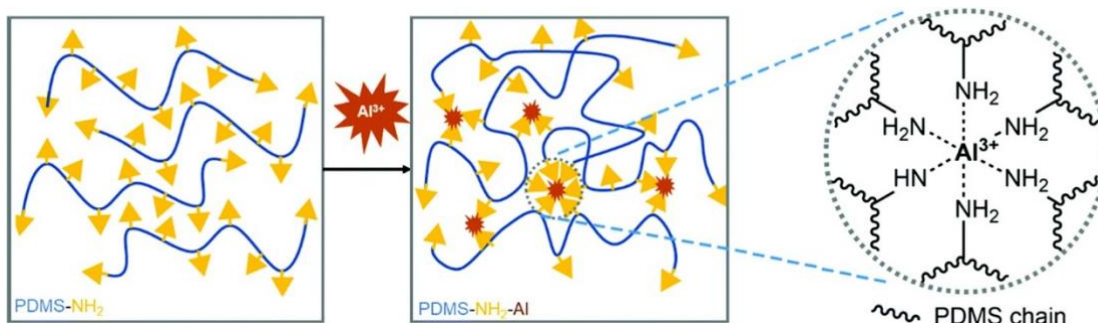


Figure I-13 : Représentation du réseau PDMS-NH₂ coordonnée à Al(III)¹¹⁹.

Chapitre I

En plus de la nature différente des ligands, leurs substituants peuvent également avoir un effet sur les propriétés mécaniques et d'auto-cicatrisations. Le groupe de Zuo a comparé la présence ou non d'un groupement méthyle sur des ligands diiminopyridine introduits sur des PDMS qui ont ensuite été réticulés par des complexes à base de zinc(II)¹²⁰. Les auteurs ont démontré que ce changement de substituant attaché au ligand rendait l'interaction métal-ligand plus labile, avec une restauration de la ténacité mécanique de 95% en 30 min à température ambiante (contre 91% en 12 h sans méthyle).

Cette chimie présente donc un grand potentiel en ce qui concerne la polyvalence des propriétés mécaniques et de cicatrisations, de par sa grande versatilité.

4.2.1.1.4. Complexes d'acides et de bases de Lewis

Un acide de Lewis est une espèce chimique capable d'accepter un doublet d'électrons d'une base de Lewis, formant ainsi un adduit de Lewis. L'acide se caractérise généralement par la présence d'une orbitale p vacante. Les plus communs sont des espèces chimiques dérivées du bore ou encore de l'aluminium. L'énergie de liaison entre une base et un acide de Lewis se situe entre une liaison ionique et une liaison covalente. En effet, comme expliqué précédemment, elle sera plus ou moins forte selon la dureté de ces composants. Brook *et al.* ont synthétisé des PDMS terminés par des fonctions boronate (ou ester boronique) qui ont été complexés à des PDMS portant des fonctions amine (Figure I-14)¹²¹. La préparation de matériaux allant de gels mous aux « verres cassants » a pu être effectuée par modification des densités de réticulation. Il a été démontré que la liaison B-N est assez « fragile » pour se dissocier à 60 °C, permettant ainsi la remise en forme du matériau.

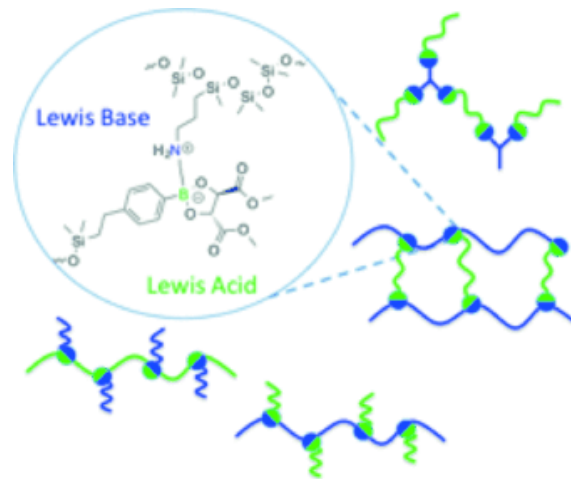


Figure I-14 : Représentation schématique d'un adduit de Lewis¹²¹.

De manière plus simple (nécessitant une seule étape), des PDMS ont été réticulés partiellement par des esters boroniques¹²². Les fonctions amine primaires libres restantes peuvent alors former un adduit de Lewis avec les dérivés de bore nouvellement incorporés. Malgré une cicatrisation rapide à température ambiante, les interactions faibles offrent des propriétés mécaniques du système global limitées.

Un résumé des PDMS auto-cicatrisants basés sur des interactions non covalentes est présenté Tableau I-2.

Chapitre I

Tableau I-2 : Caractéristiques de PDMS auto-cicatrisants basés sur des interactions non covalentes

Type d'interaction	Chimie employée	Condition de cicatrisation	Efficacité de cicatrisation	Réf.
Liaisons hydrogène	Amide/urée/uréthane	100 °C 16 h	> 95%	101
		25 °C 2 h	100%	102
	UPy	70 °C 1 h	100%	103
	Urée	60 °C 4 h	> 95%	104
	Urée/uréthane	25 °C 72 h	98%	105
Liaisons ioniques	Carboxylate/ammonium	120 °C 12 h	77%	108
		100 °C 12 h	85%	123
Métal-ligand	Co(II)/triazole	120 °C 24 h	47%	115
	Fe(III)/triazole	60 °C 20 h	94%	116
	Al(III)/carboxylate	40 °C 24 h	90%	118
	Al(III)/amine	-20 °C 1 h	95%	119
	Zn(II)/diiminopyridine méthylé	25 °C 30 min	95%	120
	Zn(II)/diiminopyridine non méthylé	25 °C 12 h	91%	120
Acide/base de Lewis	Ester boronique/amine	25 °C 10 min	91%	122

A quelques exceptions près, les matériaux auto-cicatrisants basés sur des interactions non covalentes nécessitent en général plusieurs heures et un apport d'énergie thermique afin de se réparer. De plus, ces interactions faibles offrent des propriétés mécaniques limitées par la force de ces interactions. La prochaine sous partie traitera des systèmes s'appuyant sur des chimiques covalentes dynamiques.

4.2.1.2. Systèmes covalents dynamiques

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques des matériaux auto-cicatrisants, l'utilisation de liaisons covalentes dynamiques, en général plus fortes que les liaisons non covalentes, a été envisagée (Figure I-15). De par leurs énergies de liaisons plus importantes, des réseaux possédant de meilleures propriétés mécaniques peuvent ainsi être formés¹²⁴. Cette partie va traiter des liaisons covalentes dynamiques principales, appliquées aux PDMS, à savoir les liaisons DA, les liaisons imine, disulfure, et ester boronique.

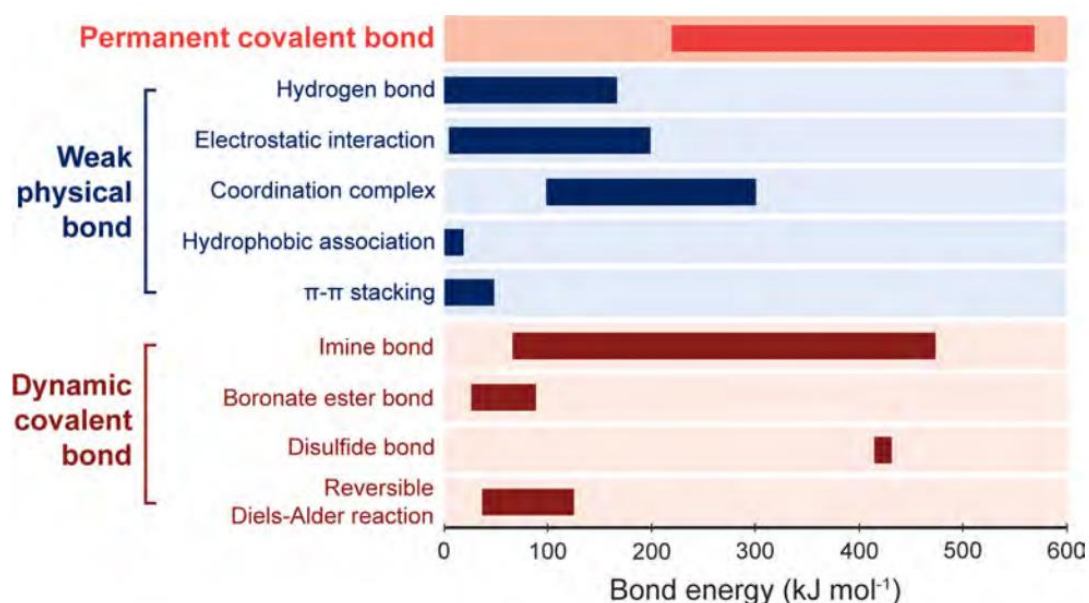


Figure I-15 : Comparaison des énergies de liaisons de liaisons faibles, covalentes dynamiques et covalentes permanentes¹²⁴.

4.2.1.2.1. Adduit de Diels-Alder

La réaction de DA est une réaction de cycloaddition [4+2] entre un diène et un diénophile formant un adduit de DA¹²⁵. Les travaux relatifs à cette chimie ont été récompensés par le prix Nobel de chimie en 1950. Cette réaction étant thermoréversible, la formation de l'adduit est favorisée entre 60 et 80 °C tandis que sa dissociation a lieu à des températures plus élevées (120-140 °C). L'un des avantages majeurs de cette réaction est l'absence de sous-produits,

Chapitre I

c'est-à-dire que tous les atomes des réactifs se retrouvent dans le produit final. Cela offre une réversibilité théoriquement illimitée.

Suites aux travaux de Wudl *et al.* qui ont formé le premier réseau polymère réversible par réaction de DA, ces fonctions ont ensuite été appliquées à un large panel de polymères différents, tels que les élastomères diéniques¹²⁶⁻¹³¹, les polyuréthanes¹³²⁻¹⁴⁰ ou encore les élastomères silicones¹⁴¹⁻¹⁴⁴.

Récemment, Zhao *et al.* ont rapporté une voie simple de préparation de PDMS auto-cicatrisants en réticulant des PDMS à terminaisons furane et des PDMS avec des fonctions maléimide pendantes¹⁴⁵. D'une part, des PDMS commerciaux possédant des amines pendantes ont été modifiés en maléimide par ajout d'anhydride maléique (Figure I-16). D'autre part, la réaction entre un PDMS à terminaison amine et un chlorure de furoyle permet la formation d'un PDMS terminé furane. Le mélange de ces deux polymères à 80 °C entraîne leur réticulation par réaction de DA. Un recouvrement de 95% des propriétés de déformation a été observé après 24 h de traitement thermique (80 °C) contre 59% après 6 h. Cependant, ces matériaux présentent de faibles propriétés mécaniques, avec une elongation et une contrainte maximale de 50% et 0.6 MPa, respectivement.

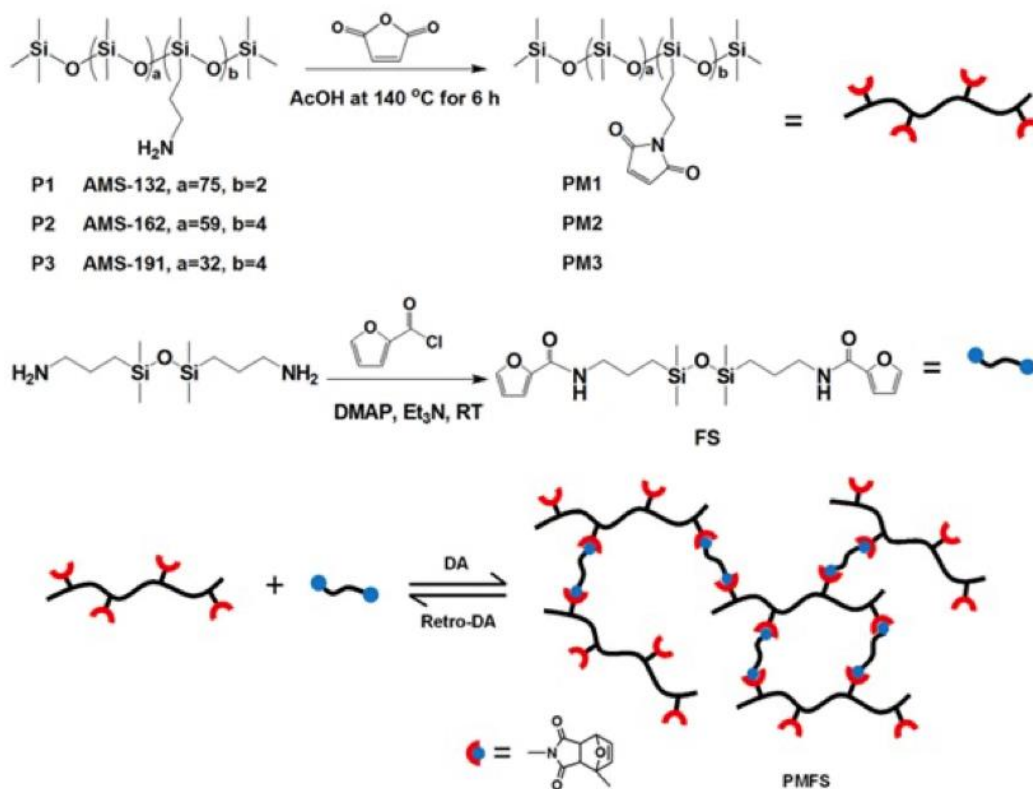


Figure I-16 : Synthèse de PDMS contenant des groupements furane et maléimide¹⁴⁵.

D'autres groupes ont notamment amélioré les propriétés mécaniques de cette catégorie de matériaux en augmentant la densité de réticulation¹⁴³. L'introduction de quatre cycloadduits de DA par unité de répétition a permis d'atteindre des élongations plus importantes (400%) avec des modules similaires (0.7 MPa). Il est à noter qu'une efficacité de cicatrisation importante est également conservée (93%).

Néanmoins, cette réaction de DA induit la formation de deux stéréoisomères : le produit exo (thermodynamique) et le produit endo (cinétique). Bien que des recherches approfondies aient été menées dans le domaine des polymères auto-cicatrisants à base de DA, peu d'attention a été accordée aux températures réelles de réaction de DA et rDA. Ces températures dépendent des précurseurs, des groupements qui leur sont attachés (susceptibles de modifier la disponibilité des électrons), et également de la thermodynamique de l'adduit formé. La présence des adduits exo et endo est souvent peu ou pas abordée malgré la richesse bibliographique à ce sujet.

Une meilleure compréhension des interactions diène-dienophile permettrait ainsi de concevoir des polymères auto-cicatrisants mieux adaptés aux besoins de l'industrie, étant donné qu'il est tout à fait possible d'obtenir des matériaux réparables à température ambiante basés sur cette chimie^{146,147}.

4.2.1.2.2. Imines

Les fonctions imine, découvertes en 1864 par Schiff, sont formées par condensation entre une amine et un aldéhyde (Schéma 7)¹⁴⁸. Les liaisons imine (ou base de Schiff) sont reconnues comme liaisons covalentes réversibles à température ambiante^{149,150}. De par leur sensibilité à l'hydrolyse, ces unités sont utilisées pour préparer des polymères dégradables. D'autre part, la dynamique de cette liaison permet l'obtention des polymères auto-cicatrisants basés sur deux mécanismes : la trans-imination et la métathèse d'imine. Il a été démontré que la présence d'amines libres permettait d'accélérer la réaction d'échange par trans-imination de par sa nucléophilie plus importante¹⁵¹⁻¹⁵³.

Chapitre I

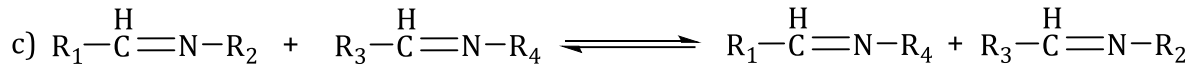
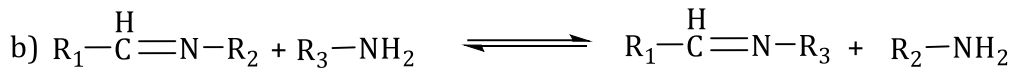
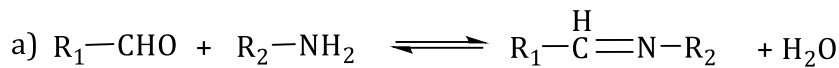


Schéma 7 : a) Formation d'une fonction imine par condensation d'une amine avec un aldéhyde. b) Réaction de trans-amination par l'intermédiaire d'une amine libre. c) Métathèse d'imes.

Historiquement, les fonctions imine ont été incorporées au sein de polymères afin d'obtenir des hydrogels auto-cicatrisants¹⁵⁴⁻¹⁵⁸. En 2011, Wei *et al.* ont développé un hydrogel auto-cicatrisant composé de chitosan/poly(éthylène glycol) basé sur la réversibilité de ces fonctions imine, affichant une réparation totale sans chauffage et rapide (20 °C pendant 2 h)¹⁵⁴. Depuis, l'incorporation de fonctions imine au sein de matrices PDMS s'est développée. La disponibilité commerciale de PDMS portant des fonctions amine permettent leur synthèse en une seule étape. L'utilisation de molécules bifonctionnelles porteuses d'aldéhydes ont permis la fabrication de PDMS transparents et auto-cicatrisants à température ambiante, mais présentant des propriétés mécaniques assez faibles (avec une contrainte et une déformation à la rupture de 40 kPa et 60%, respectivement)^{159,160}. Il a également été démontré que l'emploi de molécules porteuses d'aldéhyde de fonctionnalité plus importante permettait le maintien des propriétés de cicatrisation, malgré une mobilité moins importante du réseau¹⁶¹. L'utilisation de ces fonctions réversibles peut être pertinente pour notre application de par l'obtention de matériaux PDMS transparents et auto-cicatrisants à température ambiante. Cependant, les propriétés mécaniques de ce système en l'état restent à améliorer pour se rapprocher de celles d'un PDMS classique.

4.2.1.2.3. Disulfures

Les liaisons disulfure possédant une énergie de liaison relativement faible pour une liaison covalente (125-300 kJ.mol⁻¹) sont intéressantes afin d'abaisser la température de cicatrisation des matériaux tout en maintenant un niveau raisonnable des propriétés mécaniques. Les liaisons disulfure sont obtenues par oxydation de deux fonctions thiol. Des échanges peuvent

avoir lieu : par réaction entre un thiol et un disulfure ou encore par métathèse de disulfure (Schéma 8).

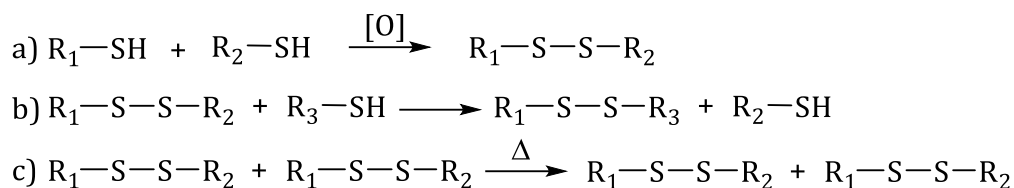


Schéma 8 : a) Formation d'une fonction disulfure par oxydation de deux fonctions thiol. b) Réaction d'échange par l'intermédiaire d'un thiol libre. c) Métathèse de disulfure.

Canadell *et al.* ont synthétisé des matériaux capables de se réparer en 1 h à 60 °C par l'introduction de ces ponts disulfure¹⁶².

Comme pour la chimie de DA, la modification des groupements latéraux peut avoir un effet sur la température d'échange des fonctions réversibles¹⁶³. Rekondo *et al.* ont ainsi développé un poly(urée/uréthane) auto-cicatrisant à température ambiante basé sur la métathèse de disulfure aromatique sans catalyseurs¹⁶⁴. L'introduction des groupements disulfure aromatiques au sein de PDMS permet d'atteindre des efficacités de cicatrisation supérieures à 95% en 30 minutes (Figure I-17)¹⁶⁵.

Il a été démontré que la métathèse de disulfure pouvait également être activée par d'autres stimuli tel que la lumière¹⁶⁶.

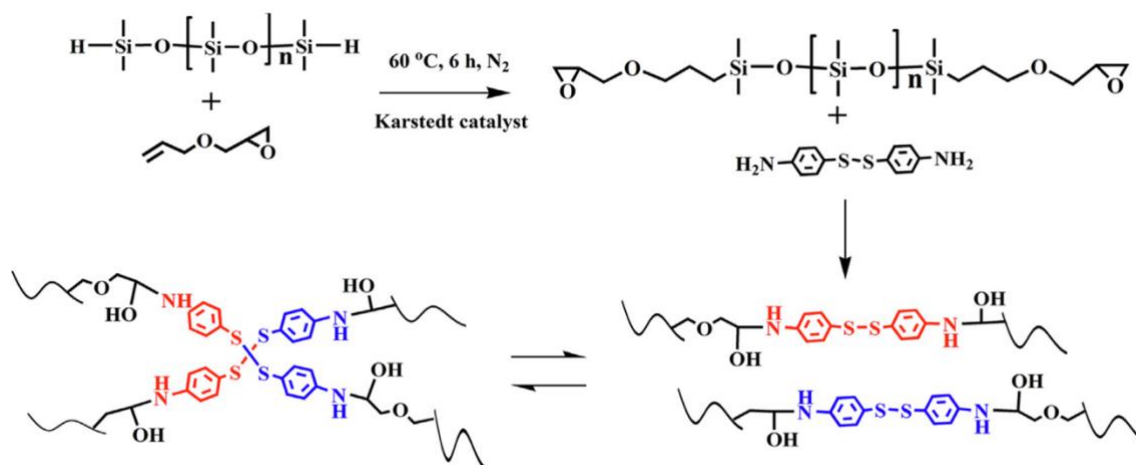


Figure I-17 : Synthèse de PDMS présentant des liaisons disulfure aromatiques échangeables à température ambiante¹⁶⁵.

4.2.1.2.4. Esters boroniques

Cette chimie est largement appliquée aux silicones depuis les années 50, et est plus connue sous le nom commercial de « Silly Putty ». Il est formé par la condensation de PDMS-hydroxyle avec de l'acide borique. La réversibilité des liaisons B-O ainsi que les liaisons datives entre les oxygènes et les lacunes des atomes de bore donnent ses propriétés de remise en forme au Silly Putty.

Les esters boroniques résultent de la condensation d'un acide boronique et d'un diol. La réversibilité de la liaison B-O fait de cette chimie un bon candidat pour des applications aux polymères auto-cicatrisants. Deux mécanismes d'échanges des esters boroniques existent : la transesterification induite par un diol et la métathèse (Schéma 9).

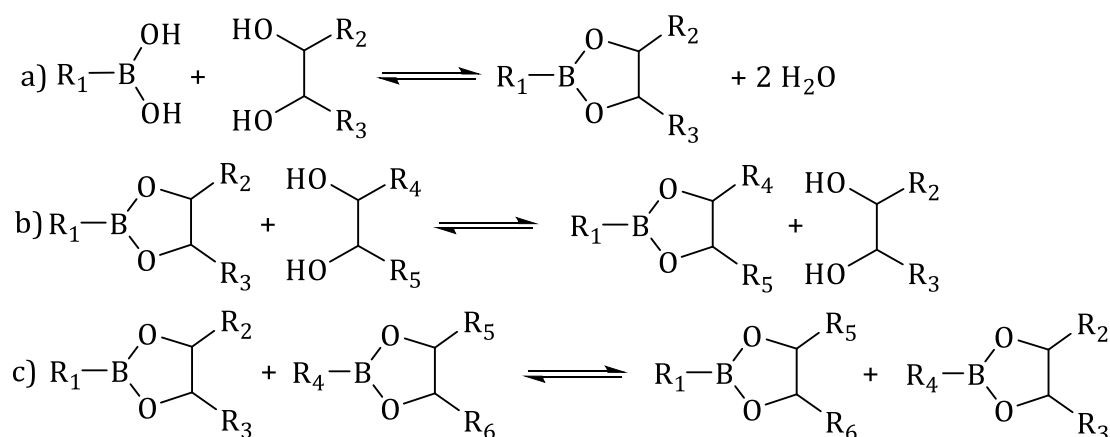


Schéma 9 : a) Formation d'une fonction ester boronique par condensation d'un acide boronique avec un diol. b) Réaction d'échange par l'intermédiaire d'un diol. c) Métathèse d'ester boronique.

La déshydratation de trois acides boroniques permet la formation de cycles à 6 chaînons appelés boroxines (Schéma 10). Ces fonctions sont également interchangeables par métathèse. Couplés à des dérivés organiques, les esters boroniques ou les boroxines sont largement utilisés dans la conception de polymères auto-réparants¹⁶⁷.

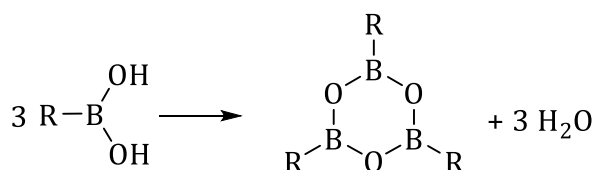


Schéma 10 : Formation d'une boroxine par condensation de trois acides boroniques.

Le groupe de Sumerlin a conçu un polymère auto-cicatrisant à température ambiante basé sur des fonctions ester boronique greffées sur des polystyrènes¹⁶⁸. Cependant, la cicatrisation de ces matériaux nécessite plusieurs jours ainsi que la présence d'humidité.

Les PDMS porteurs de ces fonctions permettent la formation de nano-générateurs triboélectriques¹⁶⁹, mais également de revêtements intelligents¹⁷⁰. Leurs propriétés mécaniques restent malgré tout limitées lorsque les fonctions ester boronique ne sont pas couplés à d'autres chimies.

Chapitre I

4.2.2. Formation de doubles réseaux

Pour améliorer et diversifier les propriétés mécaniques des polymères auto-cicatrisants, des approches basées sur la synthèse de doubles réseaux ont été développées¹⁷¹⁻¹⁷⁴. Il s'agit de la synthèse de réseaux polymères combinant deux types de liaisons/interactions réversibles différentes ou un type de liaison/interaction réversible et réseau formé par des points de réticulation statique (liaisons covalentes non réversibles). En 2005, Lehn et ses collègues ont conçu le premier double réseau réversible par combinaison de liaisons dynamiques covalentes (imines) avec des liaisons hydrogène (amides), appelés ici dynamères, sans aller vers des matériaux (Figure I-18)¹⁷⁵.

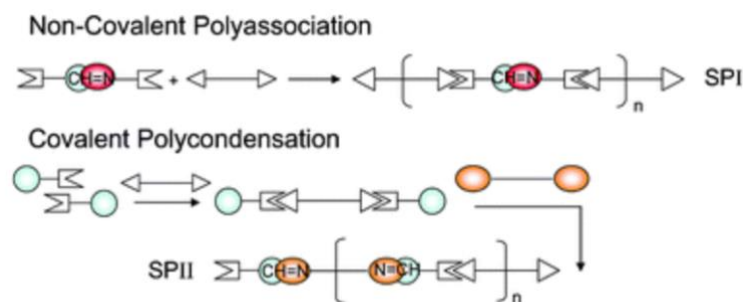


Figure I-18 : Représentation de dynamères, avec les liaisons hydrogène et les fonctions imine¹⁷⁵.

Par la suite, Burattini *et al.* ont également élaboré un double réseau uniquement basé sur des interactions supramoléculaires¹⁷⁶. L'incorporation de motifs urée/uréthane ainsi que des motifs aromatiques mènent à la formation de liaisons hydrogène et d'interaction de type π - π stacking.

Nous allons dans cette partie lister de façon non exhaustive la combinaison de ces différentes chimies appliquées aux PDMS. Les différents mécanismes de cicatrisation, leurs propriétés mécaniques, leurs conditions de cicatrisation ainsi que les applications de ces PDMS sont résumés dans le Tableau I-3. Les exemples possédant le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et propriétés d'auto-cicatrisation sont décrits en détails dans les sections suivantes.

Tableau I-3 : Propriétés mécaniques de PDMS auto-cicatrisants basés sur des doubles réseaux avec leurs conditions de cicatrisation, et leurs applications.

Mécanismes de cicatrisation	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Efficacité de cicatrisation (%)	Température de cicatrisation (°C)	Temps de cicatrisation	Application	Réf.
Combinaison de systèmes non covalents							
LH + M-Ligand	2.6	1700	90 ^d	t.a.	36 h	Peau électronique	177
LH + M-Ligand	1.0	595	95 ^c	t.a.	24h	Peau électronique	178
LH + Ionique	0.210	931	88 ^g	80	5 h	Matériau diélectrique	179
Combinaison de liaisons covalentes dynamiques et statiques							
B-O + Thiol-ène	-	-	100 ^a	t.a.	30 min	-	180
Combinaison de liaisons covalentes dynamiques							
S-S aromatique + Triimine	0.15	700	95 ^e	t.a.	4 h	Adhésif	181
Combinaison de liaisons dynamiques covalentes et d'interactions supramoléculaires							
LH (uréthane) + S-S aromatique	1.1	225	80 ^f	t.a.	3 h	Matériau ablatif	182
LH (uréthane) + S-S aromatique + HPSi	8	220	99 ^b	100	30 min	Électrode transparente	183
LH (Urée) + S-S aromatique	1.7	1 100	>95 ^e	t.a.	12h	Capteur	184
LH (uréthane/Urée) + S-S aromatique	0.07	1 350	>90 ^c 50 ^c	t.a. sous l'eau -40	12 h 24 h	Peau électronique	185
LH (UPy) + S-S aliphatique	3	1 100	100 ^a	60	4 h	Adhésif	186
LH (Urée) + Imine ^h	<0.2	1 400	>90 ^e >80 ^e	40 -20	2 h 20h	Peau électronique	187
LH (Urée) + Imine ⁱ	0.4	720	75 ^e	t.a.	12 h	Revêtement	188
LH (Urée) + Imine ^j	<0.1	2 500	>95 ^c	t.a.	24 h	Capteur	189
LH (Urethane) + DA	3.25	240	96 ^e	140 + 80	30 min + 12 h	Peau artificielle	190
LH + B-O	0.2	350	100 ^c	t.a.	72 h	Capteur	191
LH (UPy) + Boroxine	7	12	>95 ^b	40	6 h	Revêtement	192

Chapitre I

^a Obtenu par microscopie optique, ^b Calculé par test de traction à $v=5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, ^c Calculé par test de traction à $v=10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, ^d Calculé par test de traction à $v=20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, ^e Calculé par test de traction à $v=50 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, ^f Calculé par test de traction à $v=100 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, ^g Calculé par test de traction à $v=200 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, ^h $M_n(\text{PDMS}) = 1800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ⁱ $M_n(\text{PDMS}) = 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ^j $M_n(\text{PDMS}) = 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

4.2.2.1. Combinaison de systèmes non covalents

L'un des exemples les plus étudiés concernant la combinaison de deux réseaux non covalents appliquée aux PDMS est l'usage de liaisons hydrogène et d'interactions métal-ligand^{177,179,193}. Ces systèmes peuvent être utilisés afin d'obtenir des revêtements oléofuges¹⁹³, ou des matériaux très extensibles^{177,179}. En effet, Wu *et al.* ont ainsi pu obtenir des elongations à la rupture autour de 1700% avec une contrainte à la rupture de l'ordre du MPa¹⁷⁷. Pour cela, ils ont utilisé un complexe à base d'aluminium(III) couplé à des ligands de type urée capables de former des quadruples liaisons hydrogène. Une efficacité de cicatrisation supérieure à 90% à température ambiante pendant 36 h a été démontrée.

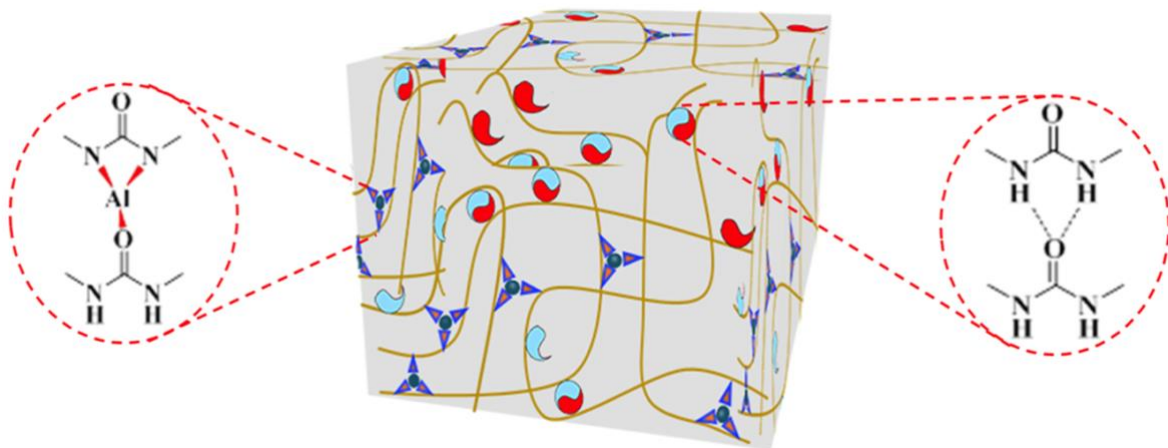


Figure I-19 : Représentation schématique d'un réseau constitué d'interactions métal-ligand et de liaisons hydrogène¹⁷⁷.

Sun *et al.* ont quant à eux combiné des liaisons hydrogène avec des interactions ioniques (ammonium + carboxylate) conférant aux matériaux une cicatrisation totale pendant 5 h à 80 °C avec une elongation à la rupture de 900%¹⁷⁸.

Cependant, malgré la combinaison d'interactions non covalentes, les propriétés mécaniques des matériaux résultants restent intrinsèquement faibles. Des systèmes possédant des interactions supramoléculaires et réversibles covalentes ont été développés pour combiner les avantages des deux types d'interactions.

4.2.2.2. Combinaison de liaisons covalentes dynamiques et d'interactions supramoléculaires

Afin d'obtenir de nouvelles propriétés inaccessibles par l'utilisation d'un seul type d'interaction, la combinaison d'interactions supramoléculaires et covalentes dynamiques s'est imposée. Les interactions supramoléculaires de type liaisons hydrogène sont les plus étudiées jusqu'à présent sur les PDMS, pour le caractère dynamique qu'elles offrent. Elles sont très souvent combinées aux liaisons disulfure¹⁸²⁻¹⁸⁶. Ces polymères peuvent être utilisés en tant que matériaux ablatifs¹⁸², adhésifs¹⁸⁶ ou encore pour des bio-capteurs¹⁸⁴.

Cai *et al.* ont combiné des fonctions uréthane et disulfure aromatiques afin d'obtenir des PDMS auto-cicatrisants à température ambiante. Après des tests de traction, des contraintes à la rupture assez importantes (2 MPa) avec de faibles propriétés de déformation atteignant 55% ont pu être observées¹⁸².

Le groupe de Gu a remplacé les fonctions uréthane par des fonctions urée et ajouté des HPSi (hyperbranched polysiloxanes) donnant lieu à des propriétés mécaniques supérieures (8 MPa, 220%)¹⁹⁴.

L'ajout de fonction urée et uréthane en plus des liaisons disulfure aromatiques a permis à Zhang et ses collègues de fabriquer un PDMS auto-cicatrisant « universellement autonome » (Figure I-20)¹⁸⁵. Une cicatrisation dans des conditions extrêmes a pu être réalisée : que ce soit à des températures très basses (-40 °C), dans des conditions acides ou basiques (pH=0, pH=14), ou encore sous l'eau dans une solution hyper-concentrée en chlorure de sodium à -10 °C. Une élongation, jusqu'alors jamais rapportée a été observée, avec 14 000% de déformation. L'inconvénient majeur reste la contrainte très faible appliquée aux matériaux, inférieure à 0.1 MPa.

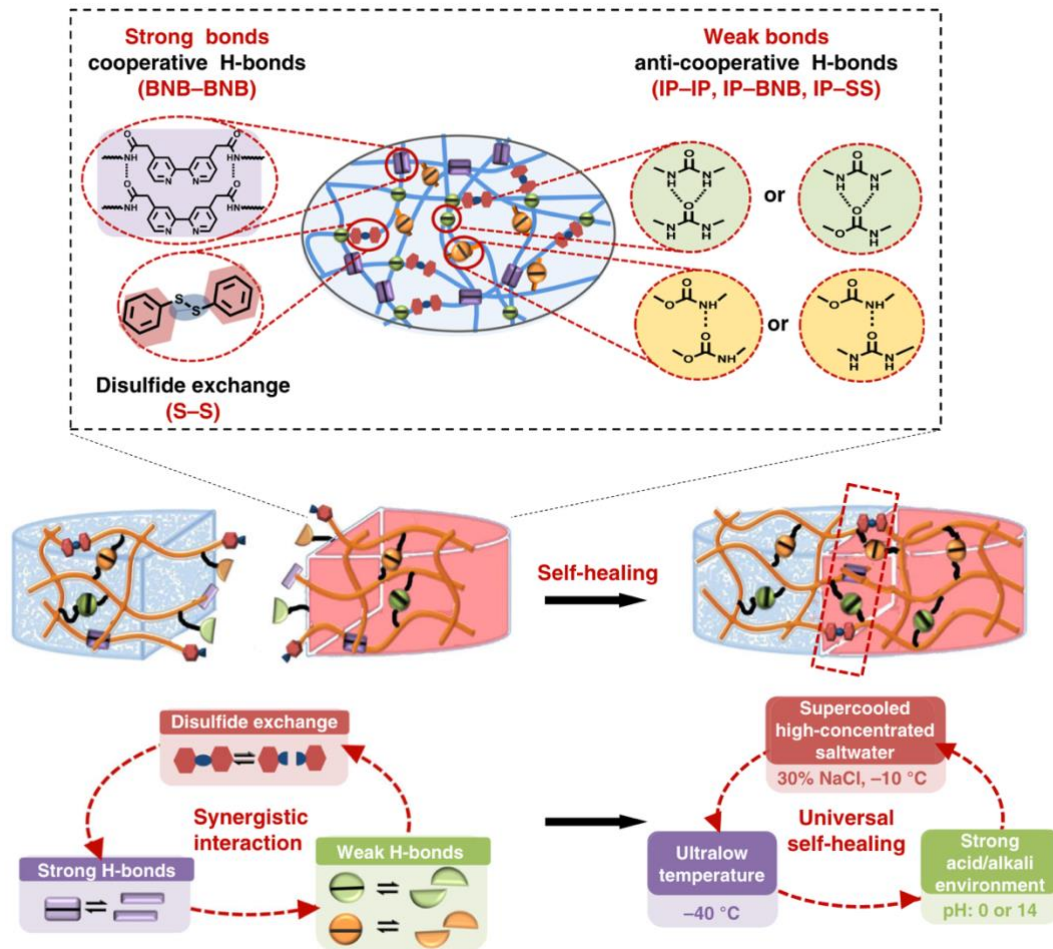


Figure I-20 : Représentation schématique des différents systèmes combinant les interactions hydrogène et les liaisons disulfure aromatiques permettant la cicatrisation¹⁸⁵.

Des fonctions UPy ont également été associées aux fonctions disulfure aliphatique permettant l'obtention de résistances à la traction supérieures à 3 MPa avec une déformation à la rupture importante (1 100%)¹⁸⁶. Contrairement aux autres approches précédemment décrites, celle-ci nécessite un apport d'énergie thermique (60 °C pendant 4 h) afin de restaurer les propriétés initiales de déformation.

La combinaison entre les liaisons hydrogène et les fonctions imine a également été étudiée. Les matériaux les combinant sont notamment utilisés en tant que capteurs^{187,189}, revêtements anti-corrosions¹⁸⁸ ou auto-nettoyants^{195,196}, mais également comme nano-générateurs triboélectriques¹⁹⁷.

La variation des rapports urée/imine est souvent étudiée mais difficilement comparable entre les différents articles à cause du PDMS commercial utilisé qui n'a jamais la même masse molaire¹⁸⁷⁻¹⁸⁹. Par exemple, à vitesse de traction égale (20 mm.min⁻¹), pour une composition

de 60% d'urée et 40% d'imine, une élongation supérieure à 4 000% a été observée pour un PDMS de masse molaire initiale de 1 800 g.mol⁻¹ contre 2 500% pour un PDMS de 3 000 g.mol⁻¹ 189,198. Ceci s'explique par la quantité de fonctions réversibles plus importante pour une même masse, avec le précurseur de plus faible masse molaire. Néanmoins, il est à noter que ces polymères ont des propriétés de cicatrisation importante à basse température (> 80% à -20 °C pendant 20 h)¹⁹⁸.

Yang *et al.* ont expliqué que l'auto-cicatrisation accélérât avec l'augmentation des fonctions imine au détriment des fonctions urée, dû à la mobilité du réseau qui était moins bloquée par les liaisons hydrogène qui assurent la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure I-21)¹⁸⁹. Après 1 h, la composition avec 25% d'urée et 75% d'imine présentait une cicatrisation complète tandis que celui avec 75% d'urée et 25% d'imine ne récupérait que 30% de ses propriétés mécaniques initiales.

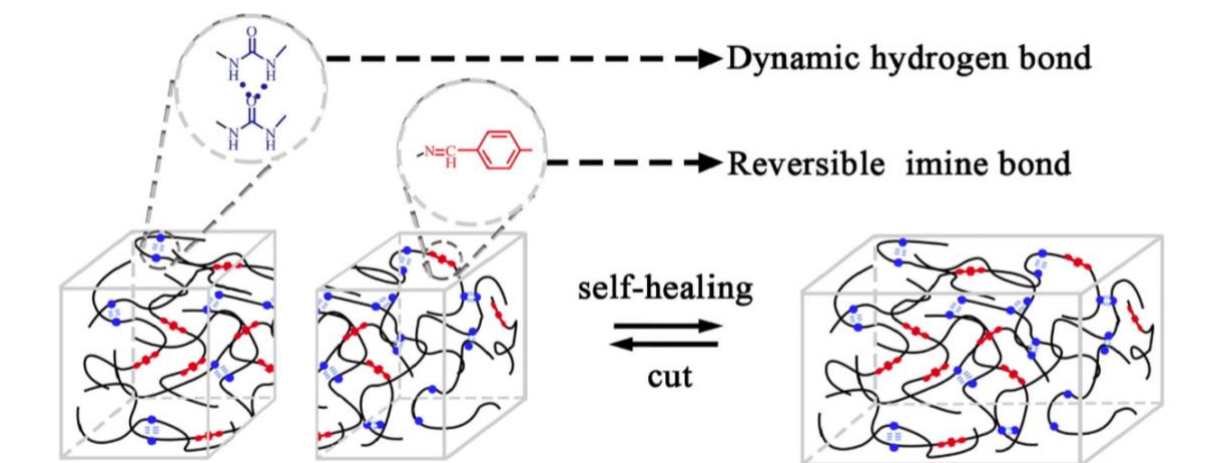


Figure I-21 : Représentation schématique du double réseau urée/imine¹⁸⁹.

Ainsi, l'utilisation de silicones mous auto-cicatrisants comme capteurs ou revêtements qui ne nécessitent pas forcément de propriétés mécaniques très importantes présentent un fort potentiel de développement.

A l'inverse de la combinaison des liaisons hydrogène avec des liaisons disulfure ou imine, leurs combinaisons avec d'autres liaisons dynamiques covalentes comme les liaisons de DA, ou les esters boroniques sont peu appliquées aux PDMS.

Un des exemples reporté dans la littérature est celui de Zhao *et al.* combinant les liaisons hydrogène et DA (Figure I-22)¹⁹⁰. Les propriétés mécaniques et de cicatrisation d'un PDMS-

Chapitre I

DA-PU avec celles d'un PDMS/PCL-DA-PU ont été comparées. L'échantillon avec le PCL présentait une récupération de 83% de la contrainte initiale à la rupture (3.25 MPa) par rapport à une récupération de 96% pour l'échantillon sans PCL. Zhao *et al.* ont conclu que les liaisons hydrogène permettaient le rapprochement des entités responsables des réactions de DA donc d'augmenter la cicatrisation tandis que la faible mobilité du PCL gênait ce rapprochement. Ces matériaux étant biocompatibles, ils se présentent comme une option crédible pour des applications de peau artificielle auto-cicatrisante.

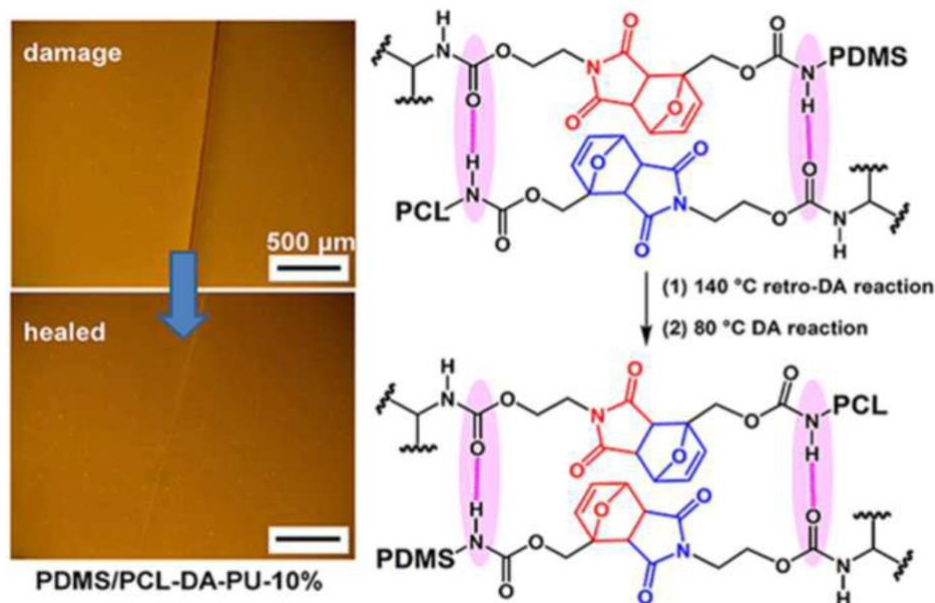


Figure I-22 : Mise en évidence de la cicatrisation par l'échange des adduits de DA portés par des PDMS et des PCL¹⁹⁰.

Des fonctions ester boronique couplées à des liaisons hydrogène (issues d'acides boriques) au sein de PDMS ont fait l'objet d'une étude qui rend compte d'une cicatrisation rapide (2 h) à température ambiante mais avec des propriétés mécaniques assez faibles (200 kPa pour 350% de déformation)¹⁹¹. Cependant, l'emploi de liaisons hydrogène plus fortes (UPy) et de boroxines (plus fortes que les esters boroniques) a démontré l'augmentation des propriétés mécaniques, atteignant 8 MPa pour une elongation de 100%¹⁹².

D'autres combinaisons non plus basées sur les liaisons hydrogène mais sur des interactions faibles de type métal-ligand et ionique ont été développées mais restent rarement appliquées aux PDMS^{123,199}.

4.2.2.3. Combinaison de liaisons covalentes dynamiques

Lv *et al.* ont conçu un double réseau covalent dynamique par combinaison de fonctions disulfure aromatiques et imine trifonctionnelles (Figure I-23)¹⁸¹. Comme décrit précédemment, les fonctions disulfure aromatiques permettent une réversibilité sans catalyseur à température ambiante. Une déformation à la rupture de 2 200% a pu être obtenue avec une vitesse de traction de 10 mm.min⁻¹ contre 400% avec uniquement les imines trifonctionnelles¹⁶¹.

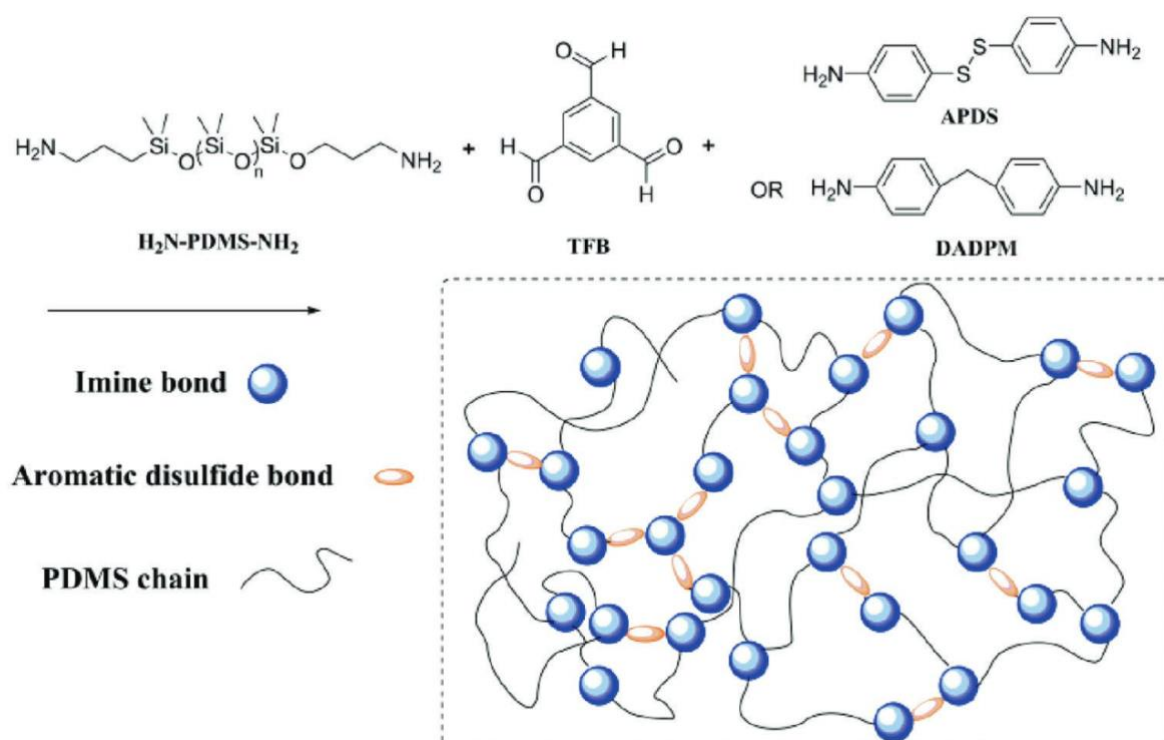


Figure I-23 : Synthèse du double réseau covalent basé sur des disulfures aromatiques et sur des imines trifonctionnelles¹⁸¹.

Cet exemple concret illustre bien l'augmentation des propriétés mécaniques et d'auto-cicatrisation par combinaison de chimies covalentes distinctes. Cependant, ces fonctions réversibles étant sensibles aux mêmes gammes de température, il est difficile de différencier l'apport de l'une ou de l'autre sur les propriétés des matériaux. La combinaison de liaisons covalentes permanentes et réversibles a donc été développée en parallèle pour essayer de les améliorer.

4.2.2.4. Combinaison de liaisons covalentes dynamiques et statiques

Jusqu'à présent, très peu de doubles réseaux basés sur la combinaison de chimies covalentes réversibles avec des points de réticulation permanents ont été appliqués aux PDMS. Néanmoins, il a été démontré par Sumerlin *et al.* que l'ajout de points de réticulation permanents (thiol-ène) en plus de points de réticulation dynamiques (ester boronique) permettait l'augmentation de l'efficacité de cicatrisation en comparaison avec l'utilisation de points de réticulation dynamiques seuls¹⁷¹. Ceci s'explique par le blocage de la conformation tridimensionnelle du réseau par les points statiques permettant de rapprocher les entités responsables de la cicatrisation.

Nicolaÿ *et al.* ont élaboré des vitrimères à base de polybutadiène réticulé par un double réseau statique et covalent dynamique (Figure I-24)²⁰⁰. Les liaisons permanentes sont obtenues par des réactions de thiol-ène et des esters boroniques sont responsables de la réversibilité. Il a été démontré que le polymère peut être recyclé par compression à 150 °C lorsque la densité de réticulation permanente est suffisamment faible.

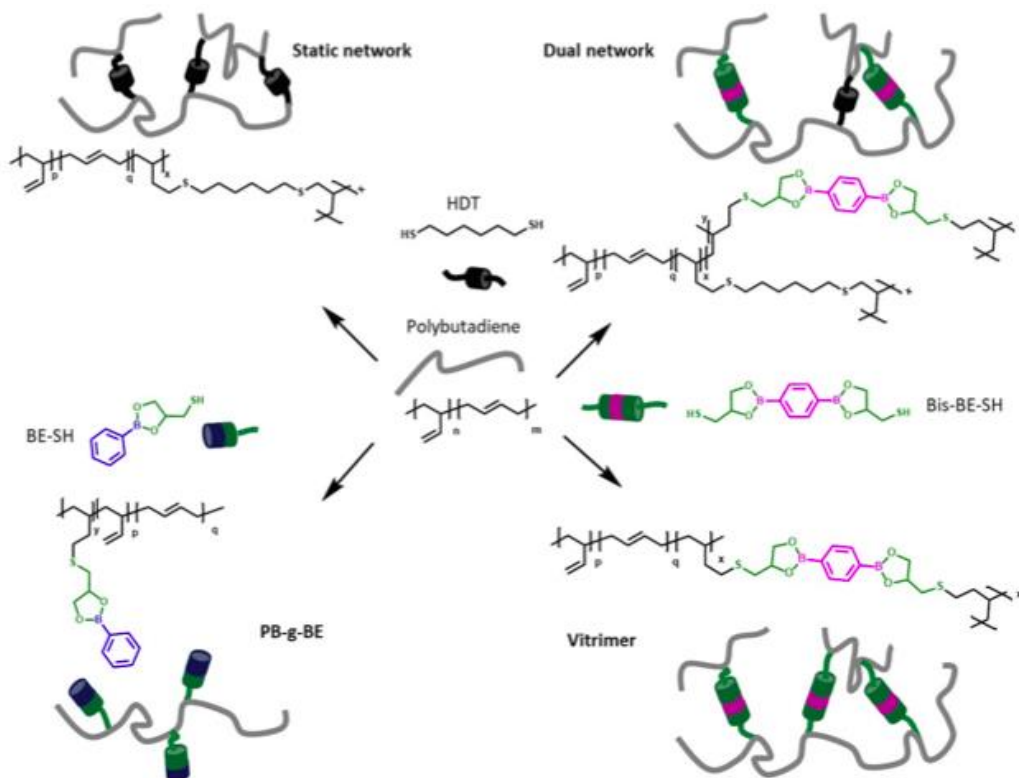


Figure I-24 : Représentation des différents réseaux, statique ou statique et covalent dynamique à partir du polybutadiène²⁰⁰.

De la même manière Zuo *et al.* ont construit un double réseau permanent/réversible avec des points statiques obtenus par réaction thiol-ène et réversibles par ajout de fonctions ester boronique à des PDMS¹⁸⁰. Une cicatrisation complète en 30 minutes à température ambiante a été observée à l'œil nu. Cependant, aucune information sur les propriétés mécaniques n'a été évoquée.

Les combinaisons de systèmes non covalents seuls paraissent limitantes pour des applications spatiales de par l'utilisation de métaux de transitions qui peuvent induire une coloration ou poser des problèmes de migration à pression basse. La combinaison de systèmes covalents dynamiques semble encore assez rare pour la simple et bonne raison que l'apport d'une fonction par rapport à l'autre reste encore assez discuté de par la sensibilité thermique assez proche des fonctions réversibles. L'utilisation d'interactions non covalentes en parallèle de liaisons covalentes dynamiques se montre intéressant de par les propriétés mécaniques qu'elle peut offrir, ou encore les températures de cicatrisation proche de l'ambiante.

La combinaison d'un réseau permanent et réversible semble avoir un réel intérêt pour notre application. En effet, elle permettrait l'obtention des avantages des deux réseaux, à savoir des propriétés mécaniques proches d'un PDMS réticulé de manière permanente ou encore une auto-cicatrisation accrue de par le rapprochement des liaisons réversibles grâce au réseau permanent.

Chapitre I

5. Auto-cicatrisation de matériaux polymères en environnement spatial

Pour rappel, dans l'espace, il existe des contraintes différentes en fonction de la distance à la Terre : vide poussé, radiations (UV, particules chargées), oxygène atomique (ATOX), cycle thermique, micrométéorites et débris.

Pour être lancés, les matériaux doivent être adaptés à l'usage et aux normes d'ingénierie (ECSS). Ils doivent résister à différentes contraintes :

- Un vide poussé : dégazage, contamination
- Radiations :
 1. UV, X, Gamma : dégazage, modifications moléculaires, modifications des propriétés optiques
 2. Particules chargées (électrons, protons) : Charge de surface, modification des propriétés de surface et optiques
 3. ATOX : Oxydation, érosion de surface, modification des propriétés de surface
- Cycles thermiques : dégazage, vieillissement, stabilité structurelle
- Micrométéorites et débris

Même si ces matériaux résistent initialement à toutes ces conditions, cela ne suffit pas. En plus de la résistance à ces conditions difficiles, le développement de matériaux auto-cicatrisants est une nouvelle façon de prolonger la durée de vie, de réduire les besoins de maintenance, d'augmenter la sécurité et l'atténuation des pannes et enfin permettre de nouveaux scénarii de mission.

Récemment, des revêtements à base de polymères auto-cicatrisants ont été développés afin de protéger les véhicules spatiaux. Ces nouveaux matériaux permettent de combiner leur flexibilité, leur légèreté, leur stabilité thermique et mécanique mais aussi leur facilité de fabrication. Comme tous matériaux exposés à l'environnement spatial, ils subissent un vieillissement dû aux radiations comme les UV, les protons ou les électrons. Ce vieillissement peut se manifester par l'apparition de microfissures qui peuvent se propager dans le matériau, abaissant le temps de vie de celui-ci et, *in fine* du satellite. Afin d'augmenter leurs durées de vie, le concept d'auto-cicatrisation a été appliqué aux revêtements. Comme décrit précédemment, deux approches d'auto-cicatrisation existent : une stratégie extrinsèque

basée sur l'intervention d'agent de cicatrisation extérieurs encapsulés dans la matrice du polymère ou intrinsèque basée sur la réversibilité de la chimie.

Dans cette partie, nous allons décrire les différents matériaux polymères auto-cicatrisants développés jusqu'à présent pour des applications spatiales en fonction d'une contrainte spécifique.

5.1. Résistance aux microfissures induites par radiations UV

L'utilisation de capsules renfermant des agents de cicatrisation et incorporées à une matrice de polymère (approche extrinsèque) a été étudiée récemment pour des applications spatiales. Lors de l'apparition de fissures causées par une exposition prolongée aux radiations, les capsules rompues vont déverser les agents de cicatrisation, menant à la polymérisation et au comblement de la brèche. En 2016, Guo *et al.* ont développé des capsules de SiO₂ renfermant une résine époxy ainsi qu'un photo-amorceur cationique sensibles aux UV (Figure I-25)²⁰¹. Connaissant la présence abondante d'UV dans l'espace, l'idée est d'utiliser ces radiations, qui sont normalement néfastes pour les matériaux, comme stimuli pour déclencher la cicatrisation. L'encapsulation de la résine époxy ainsi que du photo-amorceur dans une seule et même capsule est une solution innovante afin de s'affranchir de l'inhomogénéité potentielle induite par la présence de deux capsules différentes qui pourrait se traduire par une efficacité de cicatrisation amoindrie si un seul des deux types de capsule venait à être rompu par des fissures. Le choix d'utiliser des sels mixtes d'hexafluorophosphate triarylsulfonium (PI 6992) en tant qu'amorceur cationique est motivé par son insensibilité à l'oxygène, contrairement aux amorceurs radicalaires classiques, ainsi qu'à sa sensibilité importante aux UV (entre 200 et 350 nm). De plus, les capsules de SiO₂ sont connues pour être stables thermiquement et résistantes à l'oxygène atomique présent dans l'espace, les rendant bon candidat pour ce type d'application. Dans leurs travaux, il a été démontré l'importance de la quantité d'amorceur incorporée. Une efficacité de cicatrisation optimale (89%) a été reportée pour une utilisation de 9% massique d'amorceurs contre 60 et 81% avec 3 et 6% massique respectivement. L'augmentation de l'incorporation au-dessus de 9% massique de photo-amorceur se trouve cependant moins efficace. Les auteurs expliquent que l'absorption des UV par les amorceurs se trouvant en surface étant plus rapide, une fine

Chapitre I

couche d'époxy réticulée empêche l'absorption des UV par les amorceurs se trouvant plus bas. Enfin, la résistance de ce système à des cycles de température allant de -50 °C à 110 °C, ainsi qu'à une pression faible s'apparentant à celle de l'espace, a été étudiée. Les matériaux présentent toujours des propriétés de cicatrization similaires après cyclage thermique, ce qui leur confère une utilisation potentielle dans le domaine spatial. Cependant, la pénétration des UV dans les microcapsules peut être un problème quant à l'efficacité de cicatrization.

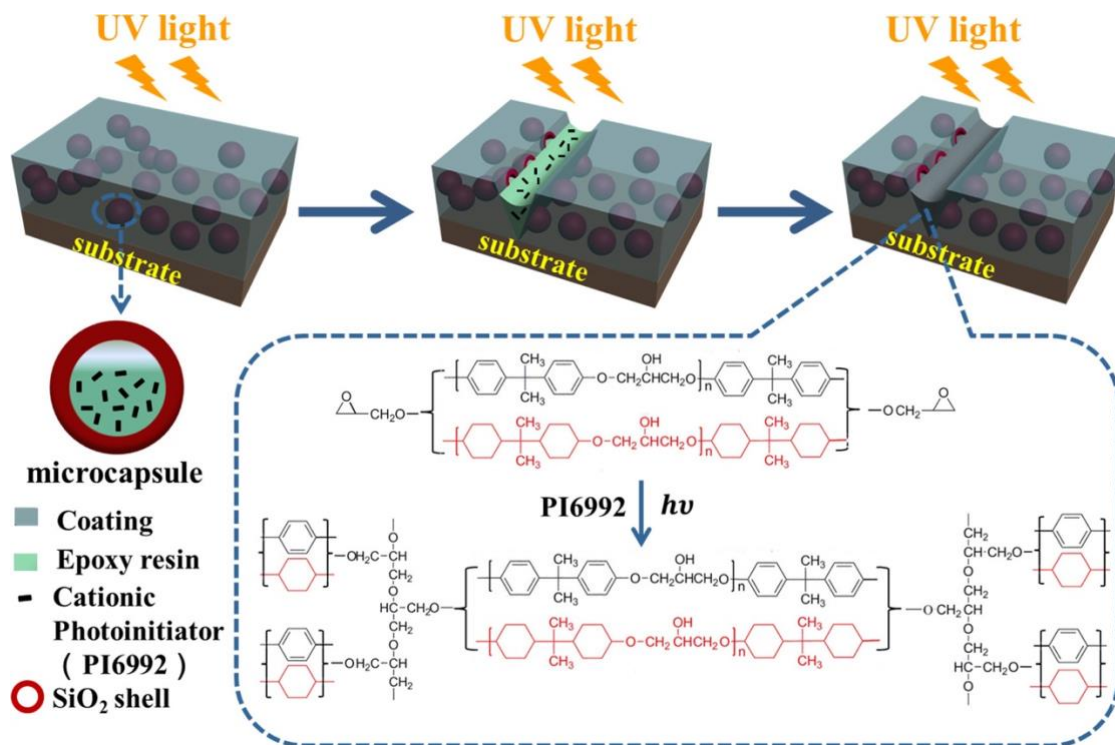


Figure I-25 : Représentation schématique de la cicatrization par photo-polymérisation d'une résine époxy induite par une lumière UV²⁰¹.

Dans la même idée, le groupe de Wu a développé d'autres revêtements pouvant être utilisés dans le domaine spatial²⁰². Les agents de cicatrization, une huile époxy silicone (B3001) et un photo-amorceur (sels mixtes de hexafluorophosphate triarylsulfonium dans du propylène carbonate PI 6992) ont été incorporés dans des capsules à base de polymères photo-polymérisables (acrylate de butyle et diacrylate de 1,6-hexanediol), qui sont accrochés à des particules de TiO₂ (connues pour leur photosensibilité). La très faible absorption du PI 6992 à des UV importants (380 nm) permet la photo-polymérisation des acrylates sans amorcer les agents de réticulation, ce qui rend sa synthèse facile. L'idée est d'avoir un double mode de relargage des agents de cicatrization avec l'apparition des fissures qui vont rompre les

capsules. Les capsules à proximité composées de TiO_2 vont être dégradées à leur tour par absorption des UV (Figure I-26). Il a été démontré que ce double système de libération permettait d'obtenir des efficacités de cicatrisation similaires aux approches classiques mais avec une quantité de capsules inférieure. Cependant, la faible capacité de chargement de ces capsules limite leur application en l'état. De plus, l'exposition prolongée de ces capsules aux UV peut entraîner leur dégradation plus rapide de par la présence des absorbants d'UV comme le TiO_2 en surface des particules, menant à une efficacité de cicatrisation amoindrie. Il y a donc une nécessité d'augmenter leurs tolérances aux UV.

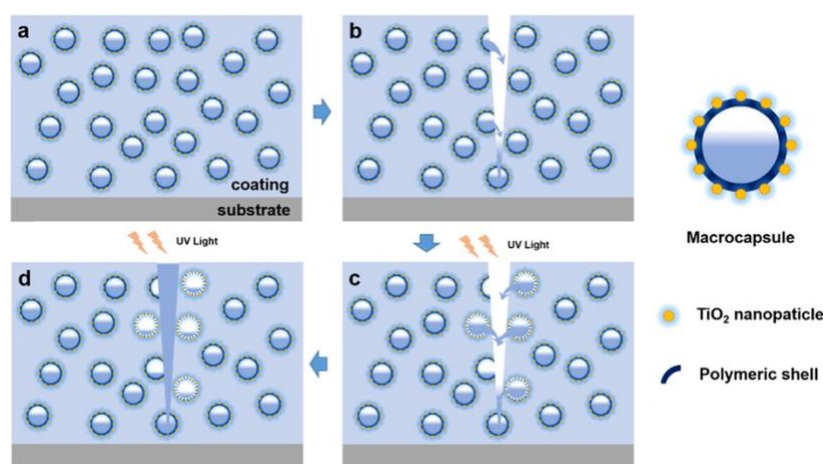


Figure I-26 : Représentation schématique de la cicatrisation induite par un double mode de largage. a) Matériau auto-cicatrisant avant fissure b) Apparition de fissures déversant les agents de réticulation c) Rupture des capsules avoisinantes induites par les UV d) Réparation par polymérisation des agents de cicatrisation²⁰².

Récemment, Wang et ses collaborateurs ont conçu des capsules sensibles aux UV en ajoutant des nanocristaux de ZnO dans la coque mésoporeuse de SiO_2 (Figure I-27) pour augmenter le blindage anti-UV²⁰³. Des résines époxy ainsi que le même photo-amorceur que précédemment (PI 6992) ont été encapsulés dans une matrice époxy. Ceci permet de réduire les effets indésirables de polymérisation des agents de cicatrisation dans les capsules sans apparition de fissures. Il a été démontré que la stabilité beaucoup plus importante de particules de SiO_2/ZnO comparée aux particules de SiO_2 seules après 21 jours d'irradiation aux UV se caractérise par un jaunissement beaucoup moins important.

Un des avantages d'utiliser des capsules à base de particules inorganiques est leur stabilité contrairement à celles faites en polymères.

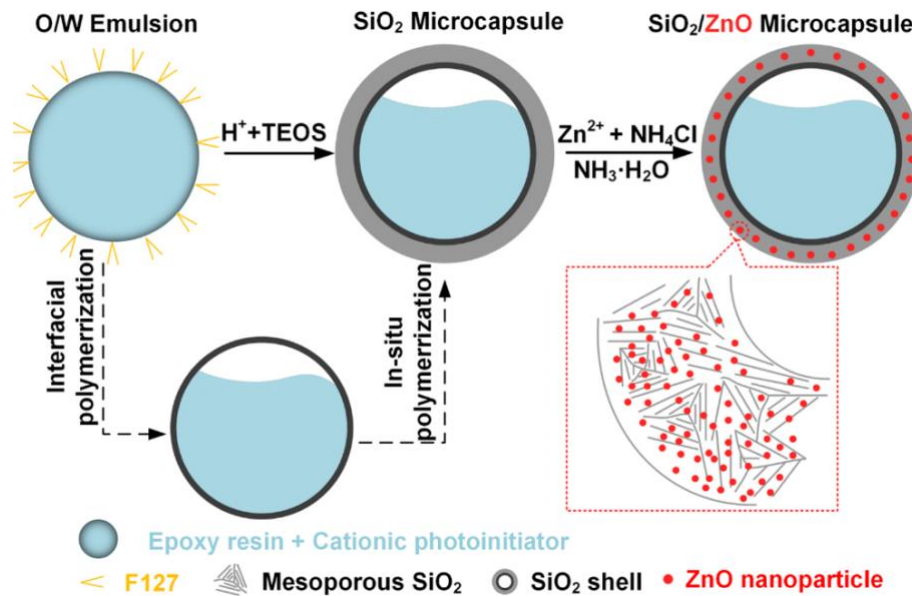


Figure I-27 : Illustration de la formation des micro-capsules de SiO₂/ZnO²⁰³.

Afin d'optimiser la stabilité aux UV, le même groupe a élaboré des particules de SiO₂/PDA (polydopamine) pour protéger la partie liquide des capsules²⁰⁴. Il a été démontré que la réparation était toujours possible après 192 heures d'irradiation aux UV (Figure I-28). De plus, la compatibilité des capsules pour les revêtements composés de résines époxy a été améliorée. La présence de groupements polaires tels que les fonctions amine, carbonyle et alcool au sein du PDA augmente la compatibilité des capsules hybrides, par liaisons hydrogène, avec les groupements hydroxyle de la résine époxy. La présence du π - π stacking entre les groupements aromatiques du PDA et de la résine augmente elle aussi la compatibilité entre la coque et son contenant.

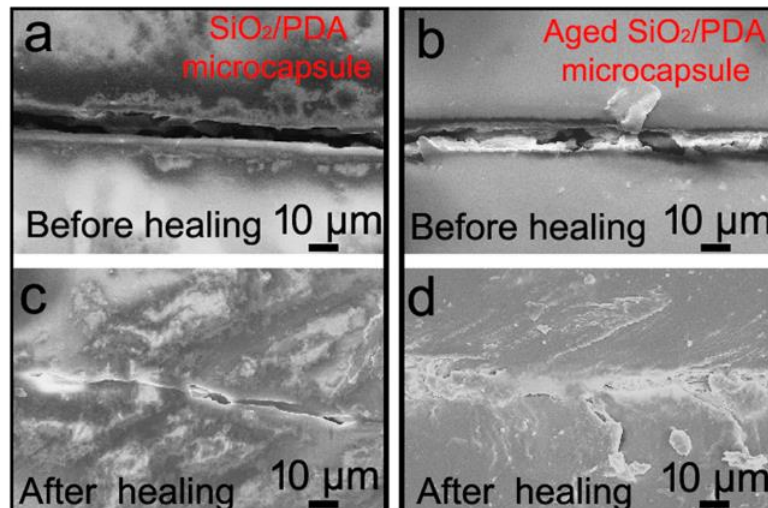


Figure I-28 : Revêtement auto-cicatrisant contenant des micro-capsules de SiO_2/PDA a) avant cicatrisation c) après cicatrisation. Le même revêtement après vieillissement aux UV pendant 192 h b) avant cicatrisation d) après cicatrisation²⁰⁴.

Cette technologie de microcapsules sensibles aux UV incorporées dans des revêtements pour des applications spatiales semble très prometteuse de par la rapidité de la cicatrisation, contre les (micro)fissures. Cependant certains défis restent à être relevés comme le nombre de cycles de cicatrisation qui semble être limité par la quantité d'agents de cicatrisation ajouté au départ, la stabilité des capsules et de ses contenants après irradiation aux UV, la compatibilité des microcapsules et de la matrice. D'autres limitations, telles que la conservation des propriétés optiques, peuvent poser problème sur certaines applications optiques.

5.2. Résistance à l'Oxygène Atomique (ATOX)

L'environnement de l'orbite basse (LEO), présente un vide poussé et des cycles thermiques, comme partout dans l'espace, mais aussi de l'ATOX. La photo-dissociation de l' O_2 par les UV (< 243 nm) des rayonnements solaires produit l'ATOX. Cet élément est le principal constituant dégradant de l'environnement LEO. L'interaction de ces particules radicalaires avec des engins spatiaux se déplaçant à grande vitesse conduit à l'oxydation des surfaces avec formation d'espèces volatiles, jusqu'à une érosion de cette même surface. En plus de l'ATOX, la combinaison des rayonnements UV, des cycles thermiques et des débris/météorites conduit à la dégradation de l'engin spatial et donc de sa durée de vie.

Chapitre I

Afin de faire face à l'ATOX et ainsi augmenter la durée de vie des matériaux, les scientifiques ont commencé à envisager le concept d'auto-cicatrisation. Étant donné que l'ATOX engendre l'oxydation et l'érosion des matériaux, des technologies employant des nanoparticules à base d'oxydes s'érodant plus lentement ont émergé^{42,44,205}. Bien que la collision entre l'ATOX et les matériaux ne puisse pas être empêchée, une érosion plus lente permet d'augmenter la durée de vie des matériaux désirés.

L'érosion lente de la couche de silice font des matériaux polymères à base de silicium de bons candidats pour des applications de protection en LEO^{55,206}. En incorporant des polymères à base de silicium, ceux-ci vont être oxydés en une fine couche de silice en surface protégeant les matériaux en dessous. Comme cette couche nouvellement formée va s'éroder, le polymère à base de silicium va agir comme un réservoir pour la reformation d'une nouvelle couche de silice. Cette propriété de régénération de la couche de silice est fréquemment appelée auto-cicatrisation dans la littérature et va être étudiée dans cette partie. Sur ce principe, la combinaison de silicones avec des polyimides a largement été développée, offrant les avantages des deux polymères au composite ainsi créé.

L'utilisation d'un polymère commercial de type polysiloxane-block-polyimide en tant que revêtement a été étudié par Miyazaki *et al.* en 2009²⁰⁷. En partenariat avec l'agence spatiale japonaise (JAXA), une analyse de la résistance à l'ATOX a été réalisée. La fluence totale appliquée correspond à l'équivalent de 3 mois d'exposition en LEO avec une inclinaison de 51.6° sur la face pointant dans la direction du mouvement du satellite (RAM) à une altitude de 400 km. Il a été démontré que ces films de polysiloxane-block-polyimide perdent moins en masse que le Kapton, (<1%massique) donc sont moins érodés que ces derniers (Figure I-29). Ceci est dû à la formation d'une fine couche de SiO₂ qui s'auto-organise, formant un manteau et protégeant le film sous-jacent. Cette formation de la couche de SiO₂ en surface est due à la séparation de phase du bloc PDMS et du bloc PI. Étant donné que l'énergie de surface du PDMS est plus faible que celle du PI, le PDMS a tendance à s'orienter vers la surface du matériau.

Sample	Fraction, at.% of Si		
	Si	Methylsiloxane	SiO ₂
As-received	3	90	7
#1 irradiated	0	1	99
#2 irradiated	0	1	99
#3 irradiated	0	0	100

Figure I-29 : Analyse quantitative provenant de XPS du pic Si 2p²⁰⁷.

Différents PI-b-PDMS avec des masses molaires, des architectures et des pourcentages massiques différents ont été synthétisés par Fischer *et al.* afin de recouvrir au maximum la surface du matériau par le segment PDMS en minimisant son incorporation en masse pour garder les propriétés initiales du PI²⁰⁸. Pour le copolymère PI-b-PDMS, il a été démontré qu'uniquement 2% massique de PDMS suffisent pour que celui-ci recouvre totalement la surface du matériau, contre 6% pour le tribloc. La perte de masse de différents copolymères à blocs avec différents pourcentages massiques de PDMS (à partir de 12%) a été étudiée après exposition à l'ATOX. Comparée au Kapton, une perte de masse de 10 à 15% a été reportée. De plus, leurs valeurs de TML (Total Mass Loss) et CVCM (Collected Volatile Condensable Materials) répondent aux critères requis pour leur utilisation dans l'espace (TML <1%, CVCM=0.05).

Contrairement aux approches précédentes, le groupe de Gao a déposé par PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) un polysiloxane sur un film de Kapton afin d'obtenir une bonne homogénéité de surface²⁰⁹. Ainsi, une surface en polysiloxane permet de s'affranchir des potentiels problèmes d'inhomogénéité de surface que pouvaient rencontrer les PDMS-b-PI. Afin d'augmenter l'adhésion de surface avec le Kapton, du HDMS (hexamethyldisiloxane) a été polymérisé et déposé par PECVD. Les groupements méthyl supplémentaires par rapport au PDMS permettent une adhésion plus importante. Les tests de résistance à l'ATOX ont démontré des résultats très probants, avec une érosion 500 fois inférieure que celle d'un Kapton à la même fluence (Figure I-30). Dans une démarche de large production, ce protocole expérimental semble adéquat pour la déposition de films homogène de polysiloxane, de par sa préparation simple et sa température de mise en œuvre basse²¹⁰.

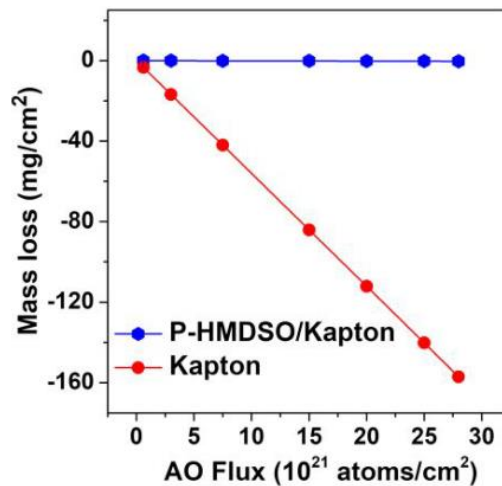


Figure I-30 : Perte de masse de P-HMDSO/Kapton obtenu par PECVD et Kapton seul en fonction du flux d'ATOX²⁰⁹.

La première étude de la résistance des POSS-PI (polyhedral oligomeric silsesquioxane-polyimide) à l'ATOX a été publiée en 2004 par Minton *et al.*²¹¹. Après avoir démontré la résistance des POSS-PDMS, l'incorporation de ces cages à des polyimides a été étudiée^{212,213}. Les auteurs expliquent que le POSS peut s'oxyder en SiO₂, passivant ainsi la surface et protégeant la couche inférieure étant donné que la vitesse d'érosion de la silice est inférieure à celle du polyimide (ici Kapton). Durant cette étude, il a été démontré qu'un POSS-PI (avec 20%massique de POSS) s'érodait 100 fois moins que le Kapton, ouvrant ainsi la voie à son remplacement. Depuis, ces matériaux ont été repris et analysés plus en détail. Ainsi, le mot « self-healing » apparaît pour ce type de concept étant donné que les polymères à base de silicium (POSS ou PDMS) agissent comme un réservoir à SiO₂. En effet, il a été démontré que des nanocomposites de POSS-PI présentent les mêmes effets que l'utilisation de POSS en tant que charges simples^{213,214}.

Dans l'optique de produire des revêtements auto-réparants, le groupe de Sun *et al.* a élaboré un POSS fonctionnalisé avec des groupements ureidopyrimidinone générant des quadruples liaisons hydrogène (UPy-POSS) (Figure I-31)²¹⁵. Ces fonctions chimiques ont été largement étudiées dans la littérature notamment par Meijer, qui démontre le potentiel d'auto-cicatrisation de polymères supramoléculaires^{94,216-218}. À la différence des solutions présentées précédemment, lorsqu'une fissure apparaît, ces matériaux peuvent en plus se réparer de par la réversibilité des liaisons hydrogène, assurant ainsi une double protection contre l'ATOX avec l'oxydation des POSS en SiO₂.

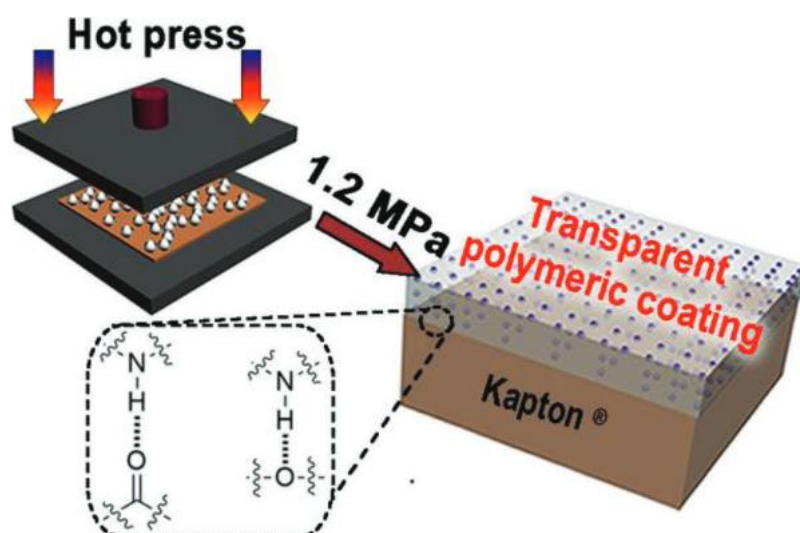


Figure I-31 : Représentation schématique du dépôt de UPy-POSS sur du Kapton par presse chauffante²¹⁵.

La cinétique rapide de réparation du matériau due aux interactions supramoléculaires (quelques minutes à 80 °C) lui permet d'assurer son rôle de protection contre l'ATOX. En plus des propriétés de cicatrisation, sa transparence et sa flexibilité en font un atout pour des applications de revêtements de panneaux solaires en orbite basse.

Les polysiloxanes hyperbranchés (HBPSi) sont également une autre source de silicium, alternatives aux PDMS et POSS. Zhang *et al.* ont réalisé un nouveau PI réticulé par un polysiloxane hyperbranché²¹⁹. Il a été démontré que les vitesses d'érosion par l'ATOX diminuaient avec l'incorporation de HBPSi. Pour une fluence de 2.64×10^{24} O atom.cm⁻², un PI classique s'érode 10 fois plus qu'un HBPSi à 29.7%massique (8 mg vs 0.8 mg de perdu) (Figure I-32). En plus des propriétés de résistance à l'ATOX, ces polymères présentent de bonnes propriétés optiques après leur exposition (72% de transmittance à 600 nm pour un HBPSi-PI à 29.7% m contre 22% pour un PI classique).

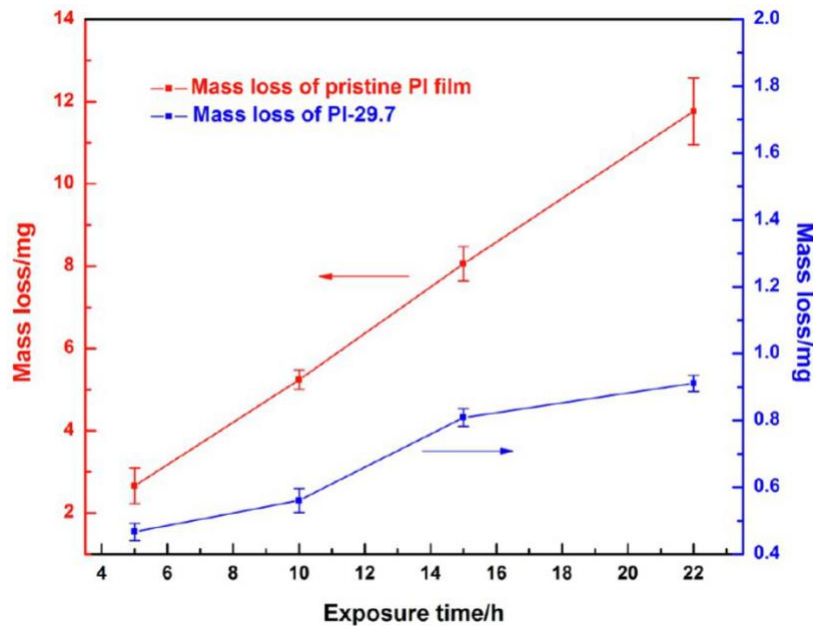


Figure I-32 : Comparaison de la perte de masse d'un Kapton et d'un Kapton-HBPSi à 29.7%massique. en fonction du temps d'exposition à l'ATOX²¹⁹.

L'ensemble de ce processus de fabrication étant peu coûteux et respectueux de l'environnement, il peut être une alternative crédible au Kapton seul en orbite basse, notamment pour des applications d'optoélectroniques ou encore des matériaux de contrôle thermique étant exposés de manière prolongée.

En parallèle, le groupe de Liu *et al.* a synthétisé des polyimides contenant des atomes de phosphore²²⁰. En effet, il a été démontré que les groupements de type diphenylphosphine avaient également la capacité à s'oxyder en oxyde de phosphore après exposition à l'ATOX. Cette passivation permet une érosion 5 fois inférieure à celle d'un Kapton. Quelques années plus tard, Liu *et al.* ont intégré des POSS au PI phosphoré afin d'augmenter leur stabilité à l'ATOX²²¹. La réaction entre un dianhydride fluoré (6FDA) et une diamine aromatique phosphorée (BADPO) à haute température permet la formation de PI phosphoré. L'ajout d'un additif, le trisilanol POSS (TSP) lors de la synthèse de PI permet la fabrication de composites PI-Phosphoré/POSS. Leurs propriétés de résistance thermique ayant légèrement diminué avec l'incorporation de POSS, celles-ci restent largement au-dessus de la température de l'orbite basse (dégradation à partir de 500 °C). Néanmoins, l'incorporation de POSS ne modifie pas la Tg des matériaux (<260 °C). Une nette amélioration de l'érosion à l'ATOX est à noter (Figure I-33). En effet, un film FPI (PI-Phosphoré) avec 25% massique de POSS présente un rendement d'érosion équivalent à 1% de celui du Kapton et 5.8% d'un FPI seul.

Samples	TSP-POSS ¹ (%)	W ₁ ² (mg)	W ₂ ² (mg)	ΔW ³ (mg)	E _s ⁴ (10 ⁻²⁵ cm ³ /atom)
FPI-0	0	13.35	12.13	1.22	5.34
FPI-5	5	11.14	10.82	0.32	1.40
FPI-10	10	15.37	15.16	0.21	0.92
FPI-15	15	13.52	13.34	0.18	0.79
FPI-20	20	17.87	17.68	0.19	0.83
FPI-25	25	17.63	17.56	0.07	0.31
Kapton	-	30.85	24.00	6.85	30.00

¹ TSP-POSS content in the PI sample, ² W₁: Weight of the sample before irradiation, W₂: Weight of the sample before irradiation, ³ Weight loss of the sample during irradiation, ΔW = W₁ - W₂, ⁴ Erosion yield.

Figure I-33 : Valeurs d'érosion à l'ATOX en fonction du pourcentage massique de TSP-POSS incorporés²²¹.

Par ailleurs, les expériences de spectrométrie photoélectronique X (XPS) et de FE-SEM (Microscopie électronique à balayage à émission de champ) ont prouvé la formation d'oxyde de phosphore qui joue un rôle de protection active ainsi que d'oxyde de silicium qui joue un rôle « passif ». Cette double protection offre une stabilité à long terme des films composites PI contrairement au PI seul.

5.3. Résistance aux débris spatiaux : Ionomères

Les ionomères sont une classe de polymères contenant un certain nombre de groupements ioniques au sein de leurs chaînes. Ils sont connus essentiellement pour leur conductivité électrique. Ils peuvent être utilisés dans différents domaines comme le stockage d'énergie, les revêtements ou les adhésifs par exemple²²²⁻²²⁷. Leurs interactions supramoléculaires/ioniques leur confèrent des propriétés d'auto-cicatrisation rapides²²⁸⁻²³⁰. Les copolymères constitués d'éthylène et d'acide méthacrylique (EMMA) ont été étudiés durant les dernières années comme un bon modèle de matériau auto-cicatrisant instantané suivant des tests balistiques. En effet, le projectile traversant le matériau induit un échauffement local, accélérant la cinétique de cicatrisation. Ces perforations sont donc assimilées à l'impact d'un débris spatial²³¹. Grande *et al.* ont étudié le comportement d'auto-cicatrisation de ionomères à base de EMMA contenant 30% de groupements carboxylate neutralisés par du sodium sous différentes conditions : faible, moyenne et hyper vitesse²³². L'importance du rapport épaisseur/diamètre a été mise en évidence pour les propriétés de

Chapitre I

régénération. De plus, tous les matériaux ayant subi des tests balistiques, allant de 180 m.s^{-1} (vitesse faible) à 4 km.s^{-1} (hyper vitesse), ont démontré des propriétés de réparation (Figure I-34).

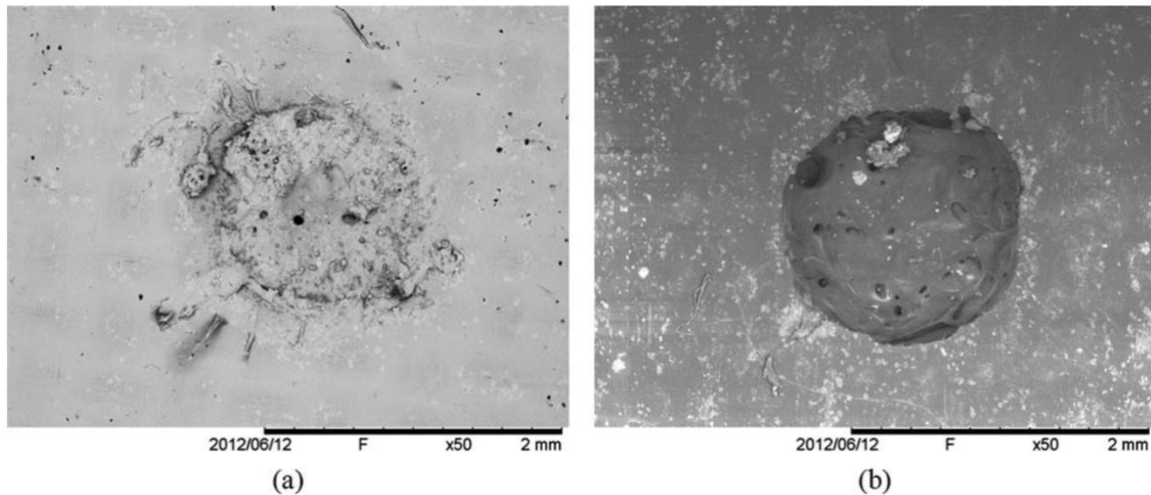


Figure I-34 : Images de MEB d'un échantillon de EMAA-30Na de 2 d'épaisseur après impact avec un projectile de 2 km.s^{-1} a) l'entrée du projectile b) la sortie du projectile²³².

Une autre étude présente la comparaison de la résistance de ces ionomères et d'alliages commerciaux à base d'aluminium contre les débris spatiaux avec les mêmes tests à l'impact, allant de 1 à 4 km.s^{-1} ²³³. La composition chimique des ionomères reste identique tandis que leurs dimensions varient. Tous les ionomères ont présenté une cicatrisation complète à l'exception d'un, qui présente un impact avec une dimension cinq fois moins importante que des pare chocs en aluminium. Il a été démontré que les propriétés de cicatrisation augmentaient avec la vitesse de l'impact, qui induit un échauffement local plus important. Les auteurs démontrent une fragmentation de débris moins importante que les ionomères étudiés. L'addition de ces polymères dans des matériaux composites de plusieurs couches présente un certain potentiel pour des applications spatiales, notamment pour des réservoirs ou des systèmes pressurisés nécessitant une cicatrisation rapide en cas de collision.

5.4. Nouvelles approches

Jusqu'à présent, la majorité des travaux présentés s'appuyait sur des systèmes dit extrinsèque (avec les capsules) ou basés sur des interactions faibles (ionomères). Dans cette partie, nous allons décrire différentes approches intrinsèques basées sur la réversibilité de liaisons covalentes, connues pour être plus résistantes que les liaisons ioniques par exemple, et présentant un nombre de cycles de cicatrisation plus important que les approches extrinsèques.

Sumerlin *et al.* ont récemment développé un matériau ablatif dynamique pouvant servir de bouclier thermique de par leur forte résistance thermique²³⁴. Pour cela, un vitrimère énamine hybride (organique/inorganique) avec une forte composition de POSS a été élaboré (Figure I-35). Les vitrimères basés sur des échanges d'uréthane vinylogue ont été développés par Duprez *et al.* en 2015 comme alternative à la trans-esterification, avec l'avantage de s'échanger sans catalyseur²³⁵. Depuis, ces fonctions chimiques ont été étudiées afin d'obtenir une myriade de vitrimères avec des propriétés différentes, à partir de polymères allant du PS, en passant par le PMMA ou encore des polymères fluorés²³⁶⁻²³⁹. L'incorporation de POSS est primordiale pour l'obtention de propriétés de haute performance. Récemment, les composites CAN (Réseau adaptable covalent) à base de POSS ont stimulé la curiosité et sont de plus en plus considérés comme une alternative prometteuse aux composites classiques^{240,241}. Afin de moduler les propriétés thermiques ainsi que la masse de cendre résiduelle, les utilisations de diamines aliphatiques et aromatiques ont été étudiées pour induire les échanges d'uréthanes vinylogues. Il a été démontré que l'incorporation de motifs aromatiques dans la structure du β -cétoester initial augmente sa résistance thermique ainsi que sa masse de cendre résiduelle. La synthèse de ces composites avec des diamines et des POSS aliphatiques ou aromatiques montre des propriétés modulables selon les applications visées. Cependant, l'incorporation d'une forte quantité de POSS peut entraîner le retardement de la relaxation des contraintes. La recherche d'un équilibre entre propriétés mécaniques et thermiques est nécessaire.

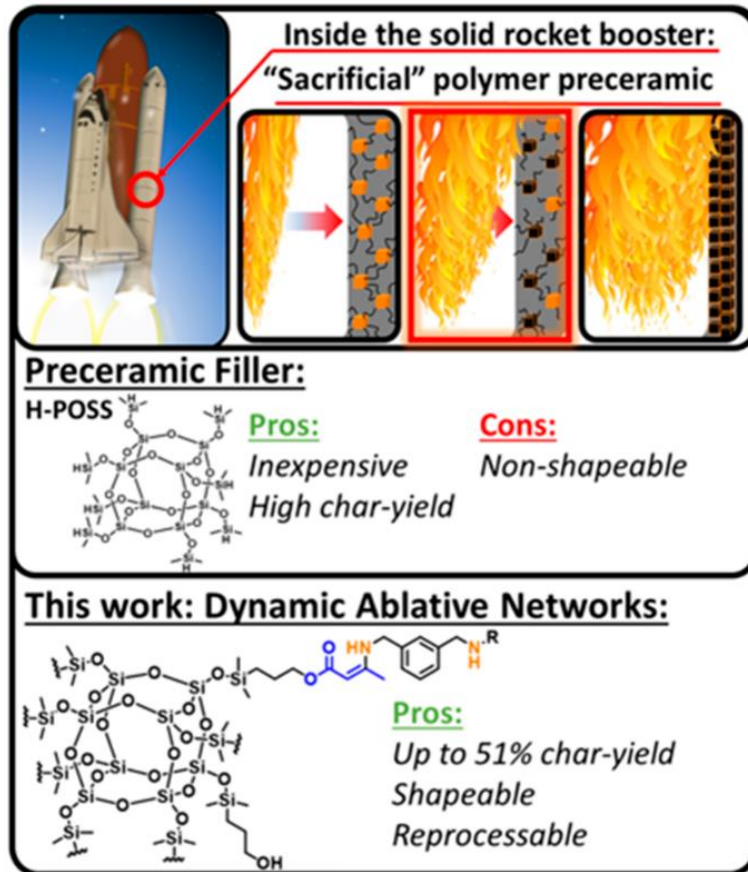


Figure I-35 : Représentation schématique du propulseur de fusée entraînant la pyrolyse de la barrière protectrice et l'utilisation de POSS couplé à des liaisons dynamiques²³⁴.

Avec l'idée de faire des matériaux composites ablatifs auto-cicatrisants, Cai *et al.* ont conçu un PDMS à base d'uréthane comme segment dur, ainsi que des liaisons disulfure comme liaisons réversibles¹⁸². Les auteurs ont démontré l'importance de la mobilité des chaînes dans le processus de cicatrisation. En effet, une part trop importante de segments durs entraîne une efficacité de cicatrisation moindre. L'ajout de charges tel que SiO₂ et de fibres de carbone avec cet élastomère a montré une augmentation directe des propriétés mécaniques, avec une contrainte maximale de 1.57 MPa contre 1.15 MPa sans charges (+35%). Des efficacités de cicatrisation de 76% et 81.6% en 24 h et 48 h à température ambiante ont été mises en évidence par des tests de traction. Une comparaison des tests de résistance à l'ablation thermique a été réalisée entre ces composites avec et sans capacité d'auto-cicatrisation. Il consiste à placer un morceau de coton en dessous d'un matériau présentant une coupure en son centre et placer une flamme au-dessus. La coupure du matériau sans fonction réversible s'est étendue avec la chaleur entraînant son embrasement au bout de 7 secondes, contrairement au matériau auto-réparant qui protège complètement le coton (Figure I-36).

Enfin ces matériaux auto-cicatrisants présentent un réel intérêt de par leur résistance thermique élevée ($>1300\text{ °C}$) et peuvent potentiellement être utilisés en tant que bouclier thermique pour des applications aérospatiales.

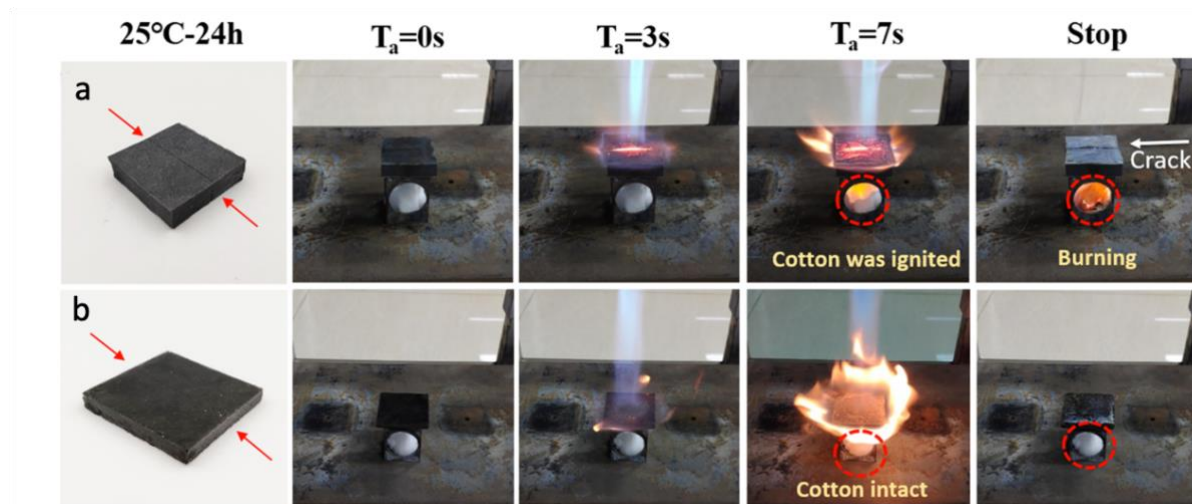


Figure I-36 : Test de résistance à la flamme de a) composites résistant à l'ablation sans fonction d'auto-cicatrisation b) composites avec des propriétés d'auto-cicatrisation¹⁸².

L'utilisation de capsules pour induire la cicatrisation présente certaines limites comme le nombre de cycles de cicatrisation qu'elles peuvent assurer, ou encore l'instabilité des capsules face aux UV. Les stratégies permettant la résistance à l'oxygène atomique présentent également une limitation de « cicatrisation » car elles sont basées sur l'incorporation de polymères à base de silicium, agissant comme un réservoir pour la formation de particules protectrices. Malgré leurs cicatrisations rapides, les ionomères présentent un inconvénient majeur pour les applications spatiales, qui est leur hygroscopicité de par leur caractère ionique. Enfin, les nouvelles approches basées sur l'utilisation de liaisons covalentes dynamiques présentent un fort potentiel dans le domaine spatial de par le mécanisme autonome de cicatrisation ou encore le nombre de cycles de cicatrisation plus important qu'offre l'approche extrinsèque. D'autres expériences telles que la résistance à l'environnement spatial radiatif des fonctions chimiques réversibles, ou leurs dégradations thermiques manquent à ce stade, et nécessitent d'être étudiée.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés aux PDMS de par les propriétés avantageuses qu'ils offrent, leur présence importante dans le domaine du spatial et leur

Chapitre I

disponibilité commerciale. Avec l'objectif d'implémenter des systèmes intrinsèques pour l'obtention de matériaux auto-cicatrisants, nous avons élaboré un double réseau permanent/réversible issu de réactions d'hydrosilylation et de DA. Dans un premier temps, l'idée est de démontrer que l'auto-cicatrisation intrinsèque est possible dans des conditions extrêmes de l'environnement spatial. La réaction de DA est idéale de par la réversibilité thermique, qui peut être induite dans la même journée sur une orbite géostationnaire, avec un cycle « jour » et un cycle « nuit ». Dans ce premier chapitre expérimental, la synthèse et la caractérisation de ce double réseau menant à un PDMS auto-cicatrisant seront décrits, ainsi que l'étude de son vieillissement après irradiation aux protons, simulant une partie de l'environnement GEO. Dans le second chapitre expérimental, un réseau supramoléculaire sera élaboré basé sur des molécules portant des urées et imines bifonctionnelles permettant l'obtention de matériaux transparents et auto-cicatrisants à température ambiante. Enfin, le dernier chapitre expérimental portera sur un double réseau, supramoléculaire et covalent dynamique s'appuyant sur des urées et des imines trifonctionnelles.

6. Références

- (1) Gorove, S. The Geostationary Orbit: Issues of Law and Policy. *Am. j. int. law* **1979**, *73* (3), 444–461. <https://doi.org/10.2307/2201144>.
- (2) Höyhty, M.; Boumard, S.; Yastrebova, A.; Järvensivu, P.; Kiviranta, M.; Anttonen, A. Sustainable Satellite Communications in the 6G Era: A European View for Multi-Layer Systems and Space Safety. **2022**. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2201.02408>.
- (3) Vatalaro, F.; Corazza, G. E.; Caini, C.; Ferrarelli, C. Analysis of LEO, MEO, and GEO Global Mobile Satellite Systems in the Presence of Interference and Fading. *IEEE J. Select. Areas Commun.* **1995**, *13* (2), 291–300. <https://doi.org/10.1109/49.345873>.
- (4) Perek, L. The Scientific and Technical Aspects of the Geostationary Orbit. *Acta Astronautica* **1988**, *17* (6), 589–598. [https://doi.org/10.1016/0094-5765\(88\)90202-0](https://doi.org/10.1016/0094-5765(88)90202-0).
- (5) Kutz, M. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 3e ed.; William Andrew: Oxford, 2018.
- (6) Sharma, A. K.; Sridhara, N. Degradation of Thermal Control Materials under a Simulated Radiative Space Environment. *Advances in Space Research* **2012**, *50* (10), 1411–1424. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2012.07.010>.
- (7) Degtjarev, V. I.; Popov, G. V.; Johnstone, A. D. Solar Wind Control of Spacecraft Charging Conditions in Geostationary Orbit during Magnetic Storms. *Advances in Space Research* **2000**, *26* (1), 37–40. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)01024-8](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)01024-8).
- (8) Wu, J.-G.; Eliasson, L.; Lundstedt, H.; Hilgers, A.; Andersson, L.; Norberg, O. Space Environment Effects on Geostationary Spacecraft: Analysis and Prediction. *Advances in Space Research* **2000**, *26* (1), 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0273-1177\(99\)01023-6](https://doi.org/10.1016/S0273-1177(99)01023-6).

- (9) Crabb, R. L. Solar Cell Radiation Damage. *Radiation Physics and Chemistry* **1994**, *43* (1–2), 93–103. [https://doi.org/10.1016/0969-806X\(94\)90204-6](https://doi.org/10.1016/0969-806X(94)90204-6).
- (10) Brooks, H. Radiation Effects in Materials. *Journal of Applied Physics* **1959**, *30* (8), 1118–1124. <https://doi.org/10.1063/1.1735280>.
- (11) Levchenko, I.; Bazaka, K.; Belmonte, T.; Keidar, M.; Xu, S. Advanced Materials for Next-Generation Spacecraft. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (50), 1802201. <https://doi.org/10.1002/adma.201802201>.
- (12) Ghidini, T. Materials for Space Exploration and Settlement. *Nature Mater* **2018**, *17* (10), 846–850. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0184-4>.
- (13) H. Shimamura et al., « Joint Evaluation of Space Materials by CNES and JAXA », JAXA-CNES, France, Proceedings ISMSE-11, 2009.
- (14) E21 Committee. *Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment*; ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0595-07>.
- (15) Sicard, A.; Boscher, D.; Bourdarie, S.; Lazaro, D.; Standarovski, D.; Ecoffet, R. GREEN: The New Global Radiation Earth ENvironment Model (Beta Version). *Ann. Geophys.* **2018**, *36* (4), 953–967. <https://doi.org/10.5194/angeo-36-953-2018>.
- (16) Hathaway, D. H. The Solar Cycle. *Living Rev. Sol. Phys.* **2015**, *12* (1), 4. <https://doi.org/10.1007/lrsp-2015-4>.
- (17) Seon, J.; Chae, K.-S.; Na, G. W.; Seo, H.-K.; Shin, Y.-C.; Woo, J.; Lee, C.-H.; Seol, W.-H.; Lee, C.-A.; Pak, S.; Lee, H.; Shin, S.-H.; Larson, D. E.; Hatch, K.; Parks, G. K.; Sample, J.; McCarthy, M.; Tindall, C.; Jeon, Y.-J.; Choi, J.-K.; Park, J.-Y. Particle Detector (PD) Experiment of the Korea Space Environment Monitor (KSEM) Aboard Geostationary Satellite GK2A. *Space Sci Rev* **2020**, *216* (1), 13. <https://doi.org/10.1007/s11214-020-0636-4>.
- (18) Malitson, H. H. The Solar Electromagnetic Radiation Environment. *Solar Energy* **1968**, *12* (2), 197–203. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(68\)90005-4](https://doi.org/10.1016/0038-092X(68)90005-4).
- (19) E21 Committee. *Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables*; ASTM International. <https://doi.org/10.1520/E0490-22>.
- (20) Stephens, G. L.; O'Brien, D.; Webster, P. J.; Pilewski, P.; Kato, S.; Li, J. The Albedo of Earth: The Albedo of Earth. *Rev. Geophys.* **2015**, *53* (1), 141–163. <https://doi.org/10.1002/2014RG000449>.
- (21) Pierrehumbert, R. T.; Hafemeister, D.; Kammen, D.; Levi, B. G.; Schwartz, P. *Infrared Radiation and Planetary Temperature*; Berkeley, California (USA), 2011; pp 232–244. <https://doi.org/10.1063/1.3653855>.
- (22) Wise, P. C. Spacecraft Thermal Control Technology: Design Challenges into the 1990's. *Acta Astronautica* **1986**, *14*, 489–502. [https://doi.org/10.1016/0094-5765\(86\)90148-7](https://doi.org/10.1016/0094-5765(86)90148-7).
- (23) ESA-ESTEC, « Measurements of Thermo-Optical Properties of Thermal Control Materials », European Cooperation for Space Standardization, The Netherlands, ECSS-QST-70-09C, 2008.
- (24) Ieda, M. Carroer Injection, Space Charge and Electrical Breakdown in Insulating Polymers. *IEEE Trans. Elect. Insul.* **1987**, *EI-22* (3), 261–267. <https://doi.org/10.1109/TEI.1987.298988>.
- (25) Fusaro, R. L. Evaluation of Several Polymer Materials for Use as Solid Lubricants in Space. *Tribology Transactions* **1988**, *31* (2), 174–181. <https://doi.org/10.1080/10402008808981813>.

Chapitre I

- (26) Lee, L.-H. Adhesives, Sealants, and Coatings for Space and Harsh Environments. In *Adhesives, Sealants, and Coatings for Space and Harsh Environments*; Lee, L.-H., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1988; pp 5–29. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1047-1_2.
- (27) Fusaro, R. L. Self-Lubricating Polymer Composites and Polymer Transfer Film Lubrication for Space Applications. *Tribology International* **1990**, *23* (2), 105–122. [https://doi.org/10.1016/0301-679X\(90\)90043-O](https://doi.org/10.1016/0301-679X(90)90043-O).
- (28) Bhat, S.; Askew, M. J.; Njus, G.; Smith, D. J. Alkyl Cyanoacrylates as Space Filling Bone Adhesives. *J. App. Biomater.* **1992**, *3* (3), 207–210. <https://doi.org/10.1002/jab.770030307>.
- (29) Chandrasekhar, P. Variable Emittance Materials Based on Conducting Polymers for Spacecraft Thermal Control. In *AIP Conference Proceedings*; AIP: Albuquerque, New Mexico (USA), 2003; Vol. 654, pp 157–161. <https://doi.org/10.1063/1.1541290>.
- (30) Marco, J.; Remaury, S. Evaluation of Thermal Control Coatings Degradation in Simulated Geo-Space Environment. *High Performance Polymers* **2004**, *16* (2), 177–196. <https://doi.org/10.1177/09540083040444102>.
- (31) William R. Jones, Jr., M. J. J. Lubrication for Space Applications. *NASA/CR—2005-213424*. 2005.
- (32) Hatakenaka, R.; Takeshi, M.; Sugita, H.; Saitoh, M.; Hirai, T. Thermal Performance and Practical Utility of a MLI Blanket Using Plastic Pins for Space Use. In *43rd International Conference on Environmental Systems*; American Institute of Aeronautics and Astronautics: Vail, CO, 2013. <https://doi.org/10.2514/6.2013-3503>.
- (33) Willis, P. B.; Hsieh, C.-H. Space Applications of Polymeric Materials. *Kobunshi* **2000**, *49* (2), 52–56. <https://doi.org/10.1295/kobunshi.49.52>.
- (34) Raj M, K.; Chakraborty, S. PDMS Microfluidics: A Mini Review. *J Appl Polym Sci* **2020**, *137* (27), 48958. <https://doi.org/10.1002/app.48958>.
- (35) Friend, J.; Yeo, L. Fabrication of Microfluidic Devices Using Polydimethylsiloxane. *Biomicrofluidics* **2010**, *4* (2), 026502. <https://doi.org/10.1063/1.3259624>.
- (36) Hassanpour-Tamrin, S.; Sanati-Nezhad, A.; Sen, A. A Simple and Low-Cost Approach for Irreversible Bonding of Polymethylmethacrylate and Polydimethylsiloxane at Room Temperature for High-Pressure Hybrid Microfluidics. *Sci Rep* **2021**, *11* (1), 4821. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83011-8>.
- (37) Fujii, T. PDMS-Based Microfluidic Devices for Biomedical Applications. *Microelectronic Engineering* **2002**, *61–62*, 907–914. [https://doi.org/10.1016/S0167-9317\(02\)00494-X](https://doi.org/10.1016/S0167-9317(02)00494-X).
- (38) Mata, A.; Fleischman, A. J.; Roy, S. Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems. *Biomedical Microdevices* **2005**, *7* (4), 281–293. <https://doi.org/10.1007/s10544-005-6070-2>.
- (39) Stanton, M. M.; Ducker, R. E.; MacDonald, J. C.; Lambert, C. R.; Grant McGimpsey, W. Super-Hydrophobic, Highly Adhesive, Polydimethylsiloxane (PDMS) Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *367* (1), 502–508. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.053>.
- (40) Planes, M.; Le Coz, C.; Soum, A.; Carlotti, S.; Rejsek-Riba, V.; Lewandowski, S.; Remaury, S.; Solé, S. Polydimethylsiloxane/Additive Systems for Thermal and Ultraviolet Stability in Geostationary Environment. *Journal of Spacecraft and Rockets* **2016**, *53* (6), 1128–1133. <https://doi.org/10.2514/1.A33484>.
- (41) Lee, B. K.; Ryu, J. H.; Baek, I.-B.; Kim, Y.; Jang, W. I.; Kim, S.-H.; Yoon, Y. S.; Kim, S. H.; Hong, S.-G.; Byun, S.; Yu, H. Y. Silicone-Based Adhesives with Highly Tunable Adhesion

- Force for Skin-Contact Applications. *Adv. Healthcare Mater.* **2017**, *6* (22), 1700621. <https://doi.org/10.1002/adhm.201700621>.
- (42) Planes, M.; Brand, J.; Lewandowski, S.; Remaury, S.; Solé, S.; Le Coz, C.; Carlotti, S.; Sèbe, G. Improvement of the Thermal and Optical Performances of Protective Polydimethylsiloxane Space Coatings with Cellulose Nanocrystal Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (41), 28030–28039. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09043>.
- (43) Zhang, Y.; Zheng, J.; Fang, C.; Li, Z.; Zhao, X.; Li, Y.; Ruan, X.; Dai, Y. Enhancement of Silicon-Wafer Solar Cell Efficiency with Low-Cost Wrinkle Antireflection Coating of Polydimethylsiloxane. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *181*, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.10.004>.
- (44) Lansade, D.; Lewandowski, S.; Remaury, S.; Sierra, G.; Solé, S.; Perraud, S.; Carlotti, S. Enhanced Resistance to Proton Irradiation of Poly(Dimethylsiloxane) Resins through Surface Embedding of Silica Photonic Crystals. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *176*, 109163. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109163>.
- (45) E.M. Silverman, NASA Contractor Report 4661 Part 1, August 1995.
- (46) W.M. EDWARDS I. M. ROBINSON, U.S. Pat. 2,710,853, E. I. Du Pont & Co. (1955).
- (47) W. M. EDWARDS and I. M. ROBINSON, U.S. Pat. 2,867,609, E. I. Du Pont & Co. (1959).
- (48) Sroog, C. E. Polyimides. *Progress in Polymer Science* **1991**, *16* (4), 561–694. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(91\)90010-l](https://doi.org/10.1016/0079-6700(91)90010-l).
- (49) R. Yokota, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 1999, *12*, 209.
- (50) *High Performance Polymers - Polyimides Based - From Chemistry to Applications*; Abadie, M., Ed.; InTech, 2012. <https://doi.org/10.5772/2834>.
- (51) Liaw, D.-J.; Wang, K.-L.; Huang, Y.-C.; Lee, K.-R.; Lai, J.-Y.; Ha, C.-S. Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties and Applications. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37* (7), 907–974. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005>.
- (52) Iredale, R. J.; Ward, C.; Hamerton, I. Modern Advances in Bismaleimide Resin Technology: A 21st Century Perspective on the Chemistry of Addition Polyimides. *Progress in Polymer Science* **2017**, *69*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.12.002>.
- (53) Griseri, V. Polyimide Used in Space Applications. In *Polyimide for Electronic and Electrical Engineering Applications*; Diahm, S., Ed.; IntechOpen, 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.93254>.
- (54) Buczala, D. M.; Brunsvold, A. L.; Minton, T. K. Erosion of Kapton H[®] by Hyperthermal Atomic Oxygen. *Journal of Spacecraft and Rockets* **2006**, *43* (2), 421–425. <https://doi.org/10.2514/1.16402>.
- (55) Backus, J. A.; Manno, M. V. Atomic Oxygen Erosion Yield Prediction for Spacecraft Polymers in Low Earth Orbit. **2009**.
- (56) Gouzman, I.; Grossman, E.; Verker, R.; Atar, N.; Bolker, A.; Eliaz, N. Advances in Polyimide-Based Materials for Space Applications. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (18), 1807738. <https://doi.org/10.1002/adma.201807738>.
- (57) Samareh, J. A.; Siochi, E. J. Systems Analysis of Carbon Nanotubes: Opportunities and Challenges for Space Applications. *Nanotechnology* **2017**, *28* (37), 372001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa7c5a>.
- (58) Grossman, E.; Gouzman, I. Space Environment Effects on Polymers in Low Earth Orbit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, *208*, 48–57. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)00640-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)00640-2).

Chapitre I

- (59) Forsythe, J. S.; Hill, D. J. T. The Radiation Chemistry of Fluoropolymers. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25* (1), 101–136. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00008-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00008-3).
- (60) Banks, B. A. (1997). *The Use of Fluoropolymers in Space Applications (Vol. 103, p. 111)*. John Wiley & Sons, New York.
- (61) Fabrizio, Q.; Loredana, S.; Anna, S. E. Shape Memory Epoxy Foams for Space Applications. *Materials Letters* **2012**, *69*, 20–23. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.050>.
- (62) He, Y.; Suliga, A.; Brinkmeyer, A.; Schenk, M.; Hamerton, I. Atomic Oxygen Degradation Mechanisms of Epoxy Composites for Space Applications. *Polymer Degradation and Stability* **2019**, *166*, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.05.026>.
- (63) Margoy, D.; Gouzman, I.; Grossman, E.; Bolker, A.; Eliaz, N.; Verker, R. Epoxy-Based Shape Memory Composite for Space Applications. *Acta Astronautica* **2021**, *178*, 908–919. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2020.08.026>.
- (64) Dinu, R.; Lafont, U.; Damiano, O.; Mija, A. Development of Sustainable High Performance Epoxy Thermosets for Aerospace and Space Applications. *Polymers* **2022**, *14* (24), 5473. <https://doi.org/10.3390/polym14245473>.
- (65) Dinu, R.; Lafont, U.; Damiano, O.; Mija, A. High Glass Transition Materials from Sustainable Epoxy Resins with Potential Applications in the Aerospace and Space Sectors. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4* (5), 3636–3646. <https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00183>.
- (66) Jud, K.; Kausch, H. H.; Williams, J. G. Fracture Mechanics Studies of Crack Healing and Welding of Polymers. *J Mater Sci* **1981**, *16* (1), 204–210. <https://doi.org/10.1007/BF00552073>.
- (67) Wool, R. P.; O'Connor, K. M. A Theory Crack Healing in Polymers. *Journal of Applied Physics* **1981**, *52* (10), 5953–5963. <https://doi.org/10.1063/1.328526>.
- (68) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature* **2001**, *409* (6822), 794–797. <https://doi.org/10.1038/35057232>.
- (69) Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Adv Funct Materials* **2007**, *17* (14), 2399–2404. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700086>.
- (70) Zhu, D. Y.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Self-Healing Polymeric Materials Based on Microencapsulated Healing Agents: From Design to Preparation. *Progress in Polymer Science* **2015**, *49–50*, 175–220. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002>.
- (71) An, S.; Lee, M. W.; Yarin, A. L.; Yoon, S. S. A Review on Corrosion-Protective Extrinsic Self-Healing: Comparison of Microcapsule-Based Systems and Those Based on Core-Shell Vascular Networks. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *344*, 206–220. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.040>.
- (72) Lee, M. W.; An, S.; Yoon, S. S.; Yarin, A. L. Advances in Self-Healing Materials Based on Vascular Networks with Mechanical Self-Repair Characteristics. *Advances in Colloid and Interface Science* **2018**, *252*, 21–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.12.010>.
- (73) Nik Md Noordin Kahar, N. N. F.; Osman, A. F.; Alosime, E.; Arsat, N.; Mohammad Azman, N. A.; Syamsir, A.; Itam, Z.; Abdul Hamid, Z. A. The Versatility of Polymeric Materials as Self-Healing Agents for Various Types of Applications: A Review. *Polymers* **2021**, *13* (8), 1194. <https://doi.org/10.3390/polym13081194>.

- (74) Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. Torsion Fatigue Response of Self-Healing Poly(Dimethylsiloxane) Elastomers. *Polymer* **2008**, *49* (13–14), 3136–3145. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.041>.
- (75) Yin, Z.; Guo, J.; Qiao, J.; Chen, X. Improved Self-Healing Properties and Crack Growth Resistance of Polydimethylsiloxane Elastomers with Dual-Capsule Room-Temperature Healing Systems. *Colloid Polym Sci* **2020**, *298* (1), 67–77. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04587-2>.
- (76) Beiermann, B. A.; Keller, M. W.; Sottos, N. R. Self-Healing Flexible Laminates for Resealing of Puncture Damage. *Smart Mater. Struct.* **2009**, *18* (8), 085001. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/8/085001>.
- (77) Allahdini, A.; Jafari, R.; Momen, G. Development of a Dual Capsule Self-healing Silicone Composite Using Silicone Chemistry and Poly(Melamine-urea-formaldehyde) Shells. *J Appl Polym Sci* **2022**, *139* (8), 51670. <https://doi.org/10.1002/app.51670>.
- (78) Lee, M. W.; An, S.; Lee, C.; Liou, M.; Yarin, A. L.; Yoon, S. S. Self-Healing Transparent Core–Shell Nanofiber Coatings for Anti-Corrosive Protection. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (19), 7045. <https://doi.org/10.1039/c4ta00623b>.
- (79) Lee, M. W.; An, S.; Jo, H. S.; Yoon, S. S.; Yarin, A. L. Self-Healing Nanofiber-Reinforced Polymer Composites. 1. Tensile Testing and Recovery of Mechanical Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (35), 19546–19554. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05998>.
- (80) Lee, M. W.; Sett, S.; An, S.; Yoon, S. S.; Yarin, A. L. Self-Healing Nanotextured Vascular-like Materials: Mode I Crack Propagation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (32), 27223–27231. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b06864>.
- (81) Lee, M. W.; An, S.; Kim, Y.-I.; Yoon, S. S.; Yarin, A. L. Self-Healing Three-Dimensional Bulk Materials Based on Core-Shell Nanofibers. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *334*, 1093–1100. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.034>.
- (82) An, S.; Liou, M.; Song, K. Y.; Jo, H. S.; Lee, M. W.; Al-Deyab, S. S.; Yarin, A. L.; Yoon, S. S. Highly Flexible Transparent Self-Healing Composite Based on Electrospun Core–Shell Nanofibers Produced by Coaxial Electrospinning for Anti-Corrosion and Electrical Insulation. *Nanoscale* **2015**, *7* (42), 17778–17785. <https://doi.org/10.1039/C5NR04551G>.
- (83) Bleay, S. M.; Loader, C. B.; Hawyes, V. J.; Humberstone, L.; Curtis, P. T. A Smart Repair System for Polymer Matrix Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2001**, *32* (12), 1767–1776. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00020-3).
- (84) Yerro, O.; Radojevic, V.; Radovic, I.; Petrovic, M.; Uskokovic, P. S.; Stojanovic, D. B.; Aleksic, R. Thermoplastic Acrylic Resin with Self-Healing Properties. *Polym Eng Sci* **2016**, *56* (3), 251–257. <https://doi.org/10.1002/pen.24244>.
- (85) Trask, R. S.; Bond, I. P. Biomimetic Self-Healing of Advanced Composite Structures Using Hollow Glass Fibres. *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15* (3), 704–710. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/3/005>.
- (86) Dry, C. PASSIVE TUNEABLE FIBERS AND MATRICES. *Int. J. Mod. Phys. B* **1992**, *06* (15n16), 2763–2771. <https://doi.org/10.1142/S0217979292001419>.
- (87) Dry, C. M.; Sottos, N. R. Passive Smart Self-Repair in Polymer Matrix Composite Materials; Varadan, V. K., Ed.; Albuquerque, NM, 1993; pp 438–444. <https://doi.org/10.1117/12.148501>.

Chapitre I

- (88) Toohey, K. S.; Sottos, N. R.; Lewis, J. A.; Moore, J. S.; White, S. R. Self-Healing Materials with Microvascular Networks. *Nature Mater* **2007**, *6* (8), 581–585. <https://doi.org/10.1038/nmat1934>.
- (89) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A Thermally Re-Mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **2002**, *295* (5560), 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- (90) Engle, L. P.; Wagener, K. B. A Review of Thermally Controlled Covalent Bond Formation in Polymer Chemistry. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **1993**, *33* (3), 239–257. <https://doi.org/10.1080/15321799308021436>.
- (91) Sun, H.; Kabb, C. P.; Dai, Y.; Hill, M. R.; Ghiviriga, I.; Bapat, A. P.; Sumerlin, B. S. Macromolecular Metamorphosis via Stimulus-Induced Transformations of Polymer Architecture. *Nature Chem* **2017**, *9* (8), 817–823. <https://doi.org/10.1038/nchem.2730>.
- (92) Rossow, T.; Seiffert, S. Supramolecular Polymer Networks: Preparation, Properties, and Potential. In *Supramolecular Polymer Networks and Gels*; Seiffert, S., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer International Publishing: Cham, 2015; Vol. 268, pp 1–46. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15404-6_1.
- (93) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly. *Nature* **2008**, *451* (7181), 977–980. <https://doi.org/10.1038/nature06669>.
- (94) van Gemert, G. M. L.; Peeters, J. W.; Söntjens, S. H. M.; Janssen, H. M.; Bosman, A. W. Self-Healing Supramolecular Polymers In Action. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213* (2), 234–242. <https://doi.org/10.1002/macp.201100559>.
- (95) Faghijnejad, A.; Feldman, K. E.; Yu, J.; Tirrell, M. V.; Israelachvili, J. N.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J.; Zeng, H. Adhesion and Surface Interactions of a Self-Healing Polymer with Multiple Hydrogen-Bonding Groups. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (16), 2322–2333. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303013>.
- (96) Song, Y.; Liu, Y.; Qi, T.; Li, G. L. Towards Dynamic but Supertough Healable Polymers through Biomimetic Hierarchical Hydrogen-Bonding Interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (42), 13838–13842. <https://doi.org/10.1002/anie.201807622>.
- (97) Ying, H.; Zhang, Y.; Cheng, J. Dynamic Urea Bond for the Design of Reversible and Self-Healing Polymers. *Nat Commun* **2014**, *5* (1), 3218. <https://doi.org/10.1038/ncomms4218>.
- (98) Zechel, S.; Geitner, R.; Abend, M.; Siegmann, M.; Enke, M.; Kuhl, N.; Klein, M.; Vitz, J.; Gräfe, S.; Dietzek, B.; Schmitt, M.; Popp, J.; Schubert, U. S.; Hager, M. D. Intrinsic Self-Healing Polymers with a High E-Modulus Based on Dynamic Reversible Urea Bonds. *NPG Asia Mater* **2017**, *9* (8), e420–e420. <https://doi.org/10.1038/am.2017.125>.
- (99) Simonin, L.; Falco, G.; Pensec, S.; Dalmas, F.; Chenal, J.-M.; Ganachaud, F.; Marcellan, A.; Chazeau, L.; Bouteiller, L. Macromolecular Additives to Turn a Thermoplastic Elastomer into a Self-Healing Material. *Macromolecules* **2021**, *54* (2), 888–895. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02352>.
- (100) Kim, Y. J.; Huh, P. H.; Kim, B. K. Synthesis of Self-Healing Polyurethane Urea-Based Supramolecular Materials. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53* (7), 468–474. <https://doi.org/10.1002/polb.23653>.
- (101) Yang, L.; Lin, Y.; Wang, L.; Zhang, A. The Synthesis and Characterization of Supramolecular Elastomers Based on Linear Carboxyl-Terminated Polydimethylsiloxane Oligomers. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (1), 153–160. <https://doi.org/10.1039/C3PY01005H>.

- (102) Cao, P.; Li, B.; Hong, T.; Townsend, J.; Qiang, Z.; Xing, K.; Vogiatzis, K. D.; Wang, Y.; Mays, J. W.; Sokolov, A. P.; Saito, T. Superstretchable, Self-Healing Polymeric Elastomers with Tunable Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (22), 1800741. <https://doi.org/10.1002/adfm.201800741>.
- (103) Oglioni, E.; Yu, L.; Javakhishvili, I.; Skov, A. L. A Thermo-Reversible Silicone Elastomer with Remotely Controlled Self-Healing. *RSC Adv.* **2018**, *8* (15), 8285–8291. <https://doi.org/10.1039/C7RA13686B>.
- (104) Fu, Y.; Xu, F.; Weng, D.; Li, X.; Li, Y.; Sun, J. Superhydrophobic Foams with Chemical- and Mechanical-Damage-Healing Abilities Enabled by Self-Healing Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (40), 37285–37294. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b11858>.
- (105) Chen, H.; Koh, J. J.; Liu, M.; Li, P.; Fan, X.; Liu, S.; Yeo, J. C. C.; Tan, Y.; Tee, B. C. K.; He, C. Super Tough and Self-Healable Poly(Dimethylsiloxane) Elastomer via Hydrogen Bonding Association and Its Applications as Triboelectric Nanogenerators. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (28), 31975–31983. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08213>.
- (106) Roy, N.; Buhler, E.; Lehn, J.-M. The Tris-Urea Motif and Its Incorporation into Polydimethylsiloxane-Based Supramolecular Materials Presenting Self-Healing Features. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (27), 8814–8820. <https://doi.org/10.1002/chem.201203518>.
- (107) Burattini, S.; Colquhoun, H. M.; Greenland, B. W.; Hayes, W. A Novel Self-Healing Supramolecular Polymer System. *Faraday Discuss.* **2009**, *143*, 251. <https://doi.org/10.1039/b900859d>.
- (108) Madsen, F. B.; Yu, L.; Skov, A. L. Self-Healing, High-Permittivity Silicone Dielectric Elastomer. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (11), 1196–1200. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00662>.
- (109) Li, C.; Zuo, J. Self-Healing Polymers Based on Coordination Bonds. *Adv. Mater.* **2019**, 1903762. <https://doi.org/10.1002/adma.201903762>.
- (110) Burnworth, M.; Tang, L.; Kumpfer, J. R.; Duncan, A. J.; Beyer, F. L.; Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C. Optically Healable Supramolecular Polymers. *Nature* **2011**, *472* (7343), 334–337. <https://doi.org/10.1038/nature09963>.
- (111) Li, C.-H.; Wang, C.; Keplinger, C.; Zuo, J.-L.; Jin, L.; Sun, Y.; Zheng, P.; Cao, Y.; Lissel, F.; Linder, C.; You, X.-Z.; Bao, Z. A Highly Stretchable Autonomous Self-Healing Elastomer. *Nature Chem* **2016**, *8* (6), 618–624. <https://doi.org/10.1038/nchem.2492>.
- (112) Rao, Y.-L.; Chortos, A.; Pfattner, R.; Lissel, F.; Chiu, Y.-C.; Feig, V.; Xu, J.; Kurosawa, T.; Gu, X.; Wang, C.; He, M.; Chung, J. W.; Bao, Z. Stretchable Self-Healing Polymeric Dielectrics Cross-Linked Through Metal–Ligand Coordination. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (18), 6020–6027. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02428>.
- (113) Liu, L.; Liang, S.; Huang, Y.; Hu, C.; Yang, J. A Stretchable Polysiloxane Elastomer with Self-Healing Capacity at Room Temperature and Solvatochromic Properties. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (89), 12088–12091. <https://doi.org/10.1039/C7CC06126A>.
- (114) Tan, H.; Lyu, Q.; Xie, Z.; Li, M.; Wang, K.; Wang, K.; Xiong, B.; Zhang, L.; Zhu, J. Metallosupramolecular Photonic Elastomers with Self-Healing Capability and Angle-Independent Color. *Adv. Mater.* **2018**, 1805496. <https://doi.org/10.1002/adma.201805496>.
- (115) 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.* **2015**, *51* (43), 8928–8930. <https://doi.org/10.1039/C5CC01956G>.

- (116) Jia, X.-Y.; Mei, J.-F.; Lai, J.-C.; Li, C.-H.; You, X.-Z. A Highly Stretchable Polymer That Can Be Thermally Healed at Mild Temperature. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (12), 952–956. <https://doi.org/10.1002/marc.201600142>.
- (117) Pearson, R. G. **Hard and Soft Acids and Bases**. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- (118) Lei, Y.; Huang, W.; Huang, Q.; Zhang, A. A Novel Polysiloxane Elastomer Based on Reversible Aluminum-Carboxylate Coordination. *New J. Chem.* **2019**, *43* (1), 261–268. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04761H>.
- (119) Lei, Y.; Huang, Q.; Shan, S.; Lin, Y.; Zhang, A. A Stretchable and Rapidly Self-Healable Polysiloxane Elastomer Based on Reversible Aluminum–Amino Coordination. *New J. Chem.* **2019**, *43* (44), 17441–17445. <https://doi.org/10.1039/C9NJ03909K>.
- (120) Wang, D.-P.; Lai, J.-C.; Lai, H.-Y.; Mo, S.-R.; Zeng, K.-Y.; Li, C.-H.; Zuo, J.-L. Distinct Mechanical and Self-Healing Properties in Two Polydimethylsiloxane Coordination Polymers with Fine-Tuned Bond Strength. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (6), 3232–3242. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03260>.
- (121) Dodge, L.; Chen, Y.; Brook, M. A. Silicone Boronates Reversibly Crosslink Using Lewis Acid- Lewis Base Amine Complexes. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (30), 9349–9356. <https://doi.org/10.1002/chem.201402877>.
- (122) Cao, J.; Han, D.; Lu, H.; Zhang, P.; Feng, S. A Readily Self-Healing and Recyclable Silicone Elastomer *via* Boron–Nitrogen Noncovalent Crosslinking. *New J. Chem.* **2018**, *42* (23), 18517–18520. <https://doi.org/10.1039/C8NJ04258F>.
- (123) Liu, Z.; Hong, P.; Huang, Z.; Zhang, T.; Xu, R.; Chen, L.; Xiang, H.; Liu, X. Self-Healing, Reprocessing and 3D Printing of Transparent and Hydrolysis-Resistant Silicone Elastomers. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *387*, 124142. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124142>.
- (124) Zhao, X.; Chen, X.; Yuk, H.; Lin, S.; Liu, X.; Parada, G. Soft Materials by Design: Unconventional Polymer Networks Give Extreme Properties. *Chem. Rev.* **2021**, *121* (8), 4309–4372. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01088>.
- (125) Diels, O.; Alder, K. Synthesen in der hydroaromatischen Reihe. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460* (1), 98–122. <https://doi.org/10.1002/jlac.19284600106>.
- (126) Bai, J.; Li, H.; Shi, Z.; Yin, J. An Eco-Friendly Scheme for the Cross-Linked Polybutadiene Elastomer *via* Thiol–Ene and Diels–Alder Click Chemistry. *Macromolecules* **2015**, *48* (11), 3539–3546. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00389>.
- (127) Kuang, X.; Liu, G.; Dong, X.; Wang, D. Enhancement of Mechanical and Self-Healing Performance in Multiwall Carbon Nanotube/Rubber Composites *via* Diels–Alder Bonding. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301* (5), 535–541. <https://doi.org/10.1002/mame.201500425>.
- (128) Utrera-Barrios, S.; Verdejo, R.; López-Manchado, M. A.; Hernández Santana, M. Evolution of Self-Healing Elastomers, from Extrinsic to Combined Intrinsic Mechanisms: A Review. *Mater. Horiz.* **2020**, *7* (11), 2882–2902. <https://doi.org/10.1039/D0MH00535E>.
- (129) Jia, Z.; Zhu, S.; Chen, Y.; Zhang, W.; Zhong, B.; Jia, D. Recyclable and Self-Healing Rubber Composites Based on Thermoreversible Dynamic Covalent Bonding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2020**, *129*, 105709. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105709>.

- (130) Berto, P.; Pointet, A.; Le Coz, C.; Grelier, S.; Peruch, F. Recyclable Telechelic Cross-Linked Polybutadiene Based on Reversible Diels–Alder Chemistry. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 651–659. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02220>.
- (131) Trovatti, E.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, A. Recycling Tires? Reversible Crosslinking of Poly(Butadiene). *Adv. Mater.* **2015**, *27* (13), 2242–2245. <https://doi.org/10.1002/adma.201405801>.
- (132) Dolci, E.; Michaud, G.; Simon, F.; Boutevin, B.; Fouquay, S.; Caillol, S. Remendable Thermosetting Polymers for Isocyanate-Free Adhesives: A Preliminary Study. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (45), 7851–7861. <https://doi.org/10.1039/C5PY01213A>.
- (133) Dolci, E.; Michaud, G.; Simon, F.; Fouquay, S.; Auvergne, R.; Caillol, S. Diels–Alder Thermoreversible Isocyanate-Free Polyurethanes. *Green Materials* **2016**, *4* (4), 160–170. <https://doi.org/10.1680/jgrma.16.00018>.
- (134) Behera, P. K.; Mondal, P.; Singha, N. K. Self-Healable and Ultrahydrophobic Polyurethane-POSS Hybrids by Diels–Alder “Click” Reaction: A New Class of Coating Material. *Macromolecules* **2018**, *51* (13), 4770–4781. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00583>.
- (135) Fang, Y.; Li, J.; Du, X.; Du, Z.; Cheng, X.; Wang, H. Thermal- and Mechanical-Responsive Polyurethane Elastomers with Self-Healing, Mechanical-Reinforced, and Thermal-Stable Capabilities. *Polymer* **2018**, *158*, 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.056>.
- (136) Fang, Y.; Du, X.; Yang, S.; Wang, H.; Cheng, X.; Du, Z. Sustainable and Tough Polyurethane Films with Self-Healability and Flame Retardance Enabled by Reversible Chemistry and Cyclotriphosphazene. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (30), 4142–4153. <https://doi.org/10.1039/C9PY00680J>.
- (137) Truong, T. T.; Thai, S. H.; Nguyen, H. T.; Phung, D. T. T.; Nguyen, L. T.; Pham, H. Q.; Nguyen, L.-T. Tailoring the Hard–Soft Interface with Dynamic Diels–Alder Linkages in Polyurethanes: Toward Superior Mechanical Properties and Healability at Mild Temperature. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (7), 2347–2357. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04624>.
- (138) Feng, L.; Bian, Y.; Chai, C.; Qiang, X. Effect of Heat-Treatment on Self-Healing and Processing Behavior of Thermally Reversible Polyurethanes. *J Polym Environ* **2020**, *28* (2), 647–656. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01633-6>.
- (139) Wang, T.; Yu, W.-C.; Zhou, C.-G.; Sun, W.-J.; Zhang, Y.-P.; Jia, L.-C.; Gao, J.-F.; Dai, K.; Yan, D.-X.; Li, Z.-M. Self-Healing and Flexible Carbon Nanotube/Polyurethane Composite for Efficient Electromagnetic Interference Shielding. *Composites Part B: Engineering* **2020**, *193*, 108015. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108015>.
- (140) Behera, P. K.; Raut, S. K.; Mondal, P.; Sarkar, S.; Singha, N. K. Self-Healable Polyurethane Elastomer Based on Dual Dynamic Covalent Chemistry Using Diels–Alder “Click” and Disulfide Metathesis Reactions. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (2), 847–856. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01179>.
- (141) Gou, Z.; Zuo, Y.; Feng, S. Thermally Self-Healing Silicone-Based Networks with Potential Application in Recycling Adhesives. *RSC Adv.* **2016**, *6* (77), 73140–73147. <https://doi.org/10.1039/C6RA14659G>.
- (142) Nasresfahani, A.; Zelisko, P. M. Synthesis of a Self-Healing Siloxane-Based Elastomer Cross-Linked via a Furan-Modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: Investigation of a Thermally Reversible Silicon-Based Cross-Link. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (19), 2942–2952. <https://doi.org/10.1039/C7PY00215G>.

Chapitre I

- (143) Wang, J.; Lv, C.; Li, Z.; Zheng, J. Facile Preparation of Polydimethylsiloxane Elastomer with Self-Healing Property and Remoldability Based on Diels-Alder Chemistry. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303* (6), 1800089. <https://doi.org/10.1002/mame.201800089>.
- (144) Li, L.; Qin, X.; Mei, H.; Liu, L.; Zheng, S. Reprocessed and Shape Memory Networks Involving Poly(Hydroxyl Ether Ester) and Polydimethylsiloxane through Diels-Alder Reaction. *European Polymer Journal* **2021**, *160*, 110811. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110811>.
- (145) Zhao, J.; Xu, R.; Luo, G.; Wu, J.; Xia, H. A Self-Healing, Re-Moldable and Biocompatible Crosslinked Polysiloxane Elastomer. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4* (5), 982–989. <https://doi.org/10.1039/C5TB02036K>.
- (146) Reutenauer, P.; Buhler, E.; Boul, P. J.; Candau, S. J.; Lehn, J.-M. Room Temperature Dynamic Polymers Based on Diels-Alder Chemistry. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15* (8), 1893–1900. <https://doi.org/10.1002/chem.200802145>.
- (147) Roy, N.; Lehn, J.-M. Dynamic Covalent Chemistry: A Facile Room-Temperature, Reversible, Diels-Alder Reaction between Anthracene Derivatives and N-Phenyltriazolinedione. *Chem. Asian J.* **2011**, *6* (9), 2419–2425. <https://doi.org/10.1002/asia.201100244>.
- (148) Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Ann. Chem. Pharm.* **1864**, *131* (1), 118–119. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641310113>.
- (149) Meyer, C. D.; Joiner, C. S.; Stoddart, J. F. Template-Directed Synthesis Employing Reversible Imine Bond Formation. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (11), 1705. <https://doi.org/10.1039/b513441m>.
- (150) Belowich, M. E.; Stoddart, J. F. Dynamic Imine Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (6), 2003. <https://doi.org/10.1039/c2cs15305j>.
- (151) Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Di Stefano, S. Fast Transimination in Organic Solvents in the Absence of Proton and Metal Catalysts. A Key to Imine Metathesis Catalyzed by Primary Amines under Mild Conditions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (5), 2253. <https://doi.org/10.1039/c3sc50277e>.
- (152) Ciaccia, M.; Di Stefano, S. Mechanisms of Imine Exchange Reactions in Organic Solvents. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13* (3), 646–654. <https://doi.org/10.1039/C4OB02110J>.
- (153) Chao, A.; Negulescu, I.; Zhang, D. Dynamic Covalent Polymer Networks Based on Degenerative Imine Bond Exchange: Tuning the Malleability and Self-Healing Properties by Solvent. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6277–6284. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01443>.
- (154) Zhang, Y.; Tao, L.; Li, S.; Wei, Y. Synthesis of Multiresponsive and Dynamic Chitosan-Based Hydrogels for Controlled Release of Bioactive Molecules. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (8), 2894–2901. <https://doi.org/10.1021/bm200423f>.
- (155) Wei, Z.; Yang, J. H.; Zhou, J.; Xu, F.; Zrínyi, M.; Dussault, P. H.; Osada, Y.; Chen, Y. M. Self-Healing Gels Based on Constitutional Dynamic Chemistry and Their Potential Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (23), 8114–8131. <https://doi.org/10.1039/C4CS00219A>.
- (156) Tseng, T.-C.; Tao, L.; Hsieh, F.-Y.; Wei, Y.; Chiu, I.-M.; Hsu, S. An Injectable, Self-Healing Hydrogel to Repair the Central Nervous System. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (23), 3518–3524. <https://doi.org/10.1002/adma.201500762>.

- (157) Wei, Z.; Yang, J. H.; Liu, Z. Q.; Xu, F.; Zhou, J. X.; Zrínyi, M.; Osada, Y.; Chen, Y. M. Novel Biocompatible Polysaccharide-Based Self-Healing Hydrogel. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (9), 1352–1359. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401502>.
- (158) Taylor, D. L.; in het Panhuis, M. Self-Healing Hydrogels. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (41), 9060–9093. <https://doi.org/10.1002/adma.201601613>.
- (159) Wang, P.; Yang, L.; Dai, B.; Yang, Z.; Guo, S.; Gao, G.; Xu, L.; Sun, M.; Yao, K.; Zhu, J. A Self-Healing Transparent Polydimethylsiloxane Elastomer Based on Imine Bonds. *European Polymer Journal* **2020**, *123*, 109382. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109382>.
- (160) Lei, X.; Huang, Y.; Liang, S.; Zhao, X.; Liu, L. Preparation of Highly Transparent, Room-Temperature Self-Healing and Recyclable Silicon Elastomers Based on Dynamic Imine Bond and Their Ion Responsive Properties. *Materials Letters* **2020**, *268*, 127598. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127598>.
- (161) Zhang, B.; Zhang, P.; Zhang, H.; Yan, C.; Zheng, Z.; Wu, B.; Yu, Y. A Transparent, Highly Stretchable, Autonomous Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38* (15), 1700110. <https://doi.org/10.1002/marc.201700110>.
- (162) Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. Self-Healing Materials Based on Disulfide Links. *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2536–2541. <https://doi.org/10.1021/ma2001492>.
- (163) Belenguer, A. M.; Friščić, T.; Day, G. M.; Sanders, J. K. M. Solid-State Dynamic Combinatorial Chemistry: Reversibility and Thermodynamic Product Selection in Covalent Mechanochemistry. *Chem. Sci.* **2011**, *2* (4), 696. <https://doi.org/10.1039/c0sc00533a>.
- (164) Rekondo, A.; Martin, R.; Ruiz de Luzuriaga, A.; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Catalyst-Free Room-Temperature Self-Healing Elastomers Based on Aromatic Disulfide Metathesis. *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (2), 237–240. <https://doi.org/10.1039/C3MH00061C>.
- (165) Zhao, L.; Yin, Y.; Jiang, B.; Guo, Z.; Qu, C.; Huang, Y. Fast Room-Temperature Self-Healing Siloxane Elastomer for Healable Stretchable Electronics. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *573*, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.125>.
- (166) Xiang, H. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. A Facile Method for Imparting Sunlight Driven Catalyst-Free Self-Healability and Recyclability to Commercial Silicone Elastomer. *Polymer* **2017**, *108*, 339–347. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.12.006>.
- (167) Bapat, A. P.; Sumerlin, B. S.; Sutti, A. Bulk Network Polymers with Dynamic B–O Bonds: Healable and Reprocessable Materials. *Mater. Horiz.* **2020**, *7* (3), 694–714. <https://doi.org/10.1039/C9MH01223K>.
- (168) Cash, J. J.; Kubo, T.; Bapat, A. P.; Sumerlin, B. S. Room-Temperature Self-Healing Polymers Based on Dynamic-Covalent Boronic Esters. *Macromolecules* **2015**, *48* (7), 2098–2106. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00210>.
- (169) Chen, Y.; Pu, X.; Liu, M.; Kuang, S.; Zhang, P.; Hua, Q.; Cong, Z.; Guo, W.; Hu, W.; Wang, Z. L. Shape-Adaptive, Self-Healable Triboelectric Nanogenerator with Enhanced Performances by Soft Solid–Solid Contact Electrification. *ACS Nano* **2019**, *13* (8), 8936–8945. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b02690>.
- (170) Ma, J.; Porath, L. E.; Haque, M. F.; Sett, S.; Rabbi, K. F.; Nam, S.; Miljkovic, N.; Evans, C. M. Ultra-Thin Self-Healing Vitrimer Coatings for Durable Hydrophobicity. *Nature Communications* **2021**, *12* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25508-4>.
- (171) Cash, J. J.; Kubo, T.; Dobbins, D. J.; Sumerlin, B. S. Maximizing the Symbiosis of Static and Dynamic Bonds in Self-Healing Boronic Ester Networks. *Polymer Chemistry* **2018**, *9* (15), 2011–2020. <https://doi.org/10.1039/C8PY00123E>.

- (172) Wu, X.; Li, J.; Li, G.; Ling, L.; Zhang, G.; Sun, R.; Wong, C.-P. Heat-Triggered Poly(Siloxane-Urethane)s Based on Disulfide Bonds for Self-Healing Application. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (31), 46532. <https://doi.org/10.1002/app.46532>.
- (173) Hammer, L.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds. *Polymers* **2021**, *13* (3), 396. <https://doi.org/10.3390/polym13030396>.
- (174) Yeh, C.-M.; Lin, C.-H.; Han, T.-Y.; Xiao, Y.-T.; Chen, Y.-A.; Chou, H.-H. Disulfide Bond and Diels–Alder Reaction Bond Hybrid Polymers with High Stretchability, Transparency, Recyclability, and Intrinsic Dual Healability for Skin-like Tactile Sensing. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (10), 6109–6116. <https://doi.org/10.1039/D0TA10135D>.
- (175) Kolomiets, E.; Lehn, J.-M. Double Dynamers: Molecular and Supramolecular Double Dynamic Polymers. *Chem. Commun.* **2005**, No. 12, 1519. <https://doi.org/10.1039/b418899c>.
- (176) Burattini, S.; Greenland, B. W.; Merino, D. H.; Weng, W.; Seppala, J.; Colquhoun, H. M.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Hamley, I. W.; Rowan, S. J. A Healable Supramolecular Polymer Blend Based on Aromatic π – π Stacking and Hydrogen-Bonding Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (34), 12051–12058. <https://doi.org/10.1021/ja104446r>.
- (177) 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* **2019**, *11* (7), 7387–7396. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20303>.
- (178) Sun, H.; Liu, X.; Liu, S.; Yu, B.; Ning, N.; Tian, M.; Zhang, L. Silicone Dielectric Elastomer with Improved Actuated Strain at Low Electric Field and High Self-Healing Efficiency by Constructing Supramolecular Network. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *384*, 123242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123242>.
- (179) Ye, G.; Song, Z.; Yu, T.; Tan, Q.; Zhang, Y.; Chen, T.; He, C.; Jin, L.; Liu, N. Dynamic Ag–N Bond Enhanced Stretchable Conductor for Transparent and Self-Healing Electronic Skin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (1), 1486–1494. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b17354>.
- (180) Zuo, Y.; Gou, Z.; Zhang, C.; Feng, S. Polysiloxane-Based Autonomic Self-Healing Elastomers Obtained through Dynamic Boronic Ester Bonds Prepared by Thiol-Ene “Click” Chemistry. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (13), 1052–1059. <https://doi.org/10.1002/marc.201600155>.
- (181) Lv, C.; Zhao, K.; Zheng, J. A Highly Stretchable Self-Healing Poly(Dimethylsiloxane) Elastomer with Reprocessability and Degradability. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (8), 1700686. <https://doi.org/10.1002/marc.201700686>.
- (182) Cai, Y.; Zou, H.; Zhou, S.; Chen, Y.; Liang, M. Room-Temperature Self-Healing Ablative Composites via Dynamic Covalent Bonds for High-Performance Applications. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (9), 3977–3987. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00638>.
- (183) Zhang, Y.; Yuan, L.; Liang, G.; Gu, A. Simultaneously Achieving Superior Foldability, Mechanical Strength and Toughness for Transparent Healable Polysiloxane Films through Building Hierarchical Crosslinked Networks and Dual Dynamic Bonds. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (46), 23425–23434. <https://doi.org/10.1039/C8TA07580H>.
- (184) Zhang, K.; Shi, X.; Chen, J.; Xiong, T.; Jiang, B.; Huang, Y. Self-Healing and Stretchable PDMS-Based Bifunctional Sensor Enabled by Synergistic Dynamic Interactions. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *412*, 128734. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128734>.

- (185) Guo, H.; Han, Y.; Zhao, W.; Yang, J.; Zhang, L. Universally Autonomous Self-Healing Elastomer with High Stretchability. *Nat Commun* **2020**, *11* (1), 2037. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15949-8>.
- (186) Li, J.; Niu, H.; Yu, Y.; Gao, Y.; Wu, Q.; Wang, F.; Sun, P. Supramolecular Polydimethylsiloxane Elastomer with Enhanced Mechanical Properties and Self-Healing Ability Engineered by Synergetic Dynamic Bonds. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3* (7), 3373–3382. <https://doi.org/10.1021/acscapm.1c00271>.
- (187) Yan, H.; Dai, S.; Chen, Y.; Ding, J.; Yuan, N. A High Stretchable and Self-Healing Silicone Rubber with Double Reversible Bonds. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (36), 10719–10725. <https://doi.org/10.1002/slct.201902244>.
- (188) Chen, G.; Sun, Z.; Wang, Y.; Zheng, J.; Wen, S.; Zhang, J.; Wang, L.; Hou, J.; Lin, C.; Yue, Z. Designed Preparation of Silicone Protective Materials with Controlled Self-Healing and Toughness Properties. *Progress in Organic Coatings* **2020**, *140*, 105483. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105483>.
- (189) Yang, Z.; Li, H.; Zhang, L.; Lai, X.; Zeng, X. Highly Stretchable, Transparent and Room-Temperature Self-Healable Polydimethylsiloxane Elastomer for Bending Sensor. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *570*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.107>.
- (190) Zhao, J.; Xu, R.; Luo, G.; Wu, J.; Xia, H. Self-Healing Poly(Siloxane-Urethane) Elastomers with Remoldability, Shape Memory and Biocompatibility. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (47), 7278–7286. <https://doi.org/10.1039/C6PY01499B>.
- (191) Tang, M.; Zheng, P.; Wang, K.; Qin, Y.; Jiang, Y.; Cheng, Y.; Li, Z.; Wu, L. Autonomous Self-Healing, Self-Adhesive, Highly Conductive Composites Based on a Silver-Filled Polyborosiloxane/Polydimethylsiloxane Double-Network Elastomer. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (48), 27278–27288. <https://doi.org/10.1039/C9TA09158K>.
- (192) Yu, H.; Feng, Y.; Gao, L.; Chen, C.; Zhang, Z.; Feng, W. Self-Healing High Strength and Thermal Conductivity of 3D Graphene/PDMS Composites by the Optimization of Multiple Molecular Interactions. *Macromolecules* **2020**, *53* (16), 7161–7170. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02544>.
- (193) Yi, B.; Liu, P.; Hou, C.; Cao, C.; Zhang, J.; Sun, H.; Yao, X. Dual-Cross-Linked Supramolecular Polysiloxanes for Mechanically Tunable, Damage-Healable and Oil-Repellent Polymeric Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (50), 47382–47389. <https://doi.org/10.1021/acscami.9b17199>.
- (194) Zhang, Y.; Yuan, L.; Liang, G.; Gu, A. Simultaneously Achieving Superior Foldability, Mechanical Strength and Toughness for Transparent Healable Polysiloxane Films through Building Hierarchical Crosslinked Networks and Dual Dynamic Bonds. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (46), 23425–23434. <https://doi.org/10.1039/C8TA07580H>.
- (195) Liu, C.; Wu, J.; Zhou, X.; Zhou, X.; Wu, Z.; Qu, J. Synthesis and Properties of Poly(Dimethylsiloxane)-Based Non-Isocyanate Polyurethanes Coatings with Good Anti-Smudge Properties. *Progress in Organic Coatings* **2022**, *163*, 106690. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106690>.
- (196) Mo, P.; Hu, Z.; Mo, Z.; Chen, X.; Yu, J.; Selim, M. S.; Sun, R.; Xu, J.; Zeng, X.; Hao, Z. Fast Self-Healing and Self-Cleaning Anticorrosion Coating Based on Dynamic Reversible Imine and Multiple Hydrogen Bonds. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4* (7), 4709–4718. <https://doi.org/10.1021/acscapm.2c00294>.
- (197) Cai, Y.-W.; Wang, G.-G.; Mei, Y.-C.; Zhao, D.-Q.; Peng, J.-J.; Sun, N.; Zhang, H.-Y.; Han, J.-C.; Yang, Y. Self-Healable, Super-Stretchable and Shape-Adaptive Triboelectric

- Nanogenerator Based on Double Cross-Linked PDMS for Electronic Skins. *Nano Energy* **2022**, *102*, 107683. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107683>.
- (198) Yan, H.; Dai, S.; Chen, Y.; Ding, J.; Yuan, N. A High Stretchable and Self-Healing Silicone Rubber with Double Reversible Bonds. *ChemistrySelect* **2019**, *4* (36), 10719–10725. <https://doi.org/10.1002/slct.201902244>.
- (199) Pignanelli, J.; Billet, B.; Straeten, M.; Prado, M.; Schlingman, K.; Ahamed, M. J.; Rondeau-Gagné, S. Imine and Metal-Ligand Dynamic Bonds in Soft Polymers for Autonomous Self-Healing Capacitive-Based Pressure Sensors. *Soft Matter* **2019**, *15* (38), 7654–7662. <https://doi.org/10.1039/C9SM01254K>.
- (200) Breuillac, A.; Kassalias, A.; Nicolaÿ, R. Polybutadiene Vitrimers Based on Dioxaborolane Chemistry and Dual Networks with Static and Dynamic Cross-Links. *Macromolecules* **2019**, *52* (18), 7102–7113. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01288>.
- (201) Guo, W.; Jia, Y.; Tian, K.; Xu, Z.; Jiao, J.; Li, R.; Wu, Y.; Cao, L.; Wang, H. UV-Triggered Self-Healing of a Single Robust SiO₂ Microcapsule Based on Cationic Polymerization for Potential Application in Aerospace Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (32), 21046–21054. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06091>.
- (202) Zhu, Y.; Cao, K.; Chen, M.; Wu, L. Synthesis of UV-Responsive Self-Healing Microcapsules and Their Potential Application in Aerospace Coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (36), 33314–33322. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10737>.
- (203) Li, P.; Guo, W.; Lu, Z.; Tian, J.; Li, X.; Wang, H. UV-Responsive Single-Microcapsule Self-Healing Material with Enhanced UV-Shielding SiO₂/ZnO Hybrid Shell for Potential Application in Space Coatings. *Progress in Organic Coatings* **2021**, *151*, 106046. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106046>.
- (204) Li, P.; Lu, Z.; Ma, K.; Zou, G.; Chang, L.; Guo, W.; Tian, K.; Li, X.; Wang, H. UV-Triggered Self-Healing SiO₂/PDA Hybrid Microcapsules with Both Enhanced UV-Shielding Ability and Improved Compatibility for Epoxy Resin Coating. *Progress in Organic Coatings* **2022**, *163*, 106636. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106636>.
- (205) Di, M.; He, S.; Li, R.; Yang, D. Resistance to Proton Radiation of Nano-TiO₂ Modified Silicone Rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2006**, *252* (2), 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.08.008>.
- (206) Banks, B. A. Comparison of Atomic Oxygen Erosion Yields of Materials at Various Energy and Impact Angles. **2006**.
- (207) Miyazaki, E.; Tagawa, M.; Yokota, K.; Yokota, R.; Kimoto, Y.; Ishizawa, J. Investigation into Tolerance of Polysiloxane-Block-Polyimide Film against Atomic Oxygen. *Acta Astronautica* **2010**, *66* (5–6), 922–928. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2009.09.002>.
- (208) Fischer, H. R.; Tempelaars, K.; Kerpershoek, A.; Dingemans, T.; Iqbal, M.; Lonkhuyzen, H. van; Iwanowsky, B.; Semprimoschnig, C. Development of Flexible LEO-Resistant PI Films for Space Applications Using a Self-Healing Mechanism by Surface-Directed Phase Separation of Block Copolymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (8), 2218–2225. <https://doi.org/10.1021/am100223v>.
- (209) Xu, M.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Li, Z.; Zhao, L.; Wang, Z.; Gao, W. Highly Homogeneous Polysiloxane Flexible Coating for Low Earth Orbital Spacecraft with Ultraefficient Atomic Oxygen Resistance and Self-Healing Behavior. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (12), 3253–3260. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00671>.

- (210) Li, Y.; Li, Z.; Li, D.; He, Y.; Cao, S.; Wang, H.; Gao, H.; Hu, H.; He, Y.; Wang, Y.; Zhu, J. Roll-to-Roll Fabrication of Large-Scale Polyorgansiloxane Thin Film with High Flexibility and Ultra-Efficient Atomic Oxygen Resistance. *Plasma Sci. Technol.* **2022**, *24* (6), 065505. <https://doi.org/10.1088/2058-6272/ac5f38>.
- (211) Brunsvold, A. L.; Minton, T. K.; Gouzman, I.; Grossman, E.; Gonzalez, R. An Investigation of the Resistance of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polyimide to Atomic-Oxygen Attack. *High Performance Polymers* **2004**, *16* (2), 303–318. <https://doi.org/10.1177/0954008304044121>.
- (212) Gonzalez, R. I.; Phillips, S. H.; Hoflund, G. B. In Situ Oxygen-Atom Erosion Study of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Siloxane Copolymer. *Journal of Spacecraft and Rockets* **2000**, *37* (4), 463–467. <https://doi.org/10.2514/2.3606>.
- (213) Minton, T. K.; Wright, M. E.; Tomczak, S. J.; Marquez, S. A.; Shen, L.; Brunsvold, A. L.; Cooper, R.; Zhang, J.; Vij, V.; Guenther, A. J.; Petteys, B. J. Atomic Oxygen Effects on POSS Polyimides in Low Earth Orbit. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (2), 492–502. <https://doi.org/10.1021/am201509n>.
- (214) Li, X.; Al-Ostaz, A.; Jaradat, M.; Rahmani, F.; Nouranian, S.; Rushing, G.; Manasrah, A.; Alkhateb, H.; Finckenor, M.; Lichtenhan, J. Substantially Enhanced Durability of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Polyimide Nanocomposites against Atomic Oxygen Erosion. *European Polymer Journal* **2017**, *92*, 233–249. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.004>.
- (215) Wang, X.; Li, Y.; Qian, Y.; Qi, H.; Li, J.; Sun, J. Mechanically Robust Atomic Oxygen-Resistant Coatings Capable of Autonomously Healing Damage in Low Earth Orbit Space Environment. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (36), 1803854. <https://doi.org/10.1002/adma.201803854>.
- (216) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601–1604. <https://doi.org/10.1126/science.278.5343.1601>.
- (217) Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Versteegen, R. M.; van der Rijt, J. A. J.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthron. *Adv. Mater.* **2000**, *12* (12), 874–878. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200006\)12:12<874::AID-ADMA874>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200006)12:12<874::AID-ADMA874>3.0.CO;2-C).
- (218) Bosman, A. W.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymers at Work. *Materials Today* **2004**, *7* (4), 34–39. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00187-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00187-7).
- (219) Lei, X. F.; Chen, Y.; Zhang, H. P.; Li, X. J.; Yao, P.; Zhang, Q. Y. Space Survivable Polyimides with Excellent Optical Transparency and Self-Healing Properties Derived from Hyperbranched Polysiloxane. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (20), 10207–10220. <https://doi.org/10.1021/am402957s>.
- (220) Li, Z.; Song, H.; He, M.; Liu, J.; Yang, S. Atomic Oxygen-Resistant and Transparent Polyimide Coatings from [3,5-Bis(3-Aminophenoxy)Phenyl]Diphenylphosphine Oxide and Aromatic Dianhydrides: Preparation and Characterization. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *75* (1–2), 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.03.007>.
- (221) Wu, B.; Zhang, Y.; Yang, D.; Yang, Y.; Yu, Q.; Che, L.; Liu, J. Self-Healing Anti-Atomic-Oxygen Phosphorus-Containing Polyimide Film via Molecular Level Incorporation of Nanocage Trisilanophenyl POSS: Preparation and Characterization. *Polymers* **2019**, *11* (6), 1013. <https://doi.org/10.3390/polym11061013>.

Chapitre I

- (222) Tant, M. R., Mauritz, K. A., & Wilkes, G. L. (Eds.). (2012). *Ionomers: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Springer Science & Business Media.
- (223) Summers, A.; Kao, E.; Gilmore, J.; Gunel, E.; Ngan, P. Comparison of Bond Strength between a Conventional Resin Adhesive and a Resin-Modified Glass Ionomer Adhesive: An in Vitro and in Vivo Study. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics* **2004**, *126* (2), 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.ajodo.2003.06.013>.
- (224) Chen, K.; Liu, R.; Zou, C.; Shao, Q.; Lan, Y.; Cai, X.; Zhai, L. Linear Polyurethane Ionomers as Solid–Solid Phase Change Materials for Thermal Energy Storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2014**, *130*, 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.07.036>.
- (225) Nicholson, J. W. Adhesion of Glass-Ionomer Cements to Teeth: A Review. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **2016**, *69*, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.03.012>.
- (226) Adhikari, S.; Pagels, M. K.; Jeon, J. Y.; Bae, C. Ionomers for Electrochemical Energy Conversion & Storage Technologies. *Polymer* **2020**, *211*, 123080. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123080>.
- (227) Kim, C.; Bui, J. C.; Luo, X.; Cooper, J. K.; Kusoglu, A.; Weber, A. Z.; Bell, A. T. Tailored Catalyst Microenvironments for CO₂ Electroreduction to Multicarbon Products on Copper Using Bilayer Ionomer Coatings. *Nat Energy* **2021**, *6* (11), 1026–1034. <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00920-8>.
- (228) Kalista, S. J.; Ward, T. C. Thermal Characteristics of the Self-Healing Response in Poly(Ethylene- Co -Methacrylic Acid) Copolymers. *J. R. Soc. Interface*. **2007**, *4* (13), 405–411. <https://doi.org/10.1098/rsif.2006.0169>.
- (229) Kalista, S. J.; Ward, T. C.; Oyetunji, Z. Self-Healing of Poly(Ethylene-Co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture. *Mechanics of Advanced Materials and Structures* **2007**, *14* (5), 391–397. <https://doi.org/10.1080/15376490701298819>.
- (230) Rhaman, Md. A.; Penco, M.; Spagnoli, G.; Grande, A. M.; Di Landro, L. Self-Healing Behavior of Blends Based on Ionomers with Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymer or Epoxidized Natural Rubber: Self-Healing Behavior of Blends Based on Ionomers with Ethylene/Vinyl *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296* (12), 1119–1127. <https://doi.org/10.1002/mame.201100056>.
- (231) Aïssa, B.; Tagziria, K.; Haddad, E.; Jamroz, W.; Loiseau, J.; Higgins, A.; Asgar-Khan, M.; Hoa, S. V.; Merle, P. G.; Therriault, D.; Rosei, F. The Self-Healing Capability of Carbon Fibre Composite Structures Subjected to Hypervelocity Impacts Simulating Orbital Space Debris. *ISRN Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1–16. <https://doi.org/10.5402/2012/351205>.
- (232) Grande, A. M.; Castelnovo, L.; Landro, L. D.; Giacomuzzo, C.; Francesconi, A.; Rahman, M. A. Rate-Dependent Self-Healing Behavior of an Ethylene- Co -Methacrylic Acid Ionomer under High-Energy Impact Conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (3), 1949–1958. <https://doi.org/10.1002/app.39384>.
- (233) Francesconi, A.; Giacomuzzo, C.; Grande, A. M.; Mudric, T.; Zaccariotto, M.; Etemadi, E.; Di Landro, L.; Galvanetto, U. Comparison of Self-Healing Ionomer to Aluminium-Alloy Bumpers for Protecting Spacecraft Equipment from Space Debris Impacts. *Advances in Space Research* **2013**, *51* (5), 930–940. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2012.10.013>.
- (234) Stewart, K. A.; DeLellis, D. P.; Lessard, J. J.; Rynk, J. F.; Sumerlin, B. S. Dynamic Ablative Networks: Shapeable Heat-Shielding Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *acsami.2c22924*. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c22924>.

- (235) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (16), 2451–2457. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404553>.
- (236) Lessard, J. J.; Scheutz, G. M.; Hughes, R. W.; Sumerlin, B. S. Polystyrene-Based Vitrimers: Inexpensive and Recyclable Thermosets. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (8), 3044–3048. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00523>.
- (237) Spiesschaert, Y.; Guerre, M.; De Baere, I.; Van Paepegem, W.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Dynamic Curing Agents for Amine-Hardened Epoxy Vitrimers with Short (Re)Processing Times. *Macromolecules* **2020**, *53* (7), 2485–2495. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02526>.
- (238) Guerre, M.; Taplan, C.; Nicolaÿ, R.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Fluorinated Vitriimer Elastomers with a Dual Temperature Response. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (41), 13272–13284. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b07094>.
- (239) Wang, S.; Li, L.; Liu, Q.; Urban, M. W. Self-Healable Acrylic-Based Covalently Adaptable Networks. *Macromolecules* **2022**, *55* (11), 4703–4709. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00739>.
- (240) Hajiali, F.; Tajbakhsh, S.; Marić, M. Thermally Reprocessable Bio-Based Polymethacrylate Vitrimers and Nanocomposites. *Polymer* **2021**, *212*, 123126. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123126>.
- (241) Zhao, B.; Hang, G.; Li, L.; Zheng, S. Nanocomposites of Polyethylene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: From Thermoplastics to Vitrimers through Silyl Ether Metathesis. *Materials Today Chemistry* **2022**, *24*, 100759. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100759>.

Chapitre II : Élaboration d'un double réseau permanent/réversible par combinaison de réactions d'hydrosilylation et de Diels-Alder pour l'obtention de poly(diméthylsiloxane) auto-cicatrisant en environnement spatial

1. Introduction

L'objectif de cette thèse est d'augmenter la stabilité de résines PDMS aux irradiations protons. Ces particules abondantes en environnement GEO sont celles qui endommagent le plus les résines silicones utilisées car elles pénètrent moins la matière que les électrons pour une même énergie, engendrant une dégradation plus conséquente en surface. Il est connu que l'interaction des protons avec les silicones entraînent leurs jaunissements et leurs fissurations^{1,2}. Ceci s'explique par la formation d'insaturations et par l'oxydation de la matrice. Ce vieillissement peut donc mettre en péril la mission du satellite. Afin d'augmenter la durée de vie de ces matériaux utilisés dans l'espace, des technologies basées sur l'ajout d'une couche de particules inorganiques en surface ont été développées^{3,4} notamment lors d'une thèse précédente⁵. La présence de cette couche permet de réduire la fissuration. Cependant, l'ajout de nanoparticules en surface peut induire une modification des propriétés optiques et mécaniques initiales du PDMS. Initié par les travaux de thèse de David Lansade, nous avons choisi d'approfondir l'approche de l'auto-cicatrisation des matériaux durant cette thèse. Il a été volontairement choisi de travailler sur une chimie intrinsèque contrairement à une approche extrinsèque pour plusieurs raisons : le nombre de cicatrisation potentiellement illimité, une stabilité accrue des matériaux sans risque de rupture de capsules, et pas de menace de désactivation/migration du catalyseur⁶⁻⁹. Afin de tester si ce concept est possible en environnement spatial, la chimie réversible de Diels-Alder (DA) a été choisie dans un premier temps¹⁰. La présence du cyclage thermique en environnement GEO sur un espace-temps de 24 heures peut être mis à profit et engendrer la réparation de ces systèmes. Toutefois, un inconvénient de cette chimie apparaît, à savoir la perte des propriétés mécaniques lors de la rupture du réseau DA. Afin de se prémunir du fluage alors induit, un

Chapitre II

réseau permanent basé sur des réactions d'hydrosilylation a également été ajouté au PDMS initial. Le concept de double réseau est en plein essor, permettant de combiner les propriétés de chaque réseau à son avantage¹¹.

Dans ce chapitre de thèse, nous nous sommes inspirés des travaux de Zhao *et al.* qui ont reporté un protocole facile de préparation de PDMS auto-cicatrisants en réticulant des PDMS terminés furane avec des PDMS portant des fonctions maléimide pendantes¹². A cela, nous avons ajouté des fonctions allyle permettant la réticulation permanente avec des fonctions hydrogénéosilane en présence d'un catalyseur de Karstedt. Cette combinaison des deux chimies a pour objectif l'obtention d'un double réseau de composition variable, nommé PDMS-DA_x-Allyl_y. Son étude est décrite tout au long de ce chapitre.

2. Synthèse et caractérisation des précurseurs poly(diméthylsiloxane)

2.1 Précurseurs commerciaux

2.1.1 Précurseurs des bases

Les polymères que nous avons nommés « base » sont des PDMS présentant différentes proportions de fonctions allyle et furane. Ces polymères sont synthétisés à partir d'un PDMS commercial, AMS-163 (Gelest), ayant une masse molaire d'environ 50 000 g.mol⁻¹ et contenant 6-7% mol de groupements aminopropyle pendants (Schéma II-1).

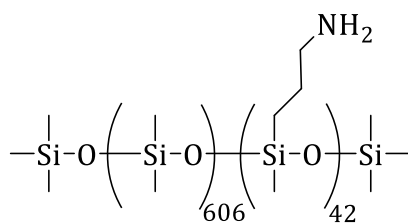


Schéma II-1 : AMS-163.

2.1.2 Durcisseur réversible

Le polymère appelé « durcisseur réversible » est un PDMS terminé maléimide. Il est synthétisé à partir d'un PDMS commercial à terminaison amine, le DMS-A12 (Gelest), avec une masse molaire d'environ 1 000 g.mol⁻¹ (Schéma II-2).

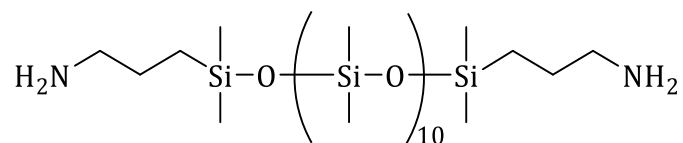


Schéma II-2 : DMS-A12.

2.1.3 Durcisseur permanent

Le durcisseur permanent est un PDMS à terminaison hydrogénosilane, le DMS-H11 (Gelest). C'est un polymère ayant une masse molaire comprise entre 1 000 et 1 100 g.mol⁻¹. Ce polymère est utilisé sans modification chimique (Schéma II-3).

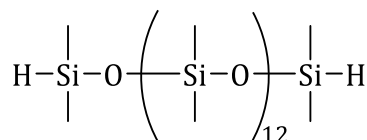


Schéma II-3 : DMS-H11.

2.2 Précurseurs synthétiques

2.2.1 Synthèse et caractérisations des bases

Comme décrit précédemment, les bases sont synthétisées à partir d'un PDMS possédant des fonctions aminopropyle pendantes, l'AMS-163. Selon le fournisseur, ce polymère contient 6 à 7% mol de ces fonctions. Durant la thèse précédente, il a été déterminé par dosage en RMN ¹H que ces polymères comportaient 8.6 10⁻⁴ mol.g⁻¹ de fonctions aminopropyle pendantes. Avec cette valeur, il est aisé de faire varier la composition des bases en ajustant la proportion de réactifs ajoutée.

La fonctionnalisation des bases se décrit en deux étapes : l'allylation (Protocole 1) et la furanation (Protocole 2) (Schéma II-4).

Chapitre II

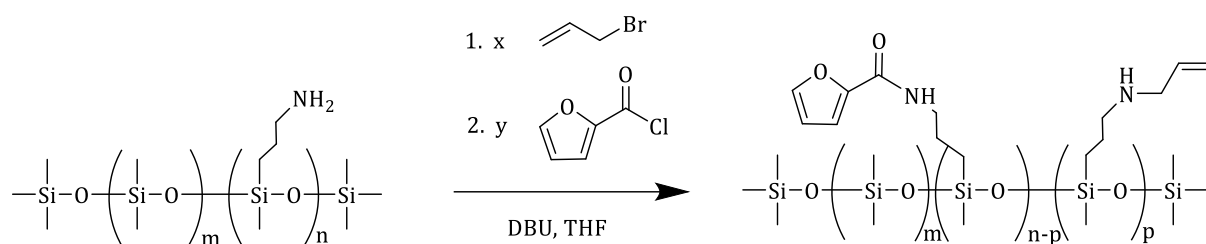


Schéma II-4 : Formation en deux étapes des bases PDMS-Furan_x-Allyl_y.

La première étape est une réaction entre l'amine primaire et un bromure d'allyle à chaud organo-catalysé par du 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU). Par une réaction de substitution nucléophile de type 2 (S_N2), un PDMS avec des fonctions allyle pendantes est obtenu (Schéma II-5). Des pourcentages théoriques allant de 0 à 75% de fonctions allyle ont été visés. Par spectroscopie RMN ¹H (Figure II-1), un blindage du pic *g* à *g'*, et du pic *e* à *e'* correspondant respectivement aux protons des groupements CH₂ de l'alcène et CH₂ en alpha de l'alcène est alors observé. Ce blindage montre la bonne incorporation des fonctions allyle au sein du PDMS. De plus, au niveau du groupement méthylène en alpha de l'amine, l'apparition du pic *d'* plus déblindé que *d* montre également le changement de l'environnement chimique autour de ce CH₂.

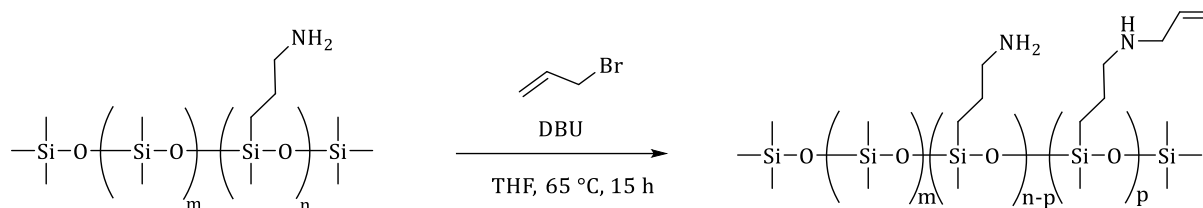
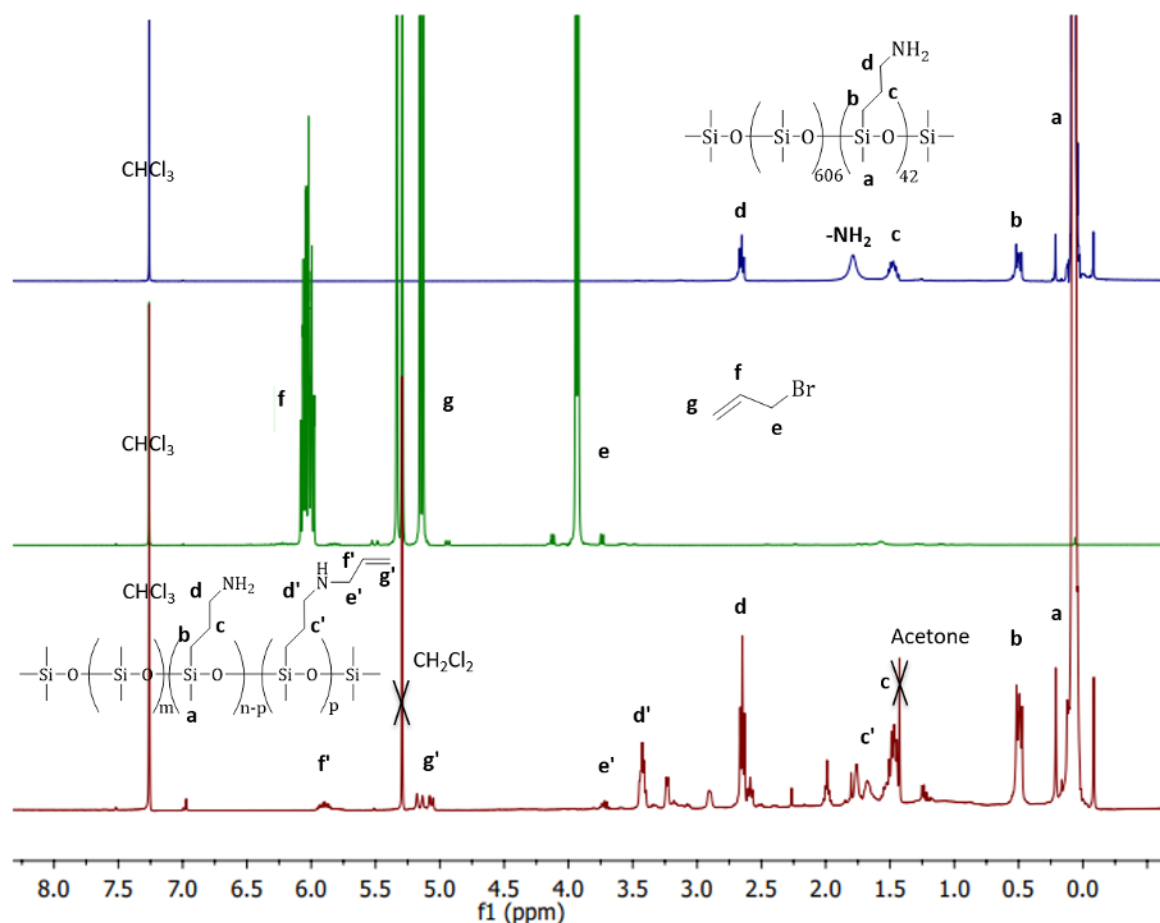


Schéma II-5 : Réaction d'allylation de l'AMS-163.

Figure II-1 : Spectre RMN ^1H des réactifs et produits de la réaction d'allylation de l'AMS-163.

La deuxième étape est une réaction d'addition élimination des fonctions amine restantes avec un chlorure de furoyle, générant comme sous-produit de l'acide chlorhydrique (Schéma II-6). La proportion de ces fonctions réellement ajoutée a été déterminée par RMN ^1H et se rapproche fortement de celles attendues. Le blindage des pics *h*, *i* et *j* sur la Figure II-2 démontre la fonctionnalisation du PDMS par le groupe furane.

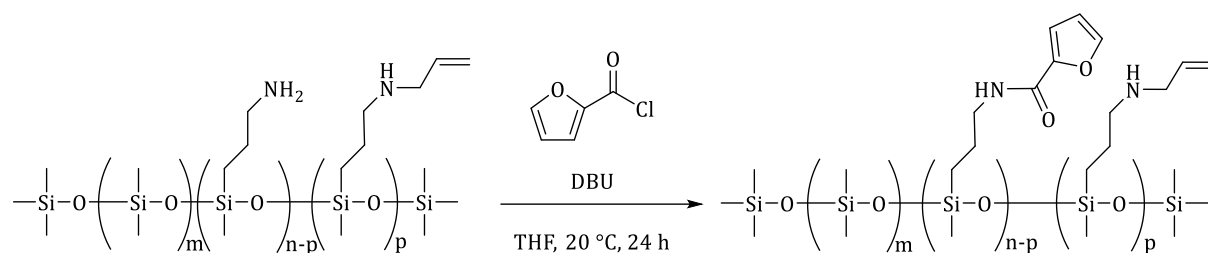


Schéma II-6 : Réaction de la formation de la base par furanation d'un PDMS-Allyl_x.

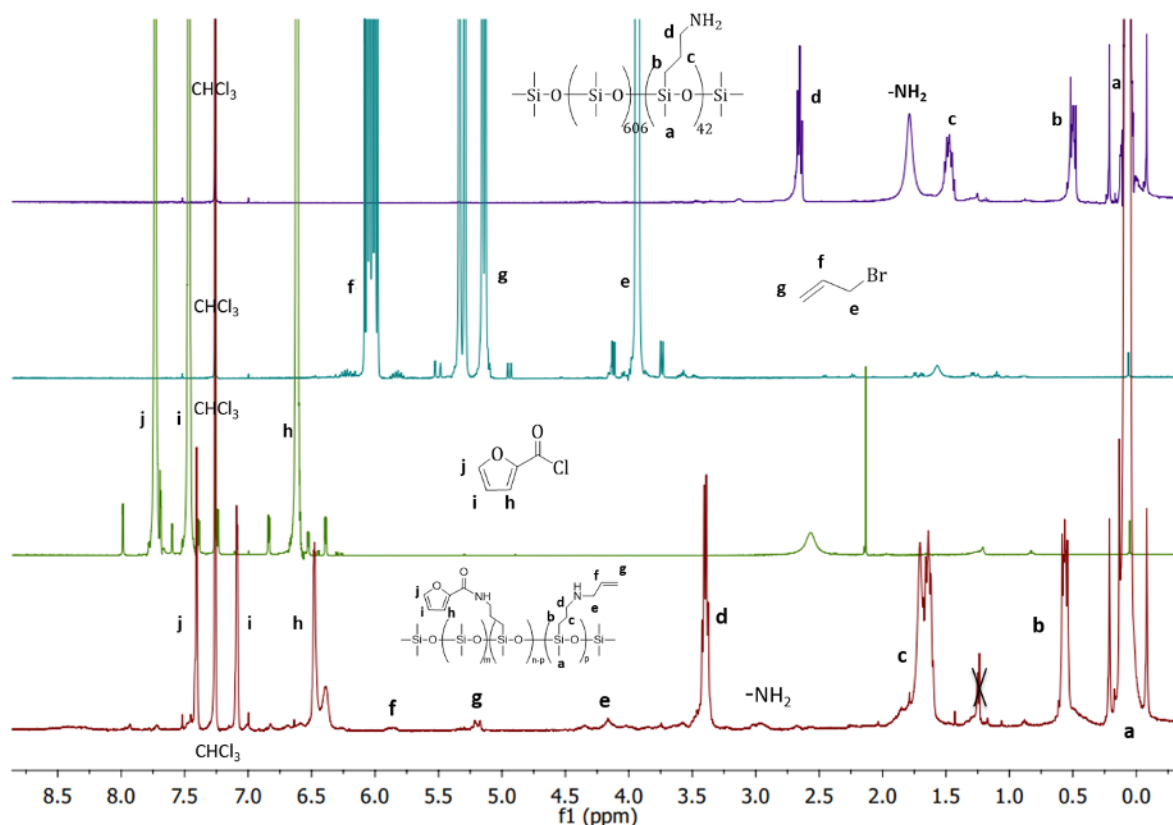


Figure II-2 : Spectre RMN ¹H des réactifs et produits de la réaction d'allylation et de furanation de l'AMS-163.

La méthodologie utilisée afin d'obtenir les pourcentages de fonctions allyle et furane réellement incorporées est la suivante : les protons b du CH₂ provenant de la chaîne aliphatique pendante ont été intégrés pour une valeur de 200 H. L'exemple proposé est le PDMS avec une cible de 10% d'allyle et 90% de furane (Figure II-3). Les pics à 4.2 ppm, 5.2 ppm et 5.9 ppm, correspondant au groupement allyle, intègrent pour 15.5, 8.8 et 7.3 H respectivement, montrant une incorporation de 8% de fonctions allyle. Une conversion de 80% du bromure d'allyle initialement introduit a été obtenue. Concernant la deuxième étape, la formation d'un pic correspondant à l'amide est observée. Les pics caractéristiques du groupement furane apparaissent à 6.4, 7.1 et 7.4 ppm. En prenant en compte les valeurs des

intégrations des pics i et j (86.5 et 86.4 H), une conversion de 86% du furane initialement introduit est obtenue.

La présence « d'épaulement » sur les pics correspondants aux CH₂ de la chaîne pendante (b, c et d) peuvent être dus à des réactions secondaires. Différents motifs peuvent donc être présents en plus du motif présentant des furanes et des allyles tels que des amines primaires (aucune réaction), des groupements allyle liés à des amines secondaires (allylation et pas de furanation), des groupements allyle liés à des amines tertiaires (double allylation), des groupements furane liés à des amines secondaires (simple furanation) ou des groupements furane liés à des amines tertiaires (double furanation). Cette dernière est peu probable car elle indiquerait la présence de deux amides. La double allylation, elle, semble plus probable de par la plus grande réactivité des amines secondaires.

Ainsi, pour une composition visée de 10% d'allyle et 90% de furane, on obtient 8% et 86% respectivement. La notation PDMS-Furan_{0.86}-Allyl_{0.08} sera utilisée par la suite avec en indice les fractions molaires (par rapport aux amines initiales) calculés par RMN ¹H.

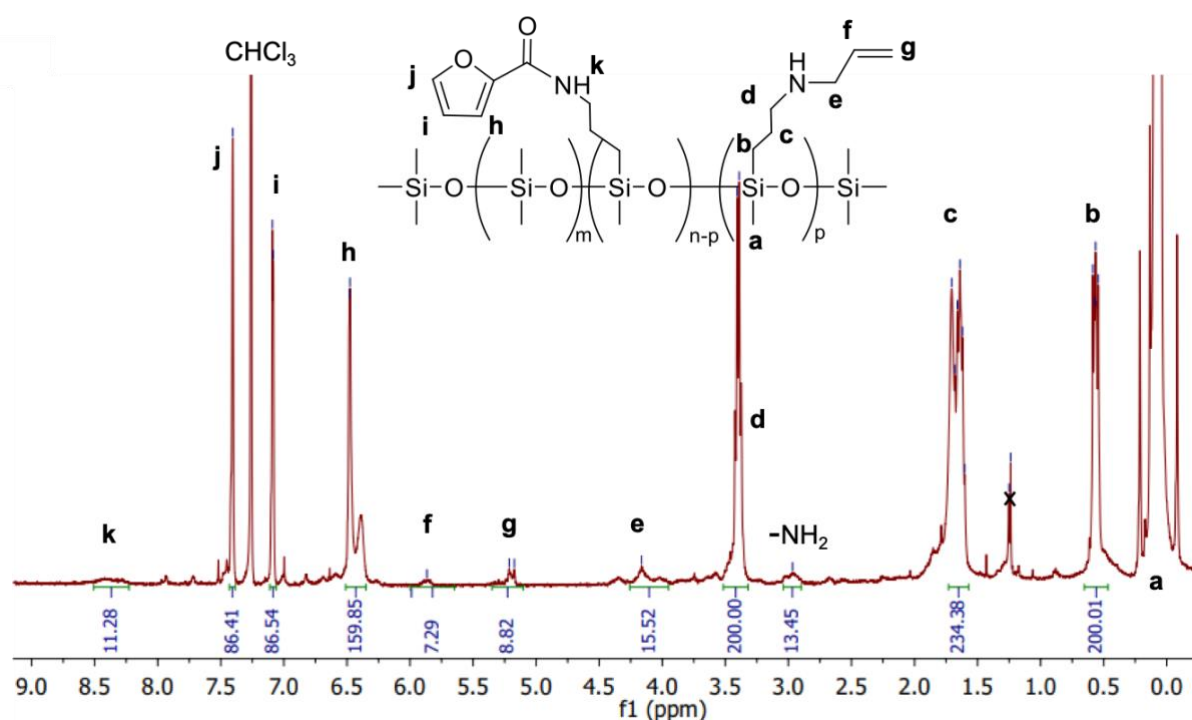


Figure II-3 : Spectre RMN ¹H PDMS-Furan_{0.86}-Allyl_{0.08} dans du CDCl₃.

Cette méthodologie a été appliquée pour toutes les bases synthétisées et sont présentées Figure II-4 et Tableau II-1.

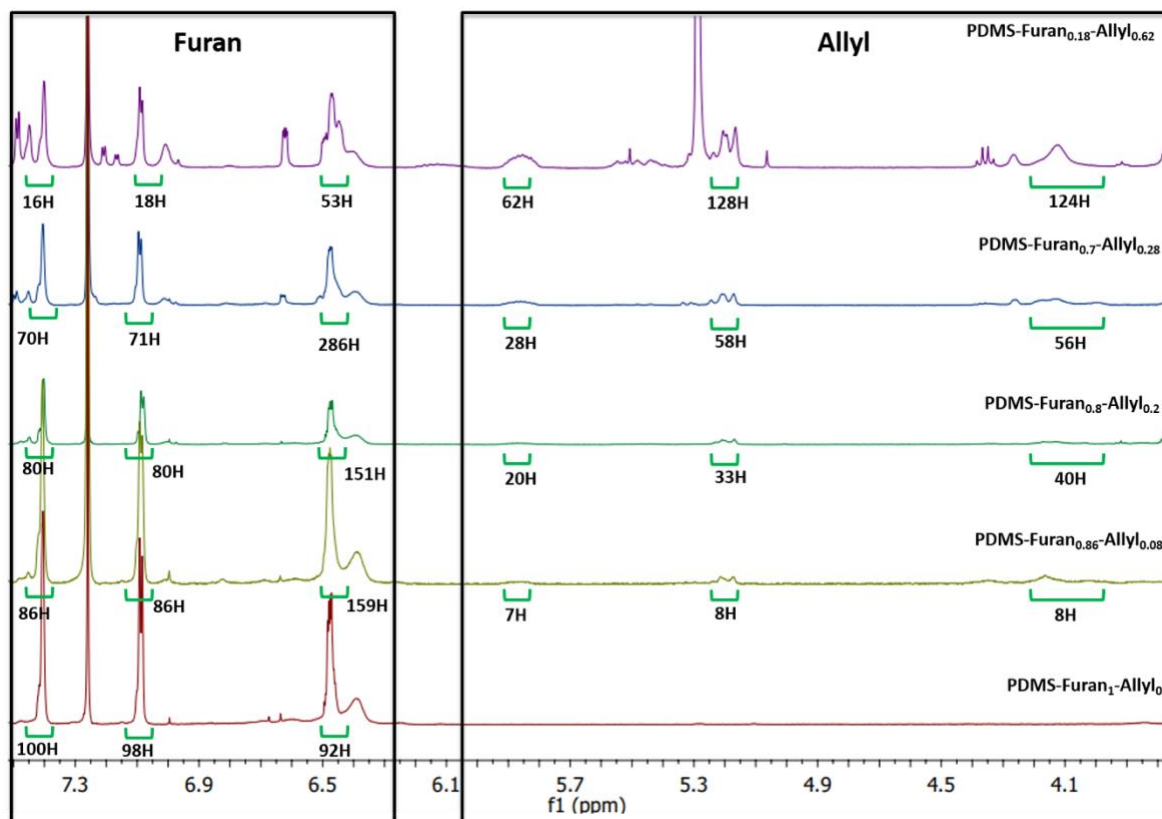


Figure II-4 : Spectres RMN ^1H des bases avec des compositions variables de furane et d'allyle.

Tableau II-1 : Comparaison des quantités théoriques et expérimentales de fonctions allyle et furane introduites au sein des bases.

Quantité de fonctions allyle		Quantité de fonctions furane	
Théorique (%)	Expérimentale*(%)	Théorique (%)	Expérimentale*(%)
0	0	100	91
10	8	90	86
20	20	80	80
30	28	70	70
75	62	25	18

*calculé par spectroscopie RMN ^1H

Il est à noter que l'efficacité de la réaction d'allylation diminue lorsque la quantité de fonction allyle visée est importante. Une valeur expérimentale de 62% est obtenue pour 75% visée. Il en résulte des fonctions amine libres (détectable en RMN ^1H à 3 ppm) qui peuvent potentiellement être problématiques pour la réaction de réticulation, qui fait intervenir un catalyseur à base de platine.

Cependant, et toujours avec l'exemple du PDMS-Furan_{0.86}-Allyl_{0.08}, il devrait avoir 94% d'amines initiales fonctionnalisées. Or le pic à 3 ppm caractéristique de l'amine primaire présent Figure II-3 intègre pour 13.5 H au lieu des 12 protons attendus. Ceci indique donc la potentielle réaction d'amines secondaires avec les réactifs introduits. La présence d'épaulement, sur les pics *b* et *c* par exemple, en RMN va également dans ce sens.

L'incorporation des fonctions furane et allyle a également été confirmée par des analyses de spectroscopie FTIR-ATR (Figure II-5). En suivant les pics caractéristiques de l'amide à 1 528 cm⁻¹ et 1 650 cm⁻¹ correspondant au cisaillement δ (N-H) et à l'élongation asymétrique ν_{as} (C=O) respectivement, on observe la bonne incorporation des fonctions amide. En effet, l'intensité de ces pics est minimale lorsque la quantité d'allyle est maximale, et vice versa.

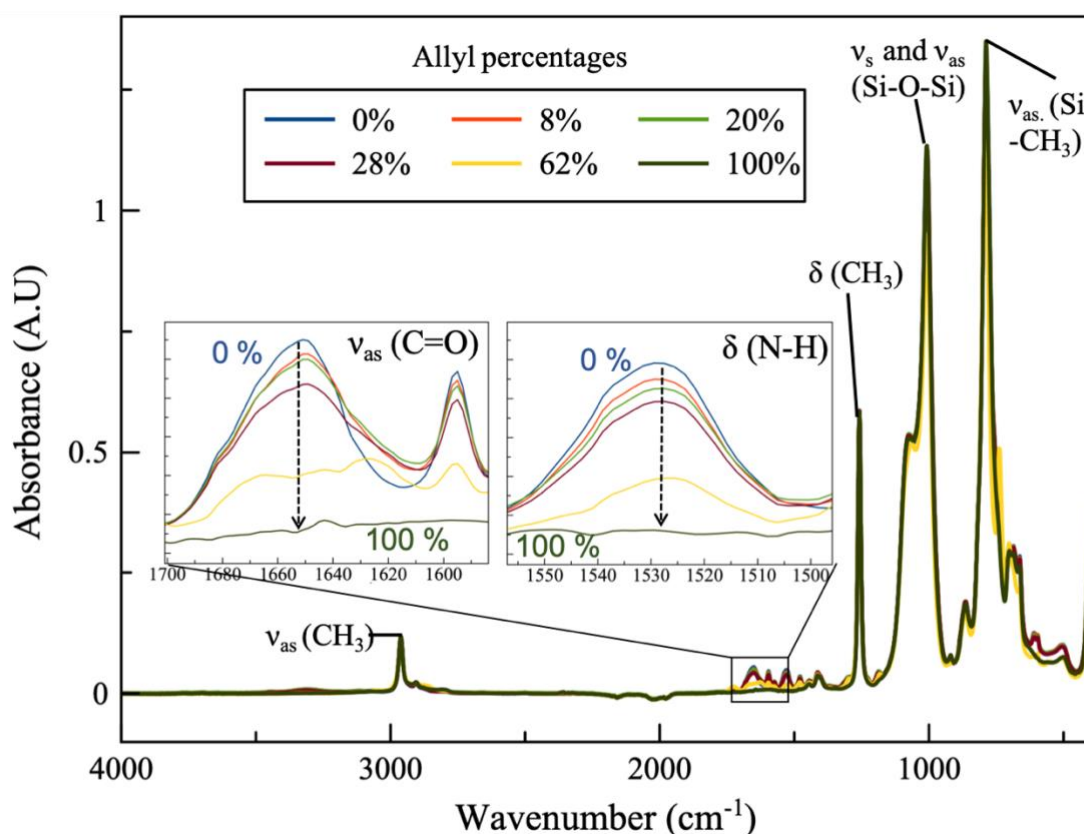


Figure II-5 : Spectre FTIR-ATR des bases avec différentes proportions de furane et d'allyle.

2.2.2 Synthèse et caractérisation du durcisseur réversible

Le durcisseur réversible est issu de la condensation entre le PDMS commercial terminé amine (DMS-A12) et un anhydride maléique en présence d'acide acétique à reflux, suivant le Protocole 3 (Schéma II-7).

Chapitre II

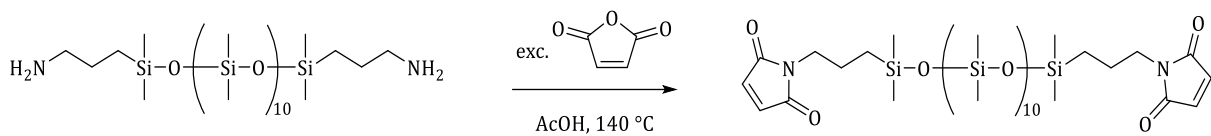


Schéma II-7 : Formation du durcisseur réversible.

Cette réaction passe par l'ouverture de l'anhydride maléique en acide amique puis par la recyclisation pour former un maléimide. Le déplacement du pic e, correspondant à un méthine de l'anhydride maléique, de 7 ppm à 6.70 ppm pour le maléimide nous indique le changement d'environnement chimique et donc la bonne incorporation de cette fonction au sein du PDMS (Figure II-6). Le déblindage du pic d va également dans ce sens. La présence d'un seul pic e sur la Figure II-7 nous indique une conversion totale de l'anhydride maléique.

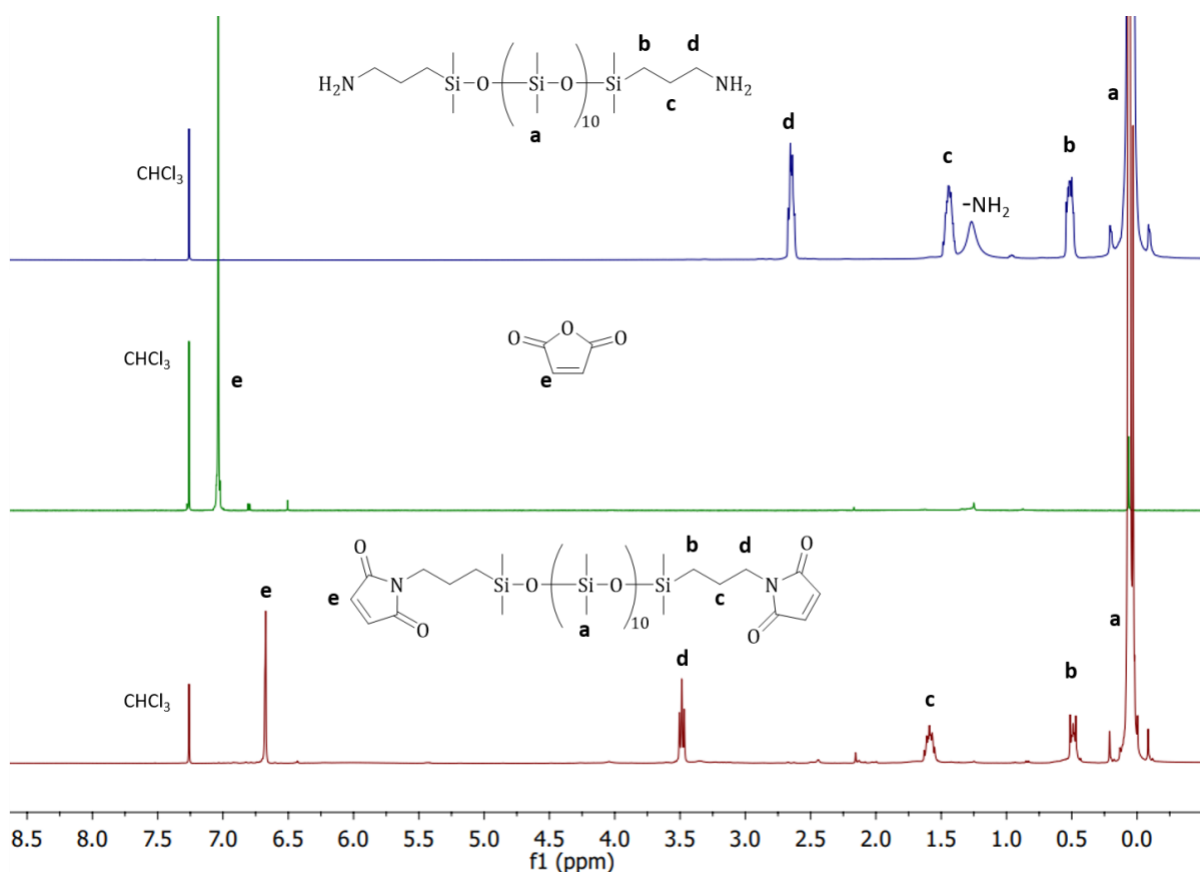


Figure II-6 : Spectre RMN ^1H des réactifs et produits de la réaction d'imidation du DMS-A12.

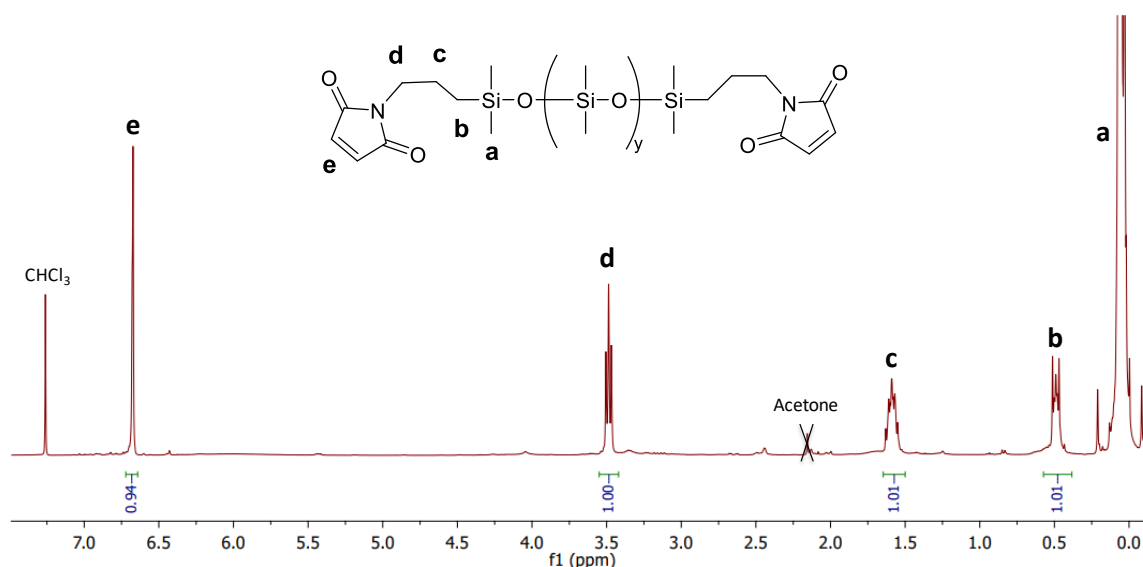


Figure II-7 : Spectre RMN ^1H du durcisseur réversible.

3. Synthèse et caractérisation des matériaux polymères auto-cicatrisants

3.1 Élaboration des élastomères

Comme le montre le Schéma II-8, l'élaboration des résines de PDMS auto-cicatrisantes passe par la double réticulation du réseau : la réticulation par hydrosilylation entre les fonctions allyle et hydrogénosilane en présence de catalyseur de Karstedt et la réticulation par réaction de Diels-Alder entre les fonctions furane et maléimide. Pour cela, un mélange a lieu dans des proportions stœchiométriques. Le mélange de quantité stœchiométrique de la base, avec les durcisseurs réversibles et permanents en présence de quelques gouttes de catalyseur de Karstedt porté à 80°C pendant 15 heures entraîne la double réticulation du réseau et la formation du matériau (Protocole 4). Ces valeurs sont reportées Tableau II-2.

La notation PDMS-DA $_x$ -Allyl $_y$, avec x et y correspondant aux fractions molaires de furane et d'allyle le long de la chaîne des bases utilisées pour élaborer les résines, sera utilisée pour la suite de ce chapitre.

Chapitre II

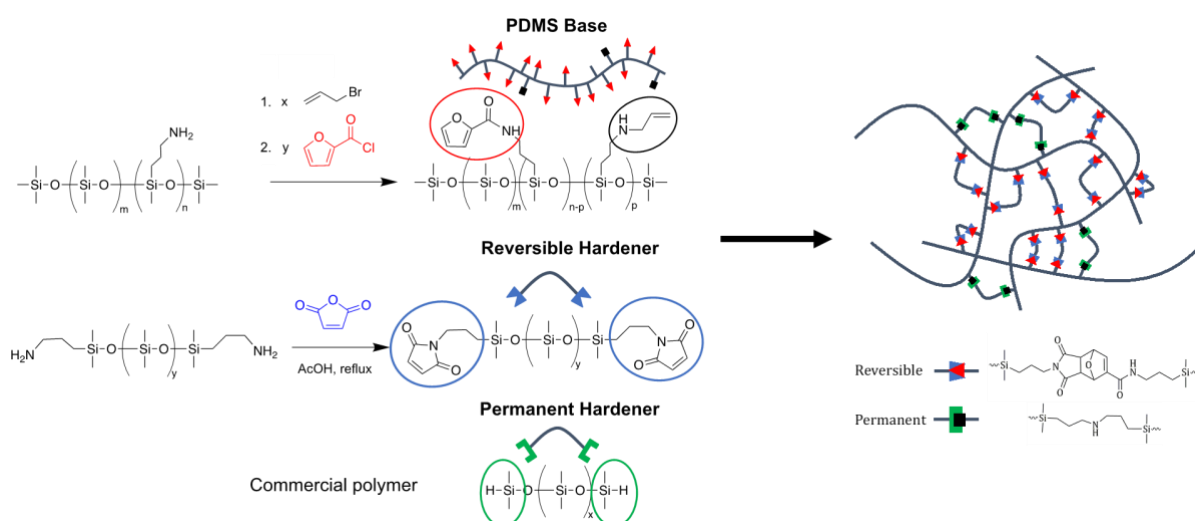


Schéma II-8 : Synthèse des bases et du durcisseur réversible et représentation du double réseau.

Tableau II-2 : Récapitulatif des masses utilisées pour la formation des élastomères PDMS- $\text{DA}_x\text{-Allyl}_y$.

Échantillon	m(Base) (g)	m(Durcisseur réversible) (mg)	m(Durcisseur permanent) (mg)
PDMS- $\text{DA}_1\text{-Allyl}_0$	2	1720	-
PDMS- $\text{DA}_{0.86}\text{-Allyl}_{0.08}$	2	1478	137
PDMS- $\text{DA}_{0.8}\text{-Allyl}_{0.2}$	2	1376	344
PDMS- $\text{DA}_{0.7}\text{-Allyl}_{0.28}$	1.6	963	385
PDMS- $\text{DA}_{0.18}\text{-Allyl}_{0.62}$	1.25	193	666

Afin de caractériser la double réticulation de ce réseau, des analyses par spectroscopies FTIR-ATR ont été conduites. Nous avons choisi comme exemples les spectres FTIR-ATR des PDMS réticulés avec 8% et 20% de groupements allyle, représentés Figure II-8. Après réticulation, la disparition des pics à 910 cm^{-1} et 2125 cm^{-1} (zoom A et C), correspondant au durcisseur permanent (PDMS-H), indique qu'une réticulation impliquant un hydrosilane a bien lieu. De plus, la réticulation par DA peut être démontrée par la présence d'un pic à 1777 cm^{-1} correspondant à l'adduit de DA contrairement au pic du maléimide qui se trouve à 1770 cm^{-1} .

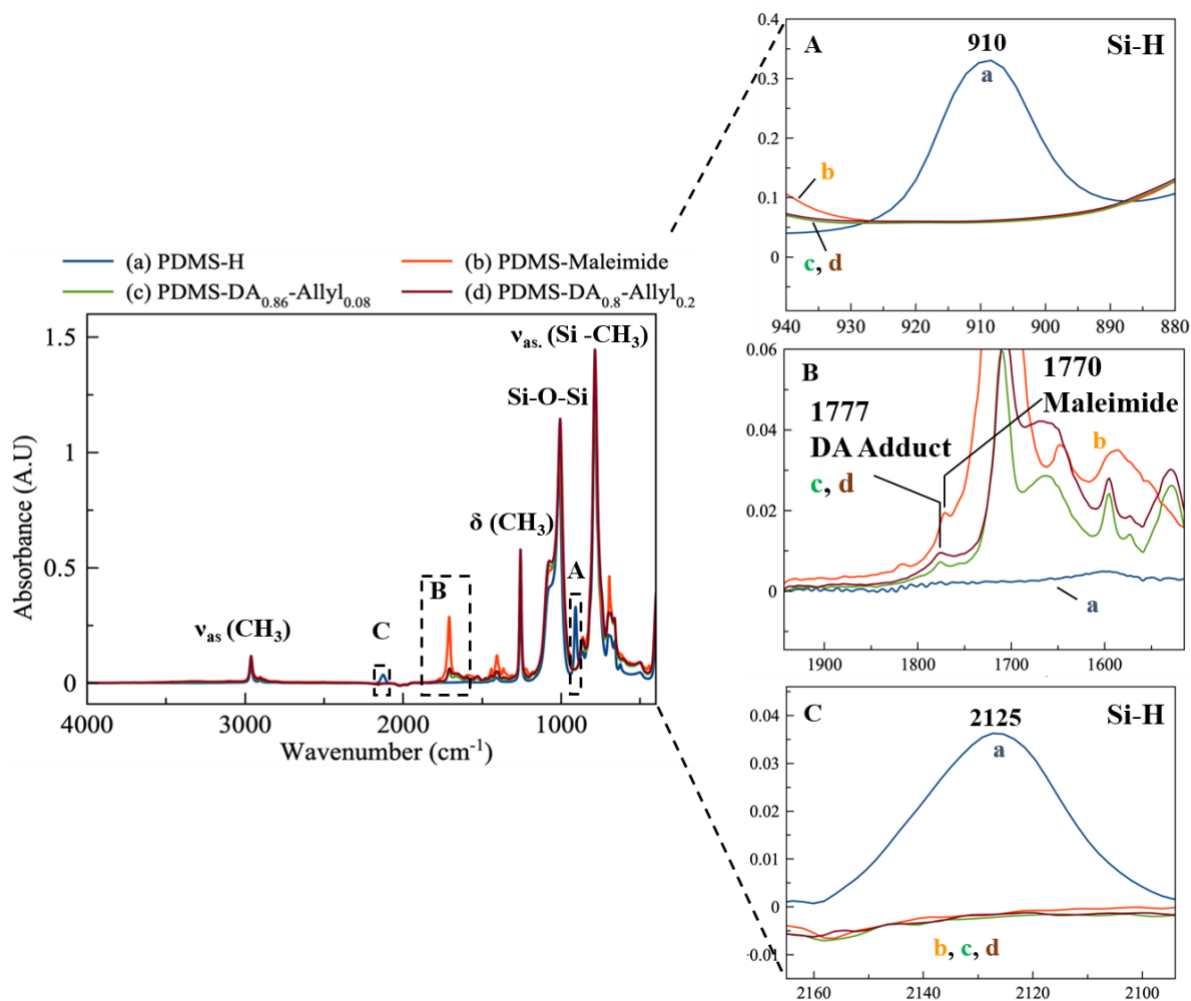


Figure II-8 : Spectre FTIR-ATR des durcisseurs réversibles et permanents ainsi que des matériaux PDMS doublement réticulés avec des agrandissements sur les pics Si-H (A & C) et l'adduit de DA (B).

Après avoir démontré que la réticulation a bien eu lieu, des tests de solubilité et de gonflement ont été effectués afin de déterminer l'efficacité de réticulation. Ces tests ont été conduits 3 fois pour chaque échantillon, et les valeurs moyennes ainsi que leurs écart-types sont reportés Tableau II-3. Le Protocole 5 résume la méthode suivie afin de les calculer. Des taux de gonflements allant de 2.42 jusqu'à 3.25 ont été observés, indiquant un taux de réticulation de même ordre de grandeur pour tous ces matériaux (Équation 4). Des fractions insolubles allant de 80 à 91% ont été obtenues pour des réseaux synthétisés à partir de bases contenant moins de 30% de fonctions allyle (Équation 5). Ces valeurs confirment bien que les réactions de réticulation ont lieu. Cependant, pour l'échantillon contenant 62% de fonctions allyle (contre 75% théoriquement), un taux de gonflement et une fraction insoluble anormalement importants par rapport aux autres matériaux sont constatés. La fraction insoluble semble

Chapitre II

diminuer avec l'augmentation du réseau permanent. Ceci est probablement dû à la présence d'amines primaires libres (détectable en RMN ^1H), connue pour « empoisonner » les catalyseurs à base de platine, empêchant la réticulation¹³. Par ailleurs, l'absence de pics correspondant à la bande OH en FTIR nous permet d'écarter l'hypothèse de l'oxydation des Si-H en Si-OH.

Tableau II-3 : Propriétés de gonflement et de solubilité des PDMS-DA_x-Allyl_y avec différentes compositions.

Échantillons	Taux de gonflement ^a	Fraction insoluble ^b
PDMS-DA _{0.91}	3.25 ± 0.27	0.91 ± 0.01
PDMS-DA _{0.86} -Allyl _{0.08}	2.76 ± 0.13	0.80 ± 0.02
PDMS-DA _{0.80} -Allyl _{0.20}	2.89 ± 0.15	0.88 ± 0.06
PDMS-DA _{0.70} -Allyl _{0.28}	2.42 ± 0.07	0.80 ± 0.06
PDMS-DA _{0.18} -Allyl _{0.62}	5.90 ± 0.32	0.64 ± 0.03
MAPSIL [®] QS1123	1.45 ± 0.03	0.98 ± 0.01

a) calculé à partir de l'Équation 4, b) calculé à partir de l'Équation 5

3.2 Étude des propriétés thermiques des résines PDMS-DA_x-Allyl_y

Après l'élaboration des résines PDMS auto-cicatrisantes, leurs propriétés thermiques ont été étudiées. Des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été réalisées (Figure II-9). Il a été constaté que ces élastomères présentaient tous une température de transition vitreuse très basse, proche de celle de l'échantillon commercial, la MAPSIL[®]QS1123 (autour de -120°C), montrant l'effet négligeable de l'introduction de ces fonctions organiques au sein de la matrice. De plus, un pic endothermique discernable à 140°C, correspondant à la rétro-Diels-Alder, est observé pour l'échantillon réticulé uniquement par réaction de DA¹². L'intensité de ce pic endothermique diminue lorsque l'échantillon analysé présente un double réseau faiblement réticulé par DA. Pour rappel, les pourcentages de fonctions allyle ou furane évoqués jusqu'à présent sont donnés par rapport aux amines présent initialement dans le polymère commercial, c'est-à-dire environ 7%. Par exemple, dans le PDMS-DA_{0.18}-Allyl_{0.62}, la réelle proportion de fonctions responsable de réactions de DA au sein du matériau est de 18% sur les 7% évoqués précédemment, c'est-à-dire 1.26% molaire au total. Il apparaît donc normal que l'intensité du pic de rDA soit d'autant plus faible.

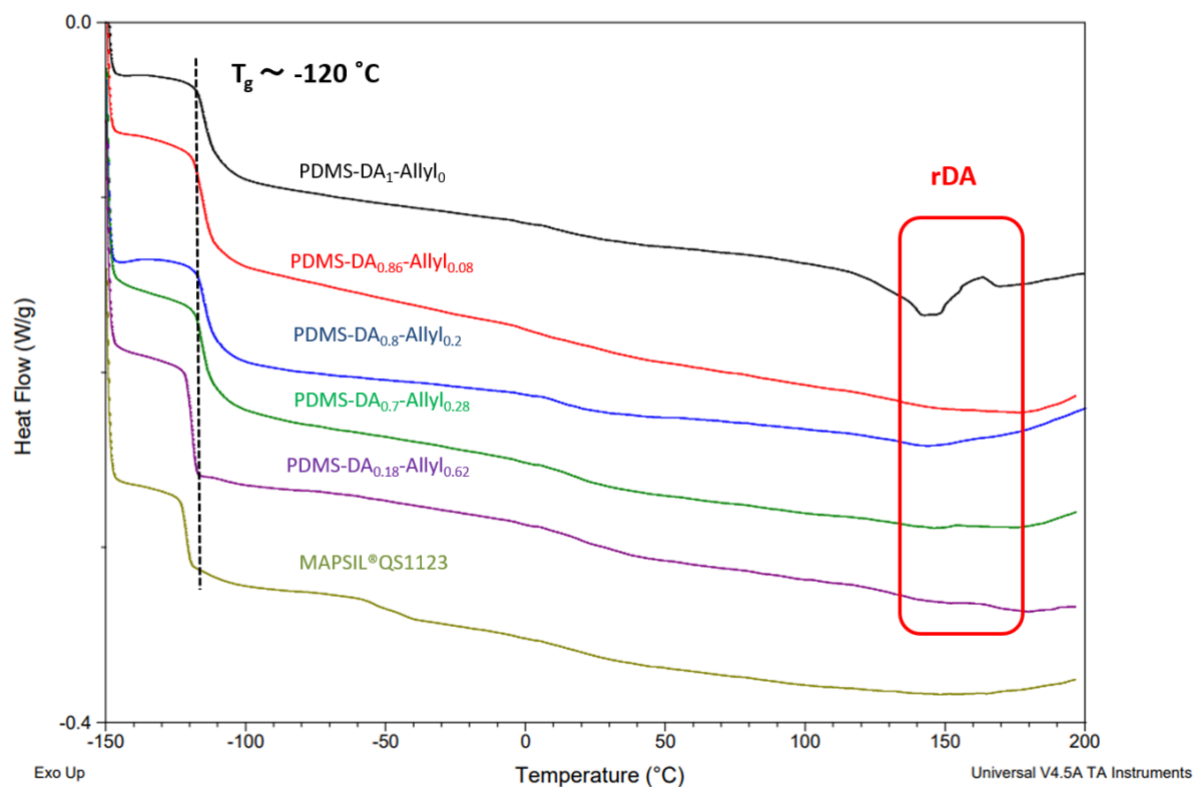


Figure II-9 : Thermogrammes obtenus par DSC des différents PDMS-DA_x-Allyl_y.

L'intégration de ce pic endothermique caractéristique de la rDA (Figure II-10) permet de quantifier l'énergie nécessaire au système afin de rompre l'adduit de DA.

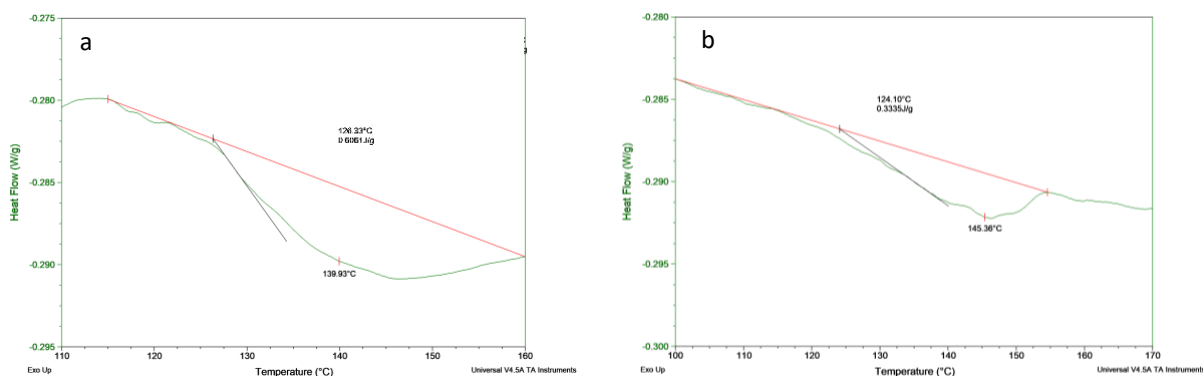


Figure II-10 : Grossissement de la Figure II-9 et intégrations des pics de rDA des PDMS contenant a) 8% d'allyle et b) 28% d'allyle.

En traçant l'intégration des pics de rDA (en $J \cdot g^{-1}$) en fonction du pourcentage de fonctions allyle, une tendance linéaire se dégage (Figure II-11). Ces résultats montrent encore une fois la bonne incorporation des fonctions maléimide au sein des PDMS et donc de l'existence d'un

Chapitre II

réseau réversible basé sur des réactions de DA. Il est à noter que cette linéarité est valable uniquement pour les doubles réseaux, c'est-à-dire que le PDMS-DA₁ ne rentre pas dans cette tendance linéaire.

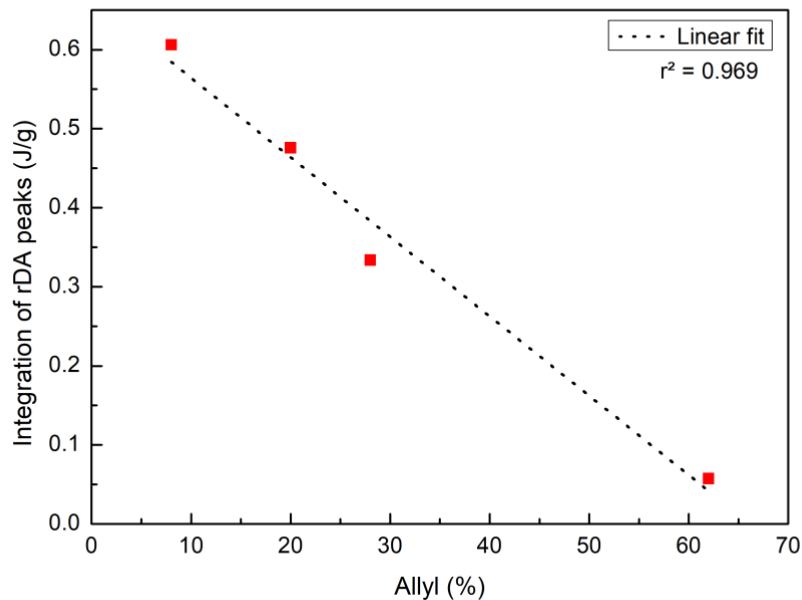


Figure II-11 : Intégration des pics de rDA en fonction du pourcentage de fonctions allyle présentes au sein des différents PDMS-DA_x-Allyl_y.

3.3 Étude des propriétés thermo-mécaniques des résines PDMS-DA_x-Allyl_y

Des expériences d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont été menées afin d'étudier les propriétés thermo-mécaniques de ces matériaux. Le PDMS contenant uniquement un réseau réversible (PDMS-DA₁-Allyl₀) présente un module élastique $E' = 7.0 \cdot 10^4$ Pa et un module de perte stable entre 25 et 100°C (Figure II-12). La faible augmentation à partir de 80°C provient de la réaction de DA entre les fonctions furane et maléimide qui n'avaient pas réagi. A partir de 115°C, le module de perte E'' croit de manière significative, en concordance avec la rDA qui a lieu. L'écoulement du matériau empêche l'expérience de se poursuivre. L'analyse mécanique dynamique du PDMS-DA_{0.86}-Allyl_{0.08} démontre quant à lui un comportement différent. Aucune croissance du module de perte E'' entre 20 et 200°C n'est observée, contrairement au matériau constitué d'un réseau uniquement réversible. Les propriétés mécaniques de ce matériau, qui contient un double réseau permanent/réversible, ne

semblent pas être affectées par la rDA. La présence du réseau permanent, assurée par les fonctions allyle, permet le maintien de l'intégrité physique et de la structure du matériau même si le réseau dynamique se rompt. Ici, l'implémentation de liaisons permanentes permet de palier à un problème récurrent des réseaux polymères faisant intervenir la chimie de DA : le fluage du matériau à haute température. Nous pouvons ainsi imaginer l'emploi de ces réseaux à un panel d'application beaucoup plus large qu'auparavant, atteignant des températures supérieures à 150 °C. Il est à noter qu'une augmentation du module élastique E' est observée au-delà de 140°C, pouvant être due à une réticulation secondaire qui sera discutée dans la partie suivante.

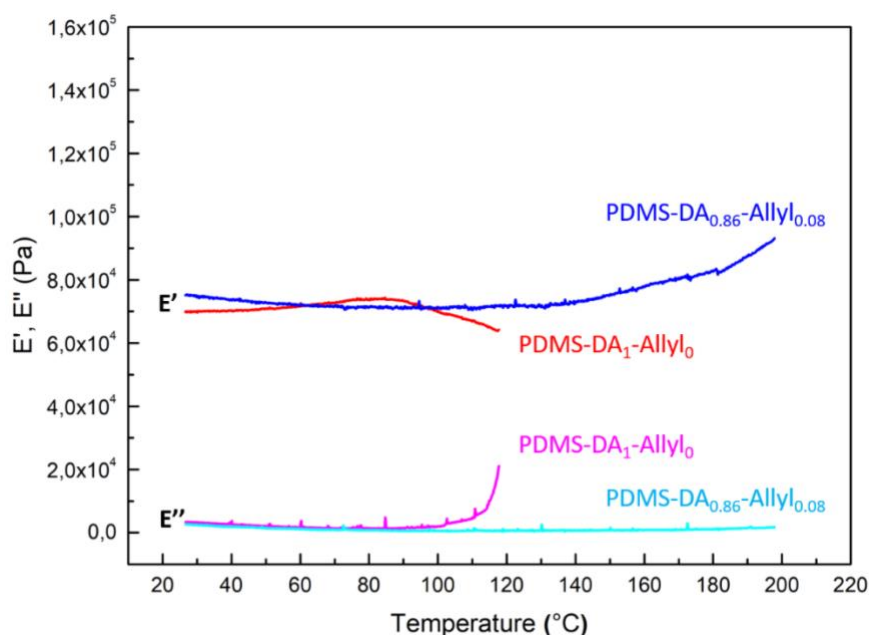


Figure II-12 : Thermogrammes de DMA du PDMS-DA₁-Allyl₀ (rouge et rose) et du PDMS-DA_{0.86}-Allyl_{0.08} (bleu et cyan).

4. Étude des propriétés de l'auto-cicatrisation des PDMS-DA_x-Allyl_y

4.1 Mise en évidence des propriétés d'auto-cicatrisation et de remise en forme

Jusqu'à présent nous avons uniquement supposé, en s'appuyant sur la littérature, que l'implémentation des fonctions réversibles en plus du réseau permanent pouvait laisser place à de l'auto-cicatrisation. Afin de démontrer qualitativement, dans un premier temps, les propriétés d'auto-cicatrisation, un PDMS modifié (PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28}) a été entaillé avec une lame de rasoir et observé au microscope optique (Figure II-13A). Après l'application d'un traitement thermique (70°C pendant 48 h) les entailles sont partiellement résorbées,

Chapitre II

démontrant le potentiel réversible de la résine étudiée. Dans un second temps, un PDMS avec un double réseau permanent/réversible (PDMS-DA_{0.8}-Allyl_{0.2}) a subi un test de remoulage (Figure II-13 B). Après avoir été coupé en petit morceau, celui-ci a été placé dans un moule en PTFE sous presse chauffante à 140°C pendant 1 heure, permettant la rupture des adduits de DA. Le moule a ensuite été placé à 70°C pendant 48 heures afin de reformer les adduits de DA et maximiser la récupération des propriétés mécaniques. Un barreau ne présentant visuellement aucun dommage a été récupéré, prouvant partiellement la recyclabilité de cette résine PDMS.

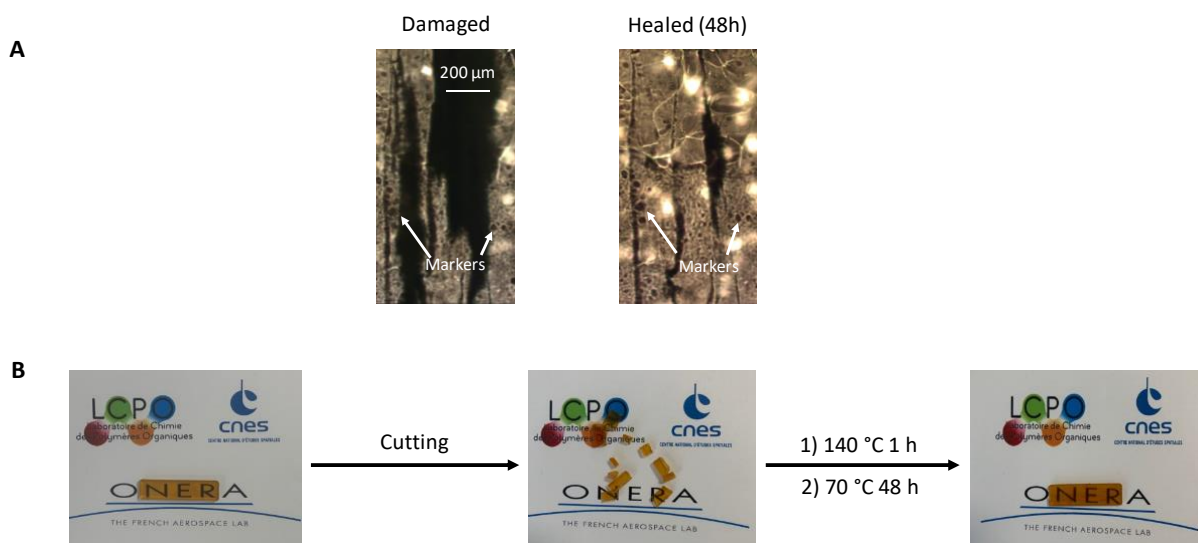


Figure II-13 : Capacité d'auto-cicatrisation de PDMS modifié : A) évaluation par microscopie optique après un « scratch-test » (PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28}) et B) remise en forme à la presse chauffante (PDMS-DA_{0.8}-Allyl_{0.2}).

4.2 Propriétés mécaniques des élastomères avant et après cicatrisation

Des essais de traction ont été conduits sur un PDMS-DA_{0.8}-Allyl_{0.2} initial puis guéri afin d'étudier quantitativement les propriétés de cicatrisation du matériau (Figure II-14). Le matériau initial a montré une déformation à la rupture de 113%, avec une contrainte maximale de 25 kPa pour un module élastique de $5.2 \cdot 10^4$ Pa (Figure II-14A). L'échantillon a été coupé en petits morceaux comme précédemment, chauffé et pressé à 140°C, puis « refroidi » à 70°C avant de répéter le même test d'élongation (Protocole 6). Ce processus a été répété deux fois. La déformation à la rupture est passée de 40% après le premier cycle de cicatrisation

à 30% après le second. La contrainte à la rupture ainsi que le module élastique ont augmenté de manière significative jusqu'à 112 kPa et $3.3 \cdot 10^5$ Pa respectivement, validant l'hypothèse émise qu'une réticulation secondaire pouvait avoir lieu durant le traitement thermique (>140 °C). Cet événement a été étudié plus en détail par des expériences de calorimétrie (DSC).

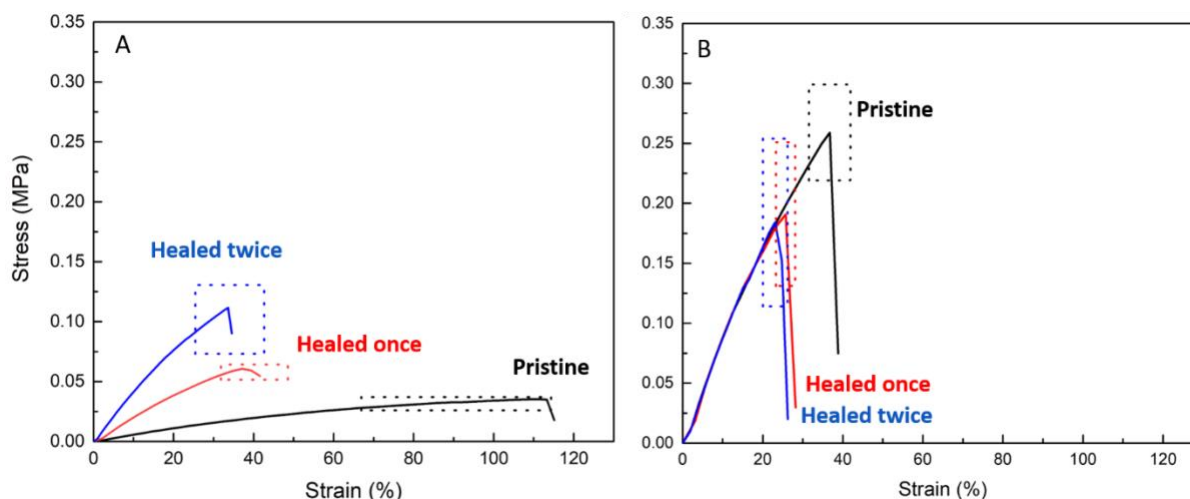


Figure II-14 : Courbes de traction du PDMS-DA_{0.8}-Allyl_{0.2} en fonction du nombre de cicatrisation : A) avant traitement thermique, B) après traitement thermique. L'écart-type, représenté par des rectangles en pointillé, est calculé sur 7 à 8 échantillons.

En effet, le thermogramme du PDMS-Allyl₁ présente un exotherme commençant à 147°C (Figure II-15a). Un pic similaire a été observé sur le thermogramme de la référence commerciale, la MAPSIL®QS1123 (Figure II-15b). Ceci indique clairement la présence d'une réticulation secondaire, qui a lieu à des températures proches de celle de la rDA et qui est due à une hydrosilylation incomplète durant la réticulation initiale, étant donné que ces deux matériaux ne présentent pas de fonctions capables d'engendrer des réactions de DA. De plus, des réactions telles que l'homopolymérisation du maléimide (autour de la température de rDA) ou encore des réactions amine-maléimide pourraient aussi être envisagées.

Chapitre II

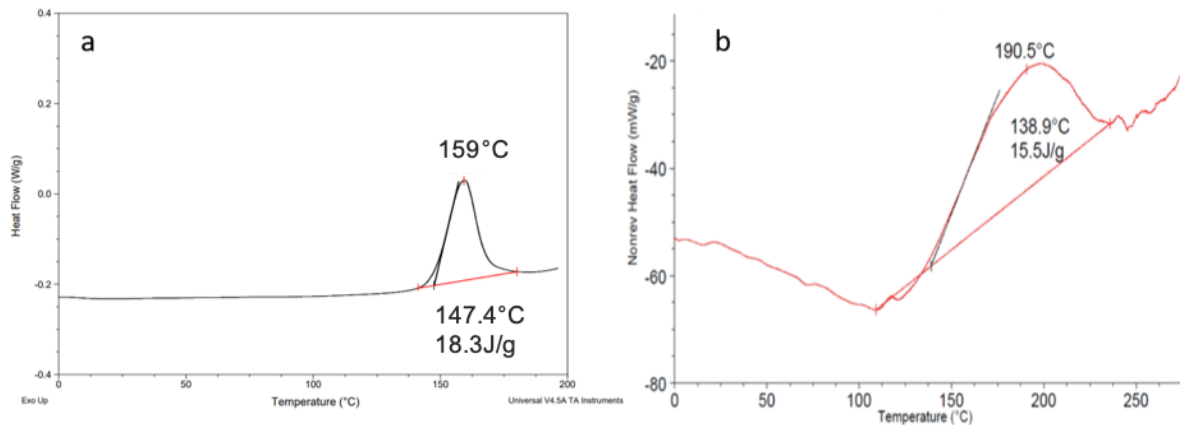


Figure II-15 : Thermogrammes de DSC a) du PDMS-Allyl₁, b) de la MAPSIL®QS1123 montrant la réticulation secondaire.

Afin d'éviter cette réticulation secondaire, les matériaux ont subi un traitement thermique (160 °C pendant 1 h) avant de procéder à de nouveaux essais de tractions (Figure II-14). Les contraintes à la rupture ainsi que les modules élastiques sont plus élevées qu'avant traitement thermique. Cette fois, il convient de remarquer que les déformations et contraintes à la rupture diffèrent selon les cycles de cicatrissage mais sont du même ordre de grandeur (Tableau II-4). Le traitement thermique semble donc avoir réticulé complètement les matériaux.

Comme expliqué dans le chapitre I, l'efficacité de cicatrissage se mesure par le rapport entre la déformation à la rupture après cicatrissage sur la déformation à la rupture initiale (Équation 6). Une efficacité de cicatrissage de 70% est obtenue après le 1^{er} cycle, et 62% après le 2nd. La perte principale des propriétés d'élongation se passe au niveau du 1^{er} cycle étant donné que les valeurs de déformation après le 1^{er} et 2nd cycle sont proches. Ceci peut être expliqué par la mise en contact non optimale dans le moule lors de la remise en forme, mais également par le fait que des liaisons permanentes non réversibles aient été endommagées lors de la coupure du matériau.

Tableau II-4 : Module élastique, contrainte et déformation à la rupture du PDMS-DA_{0,8}-Allyl_{0,2} avant et après traitement thermique.

PDMS-DA _{0,8} -Allyl _{0,2}		Module élastique (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
Avant traitement thermique	Pristine	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.01	91 ± 24
	Healed once	0.19 ± 0.02	0.06 ± 0.01	40 ± 8
	Healed twice	0.37 ± 0.07	0.10 ± 0.03	34 ± 9
Après traitement thermique	Pristine	0.82 ± 0.02	0.26 ± 0.04	37 ± 5
	Healed once	0.80 ± 0.04	0.19 ± 0.06	26 ± 2
	Healed twice	0.81 ± 0.03	0.18 ± 0.07	23 ± 3

5. Caractérisations post-irradiation

Après avoir synthétisée et caractérisée cette famille de matériau à l'état initial, leur résistance à l'environnement spatial a été étudiée. Une irradiation aux protons à 240 keV avec une fluence de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ a été réalisée au sein du laboratoire AXCEL de l'ONERA de Toulouse. Ces particules présentes en environnement GEO sont celles qui dégradent le plus les silicones. Une fluence très élevée a été choisie afin d'avoir suffisamment de dose pour dégrader le matériau (un cas extrême). L'irradiation aux protons consiste en un accélérateur de particules relié à une enceinte sous vide qui va générer les protons de l'énergie souhaitée. Chaque échantillon a été doublé afin de minimiser un possible effet d'inhomogénéité de l'irradiation sur les résultats.

5.1 Caractérisation macroscopique de la fissuration

Les protons de 240 keV pénètrent les silicones à hauteur de 3 μm , donc en extrême surface¹⁴. Ils induisent des réarrangements de la structure moléculaire du matériau en raison de la formation d'espèces radicalaires¹⁵ et seront discutés plus tard. Pour la majorité des PDMS irradiés, des fissures sont apparues (Figure II-16). La MAPSIL®QS1123, utilisée en tant que référence et caractérisée par un réseau uniquement permanent, est le matériau qui présente le plus de fissures. Le PDMS-DA₁-Allyl₀ utilisé comme référence du réseau réversible présente également des fissures, mais en présente moins par unité de surface. La même observation, à

Chapitre II

savoir une moindre quantité de fissures en comparaison avec la référence, a été faite pour les PDMS-DA_{0.86}-Allyl_{0.08} et PDMS-DA_{0.8}-Allyl_{0.2}. De manière intéressante, le nombre de fissures diminue encore plus avec l'augmentation du taux de réticulation permanent (PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28}), jusqu'à disparaître totalement pour le PDMS-DA_{0.18}-Allyl_{0.62}, malgré la faible proportion de réseau réversible. Les cycloadduits de DA sont supposés se dissocier en groupements furane et maléimide sous irradiation proton, leurs énergies de liaison étant inférieures aux liaisons covalentes C-C par exemple¹⁰. L'interaction entre les protons à 240 keV et les films de PDMS peut apporter localement l'énergie nécessaire à la rupture et la reformation des adduits de DA. De plus, le blocage de la structure du réseau tridimensionnel par les liaisons covalentes assure son intégrité structurelle et permet une certaine proximité spatiale entre les fonctions furane et maléimide, assurant ainsi l'auto-cicatrisation. Sumerlin *et al.* ont déjà démontré, pour d'autres systèmes, la « symbiose » entre les liaisons covalentes statiques et réversibles d'un double réseau permettant l'augmentation des propriétés d'auto-cicatrisation¹⁶.

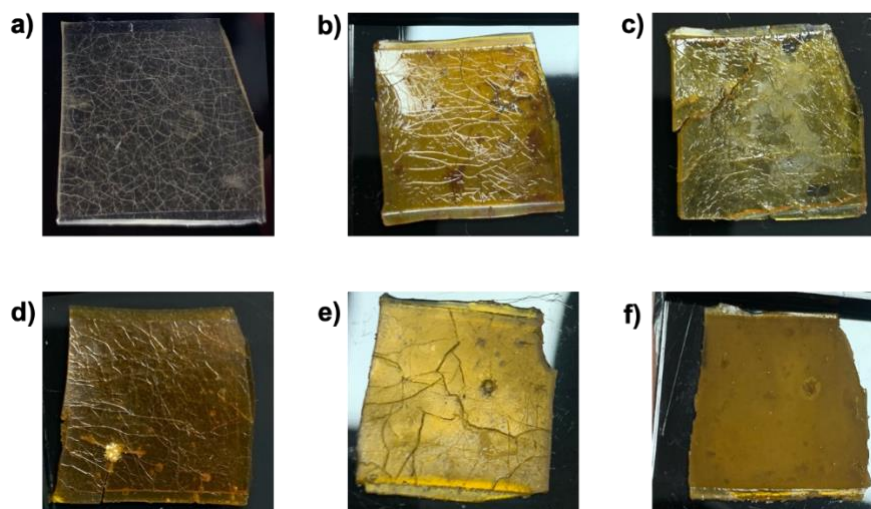


Figure II-16 : Photos des films après irradiation aux protons : a) MAPSIL®QS1123 b) PDMS-DA₁-Allyl₀ c) PDMS-DA_{0.86}-Allyl_{0.08} d) PDMS-DA_{0.8}-Allyl_{0.2} e) PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28} f) PDMS-DA_{0.18}-Allyl_{0.62}.

Des analyses spectroscopiques UV-Vis-PIR ont été conduites sur ces films de polymères avant et après irradiation (Figure II-17). Les échantillons ont été placés sur des miroirs pour enregistrer leur spectre de réflectance (R_{S+M}) en utilisant une sphère intégrante. La chute systématique de la réflectance à 860 nm est causée par le changement de détecteur de

l'appareil. La différence principale entre le spectre avant et après irradiation se trouve dans la région de l'UV-Visible. Un effet bathochrome est observé pour la MAPSIL®QS1123 causé par la formation d'espèces absorbantes. Mise à part une légère baisse de la réflectance, les propriétés optiques des PDMS-DA_x-Allyl_y sont conservées, ce qui présente un réel potentiel pour des applications de revêtements. Néanmoins, même si les matériaux synthétisés sont partiellement transparents, ils sont tout de même colorés. Cette coloration peut ainsi cacher l'effet du vieillissement induit par l'irradiation aux protons, étant donné que les modifications chimiques créent des insaturations déjà existantes sur ces matériaux.

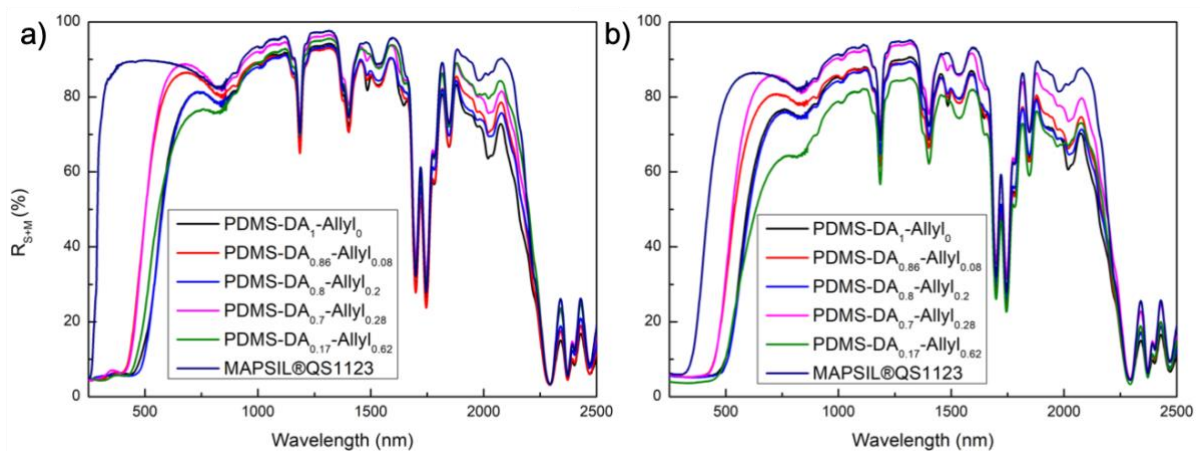


Figure II-17 : Spectres UV-Vis-PIR des PDMS-DA_x-Allyl_y et de la MAPSIL®QS1123 a) avant irradiation b) après irradiation aux protons.

5.2 Modification chimique après irradiation et mécanismes de dégradation

Afin de corrélérer la densité de fissuration et la structure chimique des réseaux, des analyses FTIR-ATR ont été menées avant et après irradiation (Figure II-18). L'absorbance de tous les pics a diminué et la formation de nouveaux pics entre 3000 et 3500 cm⁻¹ pour les réseaux simples (MAPSIL®QS1123 & PDMS-DA₁-Allyl₀) a été observée. Étant donné que l'irradiation se déroule sous vide secondaire, donc sans oxygène, l'apparition de ce pic correspondant à l'élongation de la liaison Si-OH provient de la rupture homolytique du squelette principal (Si-O). L'apparition de pics larges à 1625 cm⁻¹ correspondant à l'élongation de la liaison C=C indique la formation d'alcène comme proposé dans le Schéma II-9. L'irradiation proton engendre l'abstraction d'atomes d'hydrogène radicalaire, générant des radicaux libres pouvant se recombiner et former par ce même processus des insaturations. De plus, l'absorbance des pics correspondant aux liaisons C=O des unités de DA à 1710 cm⁻¹ et de la

Chapitre II

déformation des CH_3 de la chaîne principale des PDMS décroît graduellement avec l'augmentation de la quantité du réseau réversible de DA. Il est notable qu'une faible dégradation est observée pour les doubles réseaux avec une faible quantité d'entités réversibles et une quantité importante de permanentes (PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28} et PDMS-DA_{0.18}-Allyl_{0.68}). Avant irradiation, le pic caractéristique de l'adduit de DA (1777 cm^{-1}) est présent pour tous les doubles réseaux (Figure II-18A). Ce pic est présent après irradiation uniquement pour les PDMS-DA_{0.8}-Allyl_{0.2}, PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28} et PDMS-DA_{0.18}-Allyl_{0.68} suggérant la présence des adduits de DA pour ces seuls matériaux (Figure II-18B). Une synergie du double réseau contre le vieillissement est observée contrairement aux réseaux simples qui sont les plus affectés par ces dégradations. Ceci est en accord avec l'hypothèse précédemment faite : les liens permanents bloquent la conformation tridimensionnelle du réseau ce qui facilite l'auto-cicatrisation. De surcroît, les matériaux présentant le moins de fissures (PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28} et PDMS-DA_{0.18}-Allyl_{0.62}) sont également les moins dégradés selon les analyses FTIR-ATR. La présence d'un double réseau permanent/réversible au sein d'une matrice de PDMS démontre une meilleure stabilité aux protons que les réseaux simples. A partir de ces résultats, à savoir la réduction de la fissuration (voire la disparition), une dégradation chimique moins importante et la présence des adduits de DA après irradiation, le double réseau avec un pourcentage important de réseau permanent et faible de réseau réversible apparaît comme le meilleur compromis pour l'amélioration du vieillissement aux protons, tout en préservant de bonnes propriétés mécaniques.

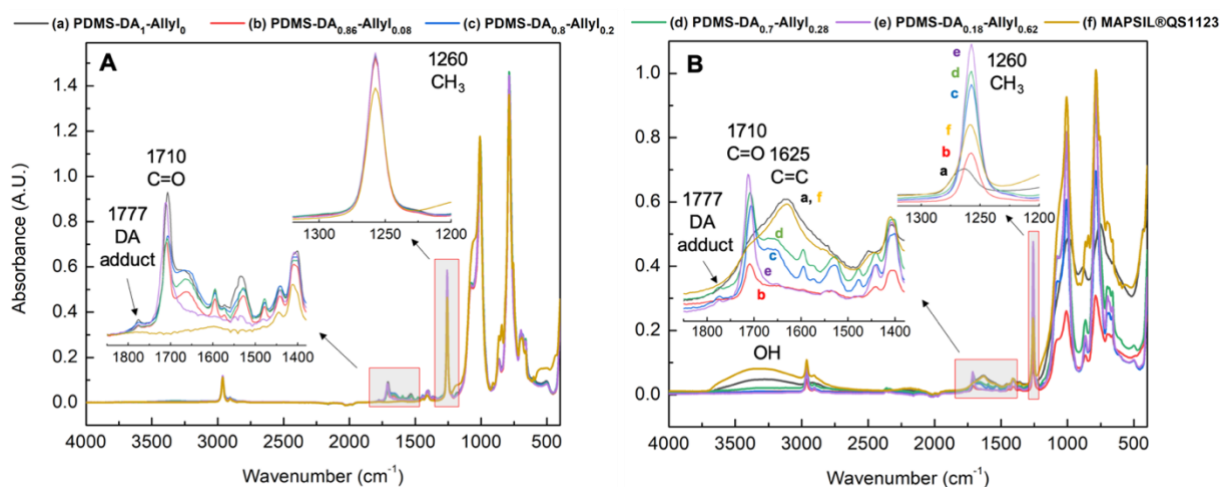


Figure II-18 : Spectres FTIR-ATR des PDMS-DA_x-Allyl_y et de la MAPSIL®QS1123 A) avant irradiation B) après irradiation aux protons.

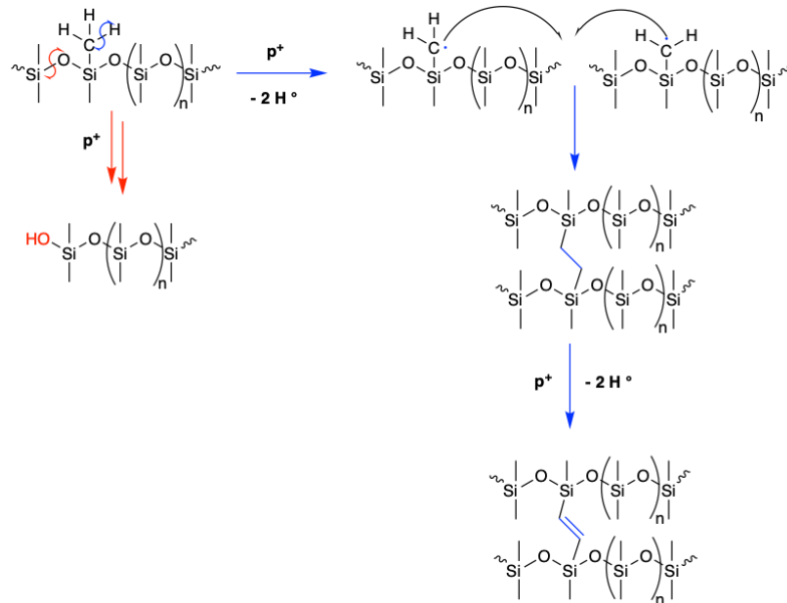


Schéma II-9 : Réarrangements possibles des PDMS après irradiation aux protons.

6. Conclusion

Dans ce premier chapitre expérimental, nous avons démontré qu'il était possible de limiter la fissuration de PDMS soumis à des irradiations aux protons à 240 keV par l'implémentation d'un double réseau permanent/réversible.

Dans un premier temps, la synthèse de ces doubles réseaux possédant différentes compositions a été réalisée. Des taux contrôlés de fonctions allyle et furane ont pu ainsi être introduits au sein d'une matrice de PDMS. La double réticulation du réseau, par hydrosilylation et par réaction de Diels-Alder, a pu être observée par des analyses spectroscopiques FTIR-ATR. La température de la rDA (140 °C) a pu être mise en évidence par des expériences de DSC. Il est important de noter que l'intégration de liaisons permanentes statiques permet au matériau de conserver ses propriétés mécaniques au-delà de la température de rDA tout en conservant les propriétés d'auto-cicatrisation et de remise en forme. Cette avancée permet de proposer de nouveaux matériaux utilisant cette technologie pour des applications à hautes températures.

Dans un second temps, il a été mis en évidence, après bombardement aux protons, une dégradation chimique moins importante des formulations avec un double réseau contenant des fractions permanentes importantes. Ce phénomène se traduit par la limitation, voire la non-apparition, de fissures. La conservation des propriétés optiques, en plus des propriétés

Chapitre II

décrites précédemment, permettent de penser que le développement de ces matériaux est une piste intéressante pour différentes applications spatiales. Ce chapitre avait pour but de démontrer que l'auto-cicatrisation était possible dans des conditions extrêmes telles qu'un vide poussé et la présence d'éléments radiatifs de type proton. Il permet l'ouverture à d'autres chimies qui pourront répondre à de nouvelles caractéristiques comme la diminution de la température de réparation, tout en conservant des propriétés de transparence identiques aux PDMS commerciaux.

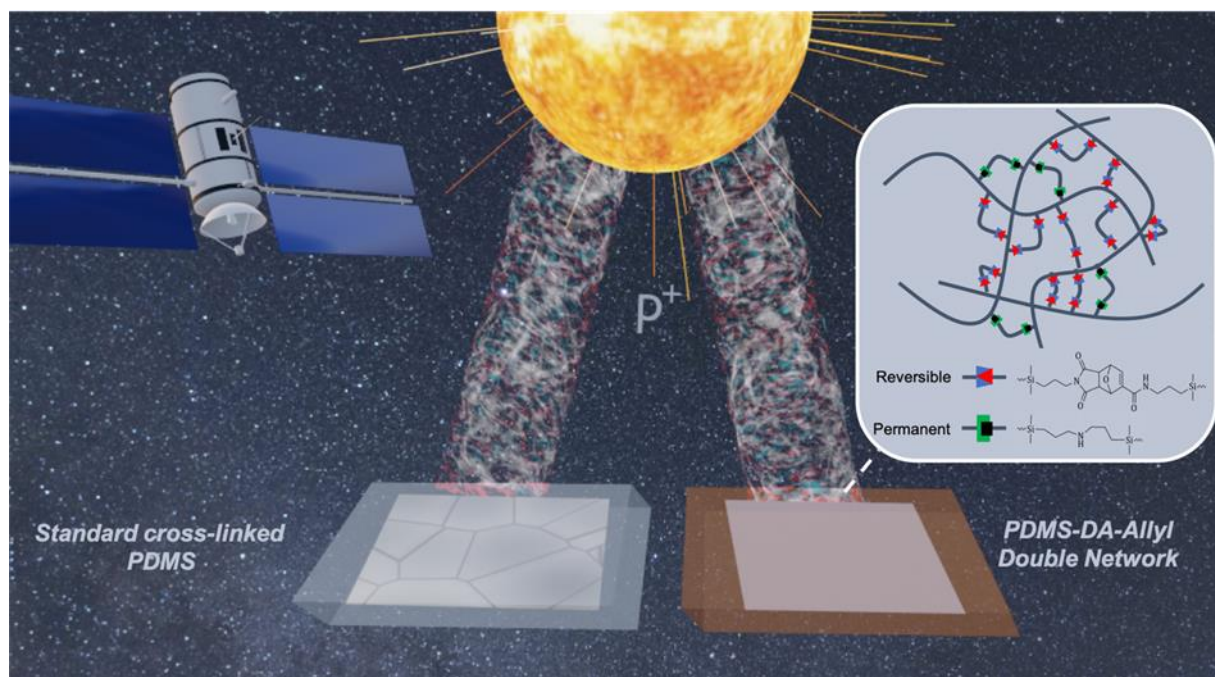


Figure II-19 : Représentation schématique du double réseau résistant aux irradiations protons.

7. Références

- (1) Xiao, H.; Li, C.; Yang, D.; Li, X.; He, S. Optical Degradation of Polydimethylsiloxane under 150 KeV Proton Exposure. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109* (6), 4060–4064. <https://doi.org/10.1002/app.28591>.
- (2) Stevenson, I.; David, L.; Gauthier, C.; Arambourg, L.; Davenas, J.; Vigier, G. Influence of SiO₂ Fillers on the Irradiation Ageing of Silicone Rubbers. *Polymer* **2001**, *42* (22), 9287–9292. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00470-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00470-0).
- (3) Di, M.; He, S.; Li, R.; Yang, D. Resistance to Proton Radiation of Nano-TiO₂ Modified Silicone Rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2006**, *252* (2), 212–218.

- <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.08.008>.
- (4) Planes, M.; Brand, J.; Lewandowski, S.; Remaury, S.; Solé, S.; Le Coz, C.; Carlotti, S.; Sèbe, G. Improvement of the Thermal and Optical Performances of Protective Polydimethylsiloxane Space Coatings with Cellulose Nanocrystal Additives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (41), 28030–28039. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09043>.
 - (5) Lansade, D.; Lewandowski, S.; Remaury, S.; Sierra, G.; Solé, S.; Perraud, S.; Carlotti, S. Enhanced Resistance to Proton Irradiation of Poly(Dimethylsiloxane) Resins through Surface Embedding of Silica Photonic Crystals. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, *176*, 109163. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109163>.
 - (6) White, S. R.; Sottos, N. R.; Geubelle, P. H.; Moore, J. S.; Kessler, M. R.; Sriram, S. R.; Brown, E. N.; Viswanathan, S. Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature* **2001**, *409* (6822), 794–797. <https://doi.org/10.1038/35057232>.
 - (7) Cho, S. H.; Andersson, H. M.; White, S. R.; Sottos, N. R.; Braun, P. V. Polydimethylsiloxane-Based Self-Healing Materials. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (8), 997–1000. <https://doi.org/10.1002/adma.200501814>.
 - (8) Keller, M. W.; White, S. R.; Sottos, N. R. A Self-Healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer. *Adv. Funct. Materials* **2007**, *17* (14), 2399–2404. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700086>.
 - (9) Zhu, D. Y.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Self-Healing Polymeric Materials Based on Microencapsulated Healing Agents: From Design to Preparation. *Progress in Polymer Science* **2015**, *49–50*, 175–220. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.07.002>.
 - (10) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A Thermally Re-Mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **2002**, *295* (5560), 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
 - (11) Hammer, L.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds. *Polymers* **2021**, *13* (3), 396. <https://doi.org/10.3390/polym13030396>.
 - (12) Zhao, J.; Xu, R.; Luo, G.; Wu, J.; Xia, H. A Self-Healing, Re-Moldable and Biocompatible Crosslinked Polysiloxane Elastomer. *J. Mater. Chem. B* **2016**, *4* (5), 982–989. <https://doi.org/10.1039/C5TB02036K>.
 - (13) Argyle, M.; Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5* (1), 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>.
 - (14) Seltzer, S. Stopping-Powers and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions, NIST Standard Reference Database 124, 1993. <https://doi.org/10.18434/T4NC7P>.
 - (15) Zhang, L.; Xu, Z.; Wei, Q.; He, S. Effect of 200keV Proton Irradiation on the Properties of Methyl Silicone Rubber. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, *75* (2), 350–355. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.022>.
 - (16) Cash, J. J.; Kubo, T.; Dobbins, D. J.; Sumerlin, B. S. Maximizing the Symbiosis of Static and Dynamic Bonds in Self-Healing Boronic Ester Networks. *Polymer Chemistry* **2018**, *9* (15), 2011–2020. <https://doi.org/10.1039/C8PY00123E>.

Chapitre III : Élaboration d'un réseau supramoléculaire par combinaison de liaisons urée et imine linéaires pour l'obtention de poly(diméthylsiloxane) auto-cicatrisant en environnement spatial

1. Introduction

Après avoir démontré dans le chapitre précédent que l'auto-cicatrisation était possible dans une composante de l'environnement GEO simulé, à savoir les radiations protons, un cahier des charges plus spécifique définissant le matériau souhaité a été élaboré. Un des inconvénients majeurs du système précédemment développé (PDMS-DA_x-Allyl_y) était la nécessité d'apporter de l'énergie au système afin de générer sa cicatrisation. Cela peut être un frein à certaines applications spécifiques sur un satellite, qui ne subissent pas de variation de température. L'objectif étant d'obtenir des matériaux auto-réparants pour des applications spatiales, ces derniers doivent toujours pouvoir résister aux cycles thermiques, au vide poussé, ainsi qu'aux particules énergétiques. De plus, la coloration des PDMS-DA_x-Allyl_y limite leurs utilisations pour des applications de revêtements thermo-optiques de par l'absorbance des photons dans le domaine du visible, entre autres. Pour pouvoir développer des revêtements de protection pour des cellules solaires, il faudrait s'affranchir de la coloration des matériaux induite par la chimie mais aussi de l'utilisation des catalyseurs qui peuvent migrer ou se dégrader en contact de l'environnement spatial¹. Nous avons donc ajouté à notre cahier des charges les conditions suivantes : la transparence, l'absence de coloration, de catalyseur et une auto-cicatrisation à température ambiante. Toujours dans le but de prolonger la durée de vie des matériaux, et *de facto*, celles des missions des satellites, les matériaux doivent aussi préserver leurs propriétés mécaniques lors du processus de cicatrisation. Comme décrit dans la littérature, les fonctions imine sont connues pour être réversibles à température ambiante sans l'utilisation de catalyseur²⁻⁴. Afin d'obtenir des propriétés différentes de celles obtenues par l'implémentation de chimies dynamiques seules, une combinaison de deux chimies a été réalisée : celle des imines couplées à la présence de

Chapitre III

liaisons hydrogène. Récemment, Yang *et al.* ont décrit un protocole simple afin de préparer des PDMS auto-cicatrisants par ajout de ces fonctions pour l'obtention de capteurs flexibles⁵. Leur stratégie de synthèse est basée sur une fonctionnalisation totale des amines d'un PDMS commercial. Nous nous sommes inspirés de ces travaux afin d'obtenir des matériaux qui respectent le cahier des charges décrit précédemment, à savoir une transparence ainsi qu'une cicatrisation à température ambiante. Dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation des matériaux notés PDMS-Urée_x-Imine_y sera décrite, ainsi qu'une étude sur les propriétés d'auto-cicatrisation de ces matériaux pour terminer sur l'évaluation de leur résistance à un environnement spatial simulé.

2. Synthèse et caractérisations de PDMS-Urée_x-Imine_y

2.1. Précurseurs commerciaux

Dans ce chapitre, deux précurseurs commerciaux ont été utilisés, le DMS-A12 de chez Gelest, et l'AB109370 de chez ABCR (Schéma III-1). Tous les deux sont des PDMS terminés aminopropyle, avec des masses molaires respectives de 900 et 3000 g.mol⁻¹.

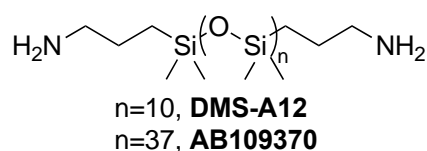


Schéma III-1 : PDMS terminés amine.

2.2. Modification chimique de PDMS terminés amine

Les PDMS-Urée-Imine (Schéma III-2) sont préparés à partir des précurseurs commerciaux, en deux étapes : l'ajout des fonctions urée puis des fonctions imine (Protocole 7).

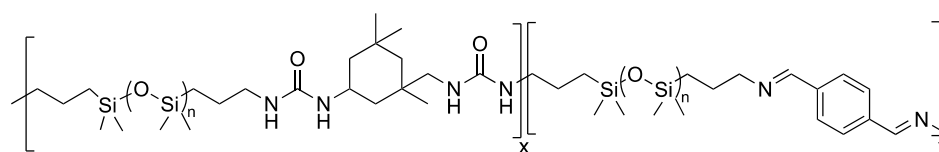


Schéma III-2 : PDMS-Urée_x-Imine_y.

Dans un premier temps, les amines primaires des PDMS réagissent par addition avec les isocyanates du diisocyanate d'isophorone (IPDI) pour former les fonctions urée (Schéma III-3). Des pourcentages allant de 30% à 100% de fonctions urée ont été visés.

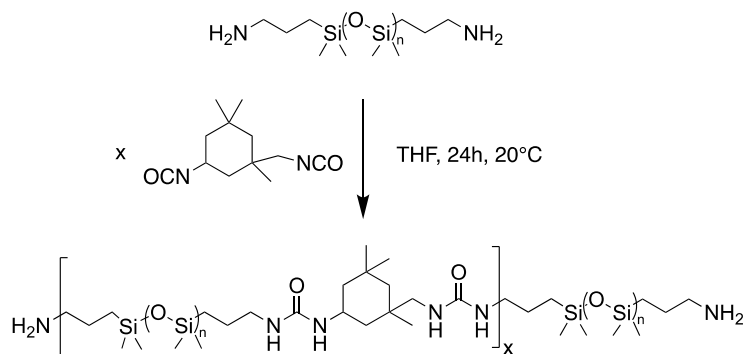


Schéma III-3 : Réaction d'addition de l'isocyanate sur un PDMS terminé aminopropyle.

Dans un second temps, les amines libres restantes ont été fonctionnalisées par condensation des aldéhydes du téréphtaldéhyde afin de former les fonctions imine (Schéma III-4). Des pourcentages allant de 0 à 70% de fonctions imine ont été visés. La synthèse des PDMS-Urée-Imine et la représentation schématique du réseau supramoléculaire sont illustrées Figure III-1.

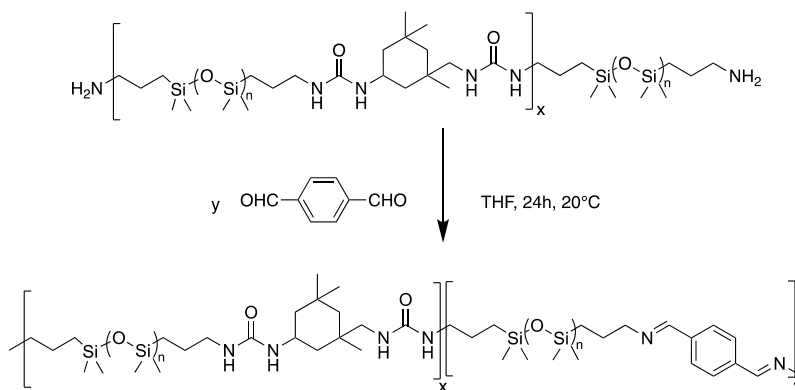


Schéma III-4 : Réaction de condensation du téréphtaldéhyde sur le PDMS-Urée_x formant le PDMS-Urée_x-Imine_y.

Chapitre III

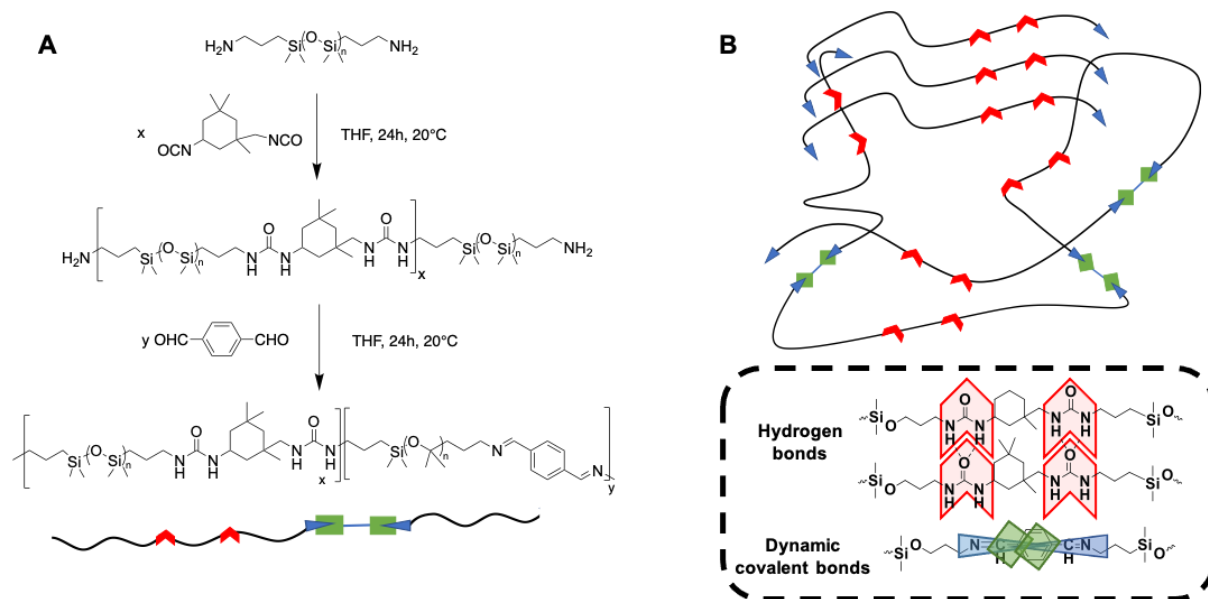


Figure III-1 : Représentation A) de la synthèse des PDMS-Urée-Imine et B) du réseau supramoléculaire.

La Figure III-2 permet de déterminer le taux d'incorporation des fonctions urée et imine en comparant les spectres RMN ^1H de l'IPDI, du PDMS terminé amine et du produit final. L'apparition des pics à 8.28 et 7.76 ppm correspondant à la fonction imine et aux protons aromatiques, confirment la structure attendue du polymère (Figure III-2C). En intégrant ces pics, et celui à 3.6 ppm correspondant au proton 1 de l'IPDI, la proportion des fonctions urée et imine réellement incorporées peut être déterminée. En effet, le calibrage a été fait par rapport au pic c correspondant au CH_2 de la chaîne aliphatique du PDMS qui a été intégré pour 4 protons afin que le pourcentage des fonctions urée et imine soit facilement lisible. Le facteur 4 entre les protons 1 des CH des fonctions urée et des fonctions imine nous confirme la bonne incorporation de l'un par rapport à l'autre. La notation PDMS-Urée $_x$ -Imine $_y$ sera utilisée pour la suite de ce chapitre avec x et y les fractions molaires d'urée et imine réellement incorporées et obtenues par RMN du proton.

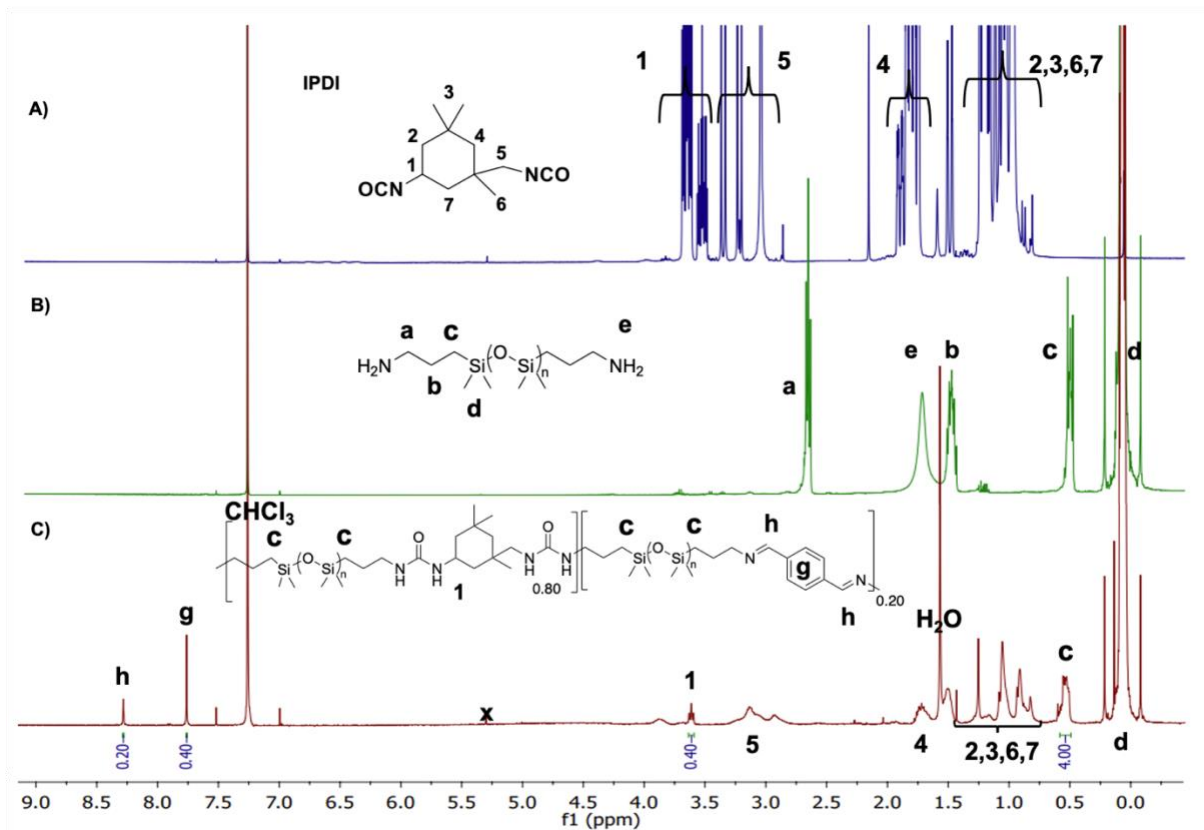


Figure III-2 : Spectres RMN ^1H de A) IPDI B) PDMS terminé aminopropyle C) PDMS-Urée $_{0.80}$ -Imine $_{0.20}$.

Cette démarche a été réalisée pour les différents systèmes et compositions et les résultats sont présentés Figure III-3 et Figure III-4.

Une fonctionnalisation plus importante en fonctions imine n'a pas été exploitée en raison de la faible tenue mécanique des PDMS ne possédant pas de liaisons hydrogène. En effet, le PDMS présentant uniquement des fonctions imine (100%) a été réalisé mais demeurait visqueux. L'absence d'urée, et donc d'interactions supramoléculaires entre les chaînes linéaires du PDMS, empêche l'intégrité structurale du matériau. Comme évoqué lors du Chapitre I, les fonctions imine sont dynamiques. Des échanges peuvent avoir lieu entre une amine primaire et une imine (transimination) ou par réaction entre deux fonctions imine (métathèse). Comme lors du Chapitre II, l'ajout de points de réticulation (ici physiques) permettrait le rapprochement des fonctions réversibles (imine) et donc l'amélioration de la cicatrisation. Ce point sera discuté dans la Partie 3.1.

Chapitre III

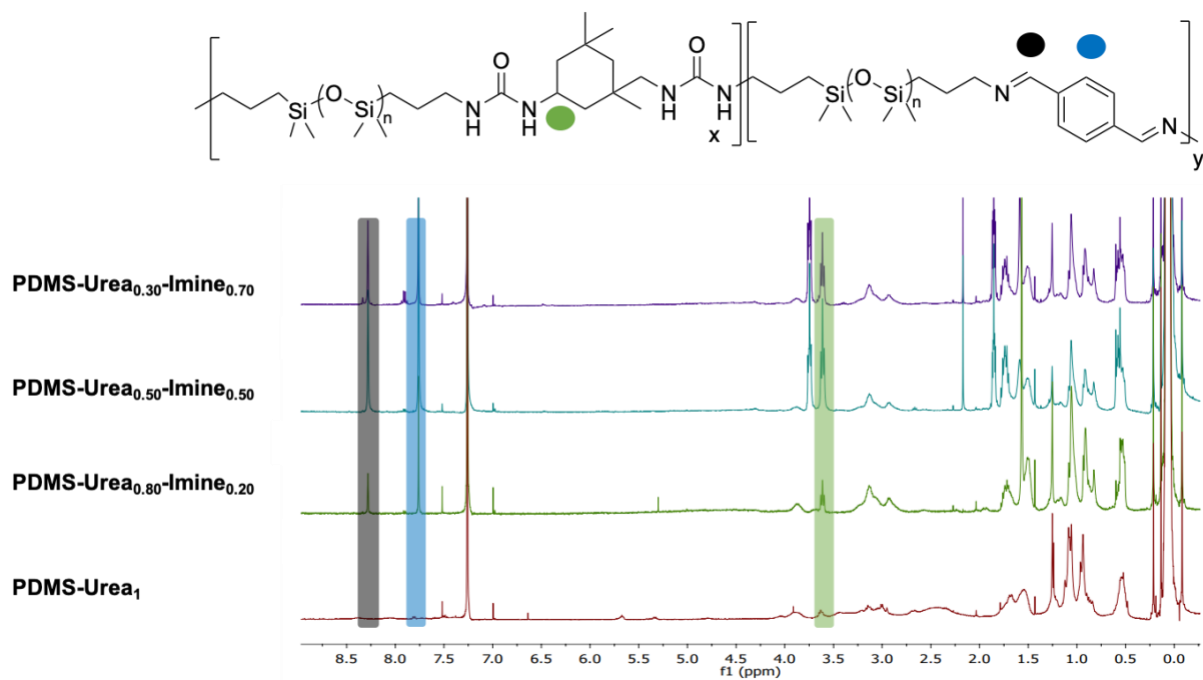


Figure III-3 : Spectres RMN ¹H de PDMS-Urée_x-Imine_y de différentes compositions ($M = 3000 \text{ g.mol}^{-1}$).

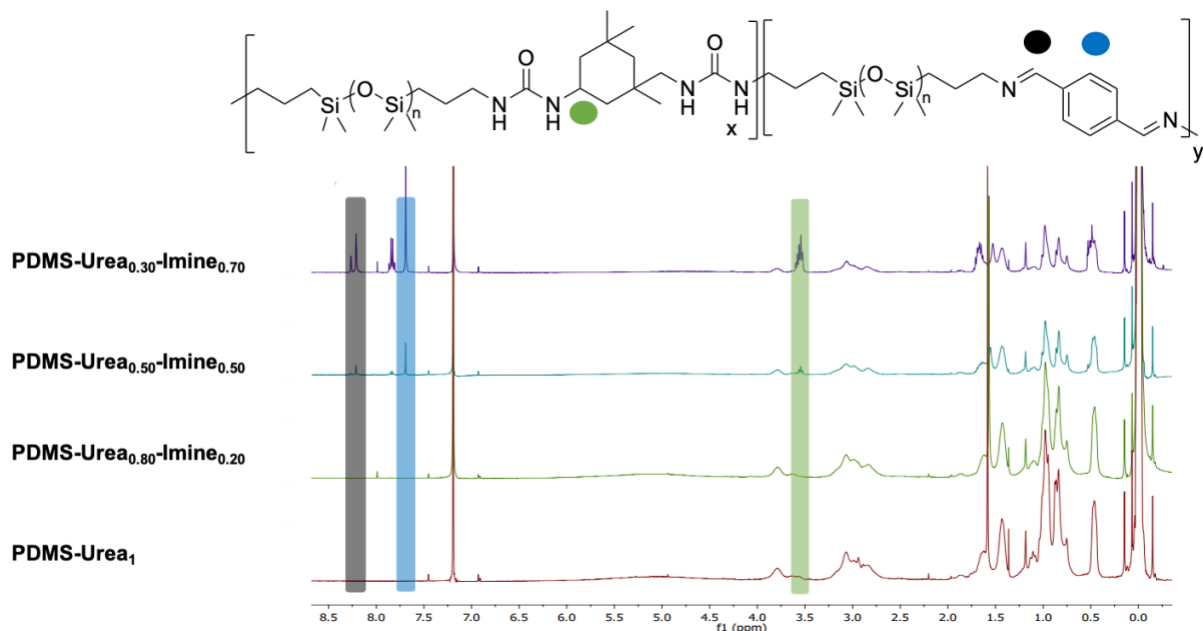


Figure III-4 : Spectres RMN ¹H de PDMS-Urée_x-Imine_y de différentes compositions ($M = 900 \text{ g.mol}^{-1}$).

2.3. Analyse des propriétés thermiques des PDMS-Urée_x-Imine_y

Après la synthèse des PDMS-Urée_x-Imine_y avec des précurseurs de deux masses molaires différentes, leurs propriétés thermiques ont été étudiées. Dans un premier temps, des analyses de DSC ont été réalisées (Figure III-5). Nous remarquons que la température de transition vitreuse des matériaux, peu importe le taux de fonctionnalisation, reste proche de celle de la référence commerciale, environ -120 °C (MAPSIL®QS1123). Comme pour le chapitre précédant, l'ajout des fonctions organiques a un effet négligeable sur la Tg. De plus, on peut noter que l'utilisation d'un précurseur de masse molaire différente ne change pas non plus la Tg malgré une proportion trois fois plus importante d'entités organiques pour une masse identique avec le précurseur de 900 g.mol⁻¹.

La vérification de ce paramètre est primordiale (température de transition vitreuse très basse) pour les applications spatiales afin d'avoir un matériau de mêmes propriétés sur une grande gamme de température.

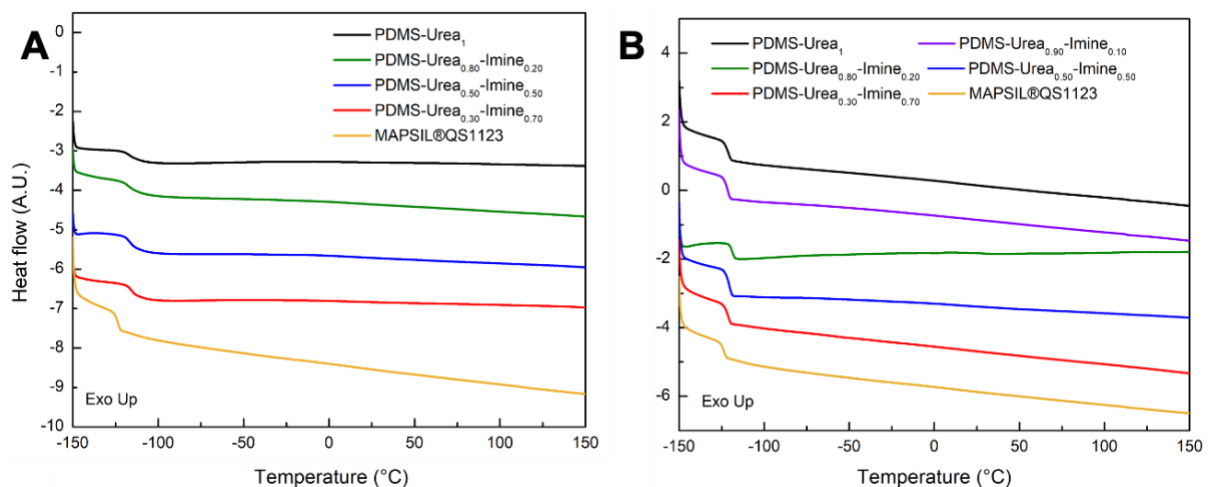


Figure III-5 : Thermogrammes obtenus par DSC de la MAPSIL®QS1123 et des PDMS-Urée_x-Imine_y avec un précurseur de A) 900.g.mol⁻¹ B) 3000.g.mol⁻¹.

Les propriétés de résistance thermique ont été étudiées par des analyses thermogravimétriques (TGA) sous atmosphère inerte entre 25 et 650 °C. De manière générale, on observe une dégradation plus rapide des PDMS-Urée_x-Imine_y contrairement à la référence commerciale (Figure III-6). Ceci est expliqué par la présence des fonctions organiques qui se dégradent plus rapidement qu'un PDMS réticulé par hydrosilylation. En regardant attentivement chaque thermogramme individuellement, une tendance est observée. Pour le

Chapitre III

précurseur à $3\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure III-6B), la dégradation la plus rapide est celle du PDMS-Urée₁ ($T_{d50\%} = 403\ ^\circ\text{C}$), suivi par le PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} ($T_{d50\%} = 441\ ^\circ\text{C}$), le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} ($T_{d50\%} = 482\ ^\circ\text{C}$), puis ceux avec la plus grande proportion de fonctions imine PDMS-Urée_{0.50}-Imine_{0.50} ($T_{d50\%} = 540\ ^\circ\text{C}$), PDMS-Urée_{0.30}-Imine_{0.70} ($T_{d50\%} = 560\ ^\circ\text{C}$) (Tableau III-1). La résistance thermique des polymères est améliorée par la présence d'une quantité importante de fonctions imine aromatiques au dépend des fonctions urée. Cette tendance est également observée pour les PDMS-Urée_x-Imine_y à $900\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure III-6A, Tableau III-1). Pour un matériau avec la même composition, mais avec une masse molaire différente, la dégradation varie. Pour le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} par exemple une température de dégradation à 50% de $482\ ^\circ\text{C}$ est obtenue pour le précurseur à $3\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre $416\ ^\circ\text{C}$ à $900\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que, pour une masse donnée, le polymère de plus forte masse molaire présente une quantité de fonctions organiques moins importante et est moins sujet à la dégradation thermique. Ceci est valable pour toutes les compositions. En conclusion, les masses molaires des précurseurs ne changent pas leurs températures de transition vitreuse mais ont un impact sur leurs dégradations thermiques. Une dégradation plus lente est obtenue pour des précurseurs de masse molaires plus importante. Pour la suite de ce chapitre, nous avons décidé d'étudier plus en détails les matériaux qui possèdent les meilleures propriétés de résistance thermique, c'est-à-dire ceux synthétisés à partir du précurseur de $3\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

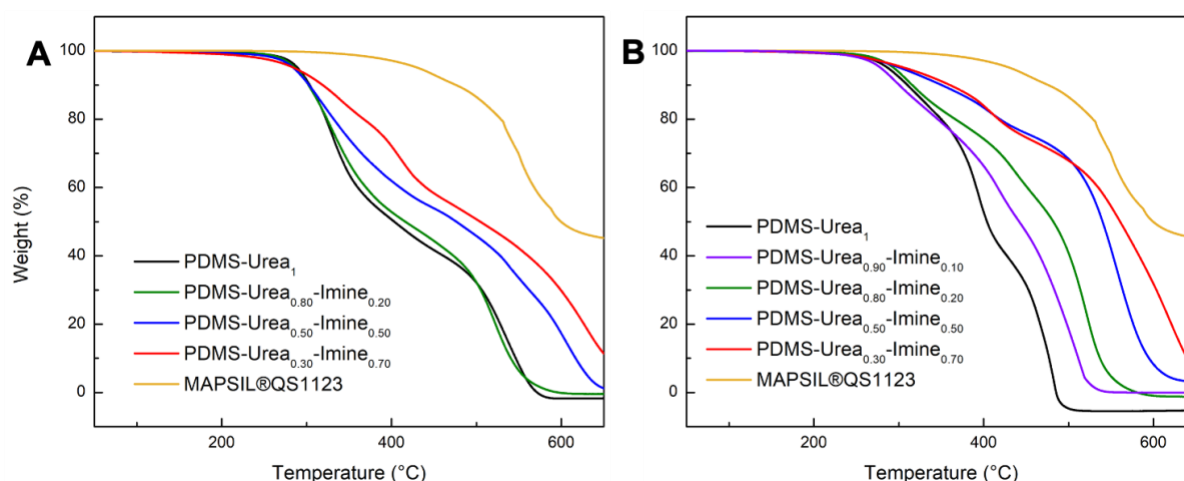


Figure III-6 : Thermogrammes obtenus par TGA de la MAPSIL®QS1123 et des PDMS-Urée_x-Imine_y avec un précurseur de A) $900\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ B) $3\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tableau III-1 : Températures de dégradation à 5 et 50% en fonction de la masse molaire des précurseurs.

Sample name	900 g.mol ⁻¹		3 000 g.mol ⁻¹	
	Td _{5%} (°C)	Td _{50%} (°C)	Td _{5%} (°C)	Td _{50%} (°C)
PDMS-Urea ₁	289	400	285	403
PDMS-Urea _{0.90} -Imine _{0.10}	-	-	279	441
PDMS-Urea _{0.80} -Imine _{0.20}	286	416	295	482
PDMS-Urea _{0.50} -Imine _{0.50}	284	478	300	540
PDMS-Urea _{0.30} -Imine _{0.70}	285	504	308	560
MAPSIL®QS1123	-	-	432*	599*

*masse molaire différente de 3 000 g.mol⁻¹

2.4. Analyse des propriétés thermo-mécaniques des PDMS-Urée_x-Imine_y

Les propriétés thermo-mécaniques du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} et de la MAPSIL®QS1123 ont été étudiées par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) en compression (Figure III-7). Le polymère commercial possède un module élastique stable sur une gamme de température allant de 25 à 150 °C ($E' = 1.0 \cdot 10^5$ Pa). Le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} présente un module élastique 4 fois plus important que la référence commerciale sur la même gamme de température ($E' = 4.0 \cdot 10^5$ Pa). Ceci indique que les interactions supramoléculaires et les unités aromatiques de ce système permettent au matériau d'être plus rigide qu'un PDMS réticulé de manière conventionnelle (hydrosilylation) lorsqu'ils sont sollicités en compression. Cependant, la chute du module élastique à partir de 80 °C indique la rupture des liaisons hydrogène jusqu'au fluage du matériau à 120 °C qui empêche l'analyse de se poursuivre. Même si le matériau est plus rigide que la référence industrielle à température ambiante, ce système est instable à température plus élevée (> 80° C) ce qui peut être problématique pour les applications visées dans ce projet. Une autre approche visant à éviter ce fluage sera étudiée dans le Chapitre IV.

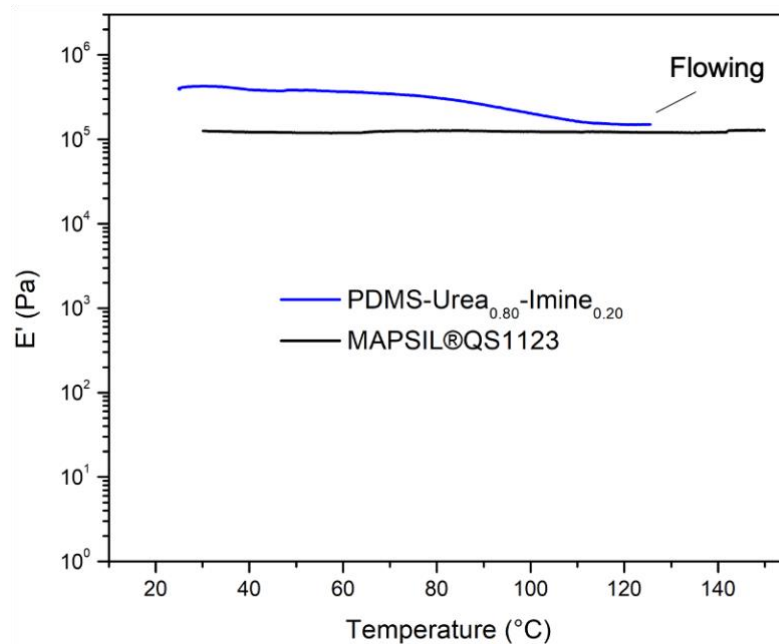


Figure III-7 : Thermogrammes obtenus par Analyse Mécanique Dynamique du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} et de la MAPSIL®QS1123.

3. Étude de l'auto-cicatrisation

3.1. Mise en évidence de l'auto-cicatrisation

Une étude quantitative des cinétiques d'auto-cicatrisation a été réalisée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Tout d'abord, une entaille est réalisée sur le matériau avec une lame de rasoir, et une analyse par AFM est effectuée pour obtenir la profondeur de l'entaille au temps initial. Par la suite, d'autres analyses à différents temps sont effectuées. Une efficacité de cicatrisation est obtenue en divisant la profondeur de l'entaille au temps t par la profondeur initiale (Équation 3). Afin d'être homogène sur les différentes analyses, une moyenne de 3 profondeurs est réalisée pour chaque échantillon (Figure III-8). Par exemple, une efficacité de cicatrisation de 60% est obtenue en 52 minutes pour le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} (Tableau III-2).

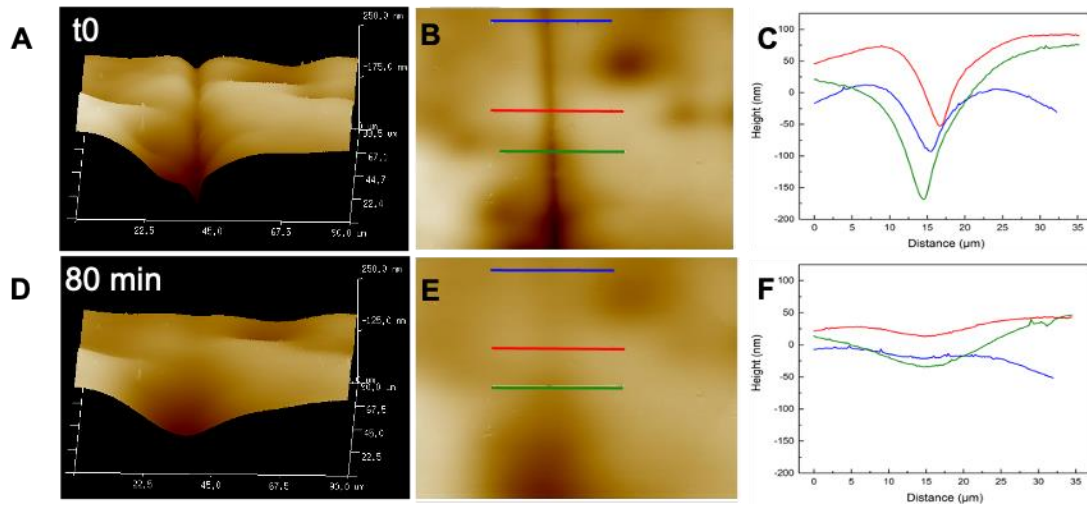


Figure III-8 : Images obtenues par AFM du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} : Images 3D A) après entaille D) après 80 minutes. Images 2D B) après entaille E) après 80 minutes. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D C) après entaille F) après 80 minutes.

Cette procédure a été appliquée aux différents matériaux avec des compositions variables et les résultats sont représentés sur les Figure III-9, III-11 et III-12.

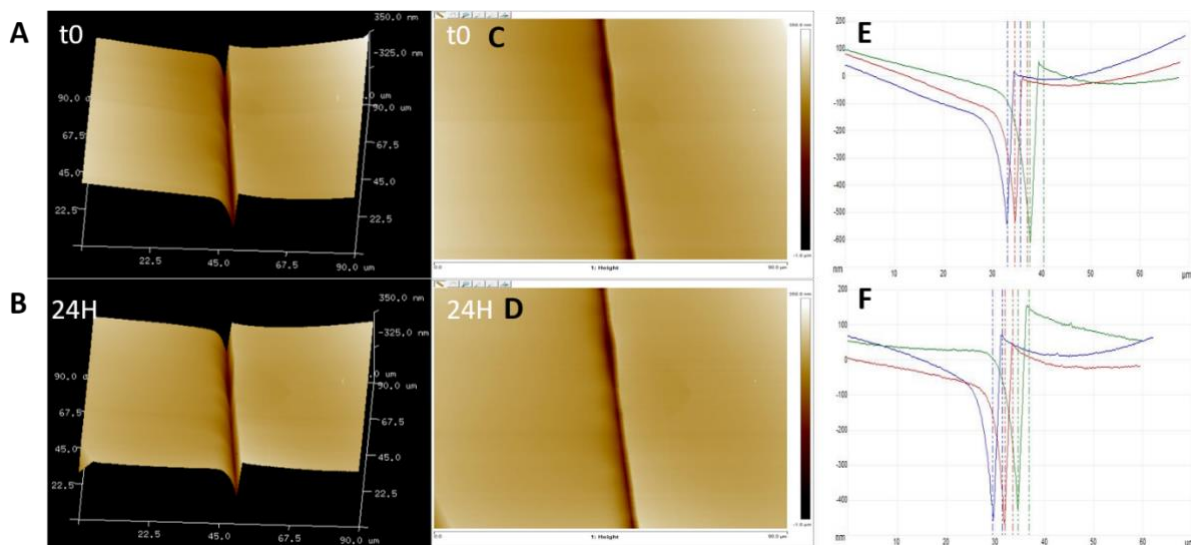


Figure III-9 : Images obtenues par AFM de la MAPSIL®QS1123 : Images 3D A) après entaille B) après 24 h. Images 2D C) après entaille D) après 24 h. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D E) après entaille F) après 24 h.

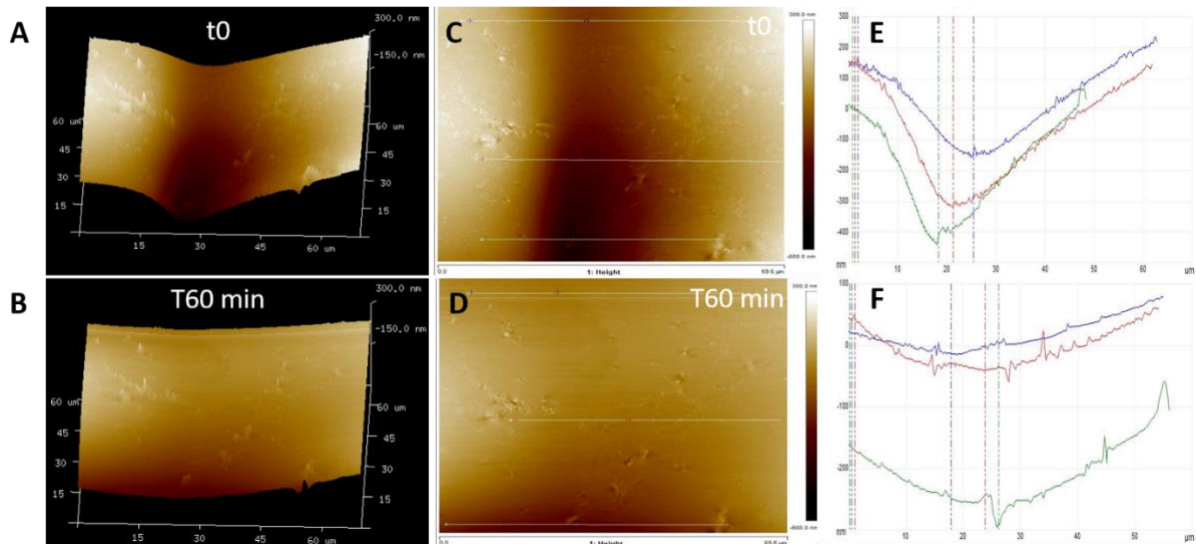


Figure III-10 : Images obtenues par AFM du PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} : Images 3D A) après entaille B) après 1 h. Images 2D C) après entaille D) après 1 h. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D E) après entaille F) après 1 h.

Comme attendu, la référence commerciale ne présente pas de propriétés de cicatrisation même après 24 h (Figure III-9, Figure III-11). Le PDMS-Urée₁ présente une cinétique de cicatrisation lente, 19 h pour 60% (Tableau III-2). Cependant, l'ajout de fonctions imine permet une cinétique de cicatrisation très rapide, allant de 40 min à 110 min selon la composition pour atteindre les 60%. Une tendance claire se dégage concernant les rapports urée/imine. Les taux de recouvrement suivent l'ordre suivant : PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} guérit le plus rapidement, suivi par le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} et le PDMS-Urée_{0.70}-Imine_{0.30}, avant d'atteindre un plateau pour les PDMS-Urée_{0.60}-Imine_{0.40} et PDMS-Urée_{0.50}-Imine_{0.50}. Ceci peut être expliqué par la proportion des liaisons hydrogène et des liaisons imine dynamiques. La présence des liaisons imine est nécessaire à une cicatrisation rapide comme l'illustre la cinétique lente du matériau présentant uniquement des liaisons hydrogène (60% en 19 h). A l'inverse, la diminution des liaisons hydrogène au profit des liaisons imine abaisse graduellement les cinétiques de cicatrisation. Une proportion plus importante de liaisons hydrogène induit une réticulation physique plus grande, ce qui permet le rapprochement des liaisons dynamiques et l'accélération des échanges. Comme le montre la Figure III-10, une cicatrisation rapide est observée pour le PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} (60% en 40 min). Sur la Figure III-10A, nous pouvons remarquer que la profondeur de l'entaille n'est pas homogène. Cette inhomogénéité est la conséquence de la cicatrisation du matériau pendant l'analyse par AFM, qui dure 18 minutes au total. Cette cicatrisation au cours de l'analyse explique pourquoi

la profondeur de l'entaille en bas (début de l'analyse) est plus importante que la profondeur du haut (fin de l'analyse). C'est ce phénomène qui nous a mené à l'utilisation de 3 profondeurs à différents endroits du matériau afin de rester rigoureux. Cette cicatrisation très rapide a également été analysée par microscopie optique ([Vidéo 1](#)). Une disparition totale de l'entaille est observée après 30 minutes. Cependant, par AFM après 30 minutes, un recouvrement de 50% avait été obtenu. Nous pensons que l'analyse de l'efficacité de cicatrisation par AFM est donc primordiale pour caractériser ce phénomène et que la microscopie optique seule ne suffit pas.

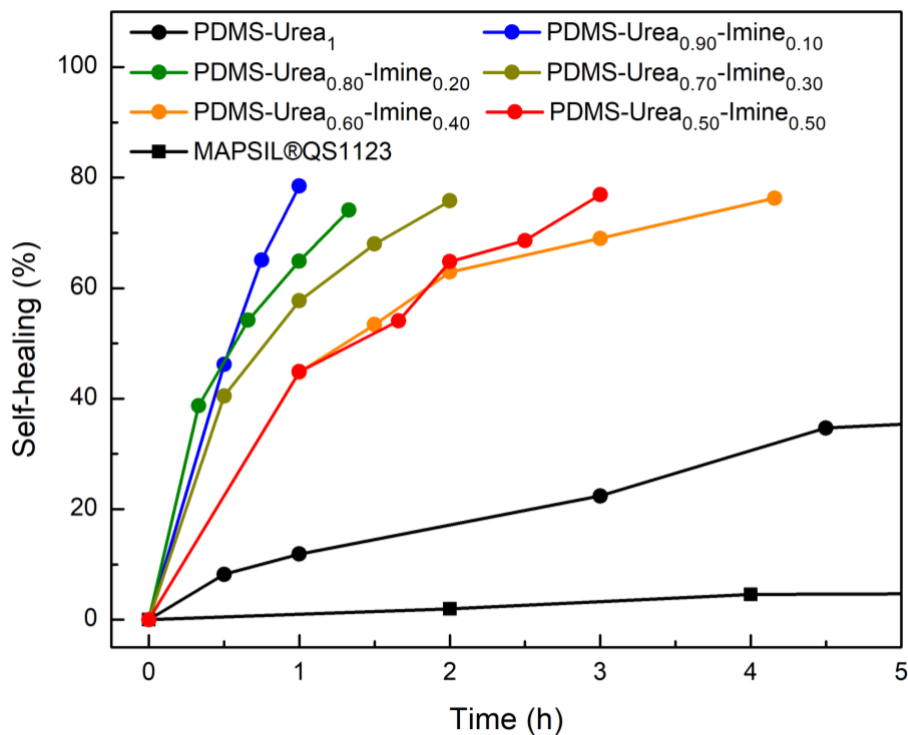


Figure III-11 : Cinétiques d'auto-cicatrisation des différents PDMS-Urée_x-Imine_y et de la MAPSIL®QS1123 obtenues par AFM.

Tableau III-2 : Temps nécessaire par AFM pour atteindre 60% de cicatrisation.

Sample name	Time for 60% self-healing
PDMS-Urea ₁	19 h
PDMS-Urea _{0.90} -Imine _{0.10}	40 min
PDMS-Urea _{0.80} -Imine _{0.20}	52 min
PDMS-Urea _{0.70} -Imine _{0.30}	68 min
PDMS-Urea _{0.60} -Imine _{0.40}	110 min
PDMS-Urea _{0.50} -Imine _{0.50}	110 min

3.2. Étude des propriétés mécaniques avant et après cicatrisation

Afin de tester visuellement l'auto-cicatrisation des matériaux, un barreau de PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} a été coupé en deux morceaux, et remis en contact pendant une heure à température ambiante (Figure III-12). La position de l'entaille est toujours visible mais le matériau semble avoir récupéré ses propriétés élastiques ([Vidéo 2](#)) (Les liens dirigeant vers les vidéos sont disponibles dans la partie Références).

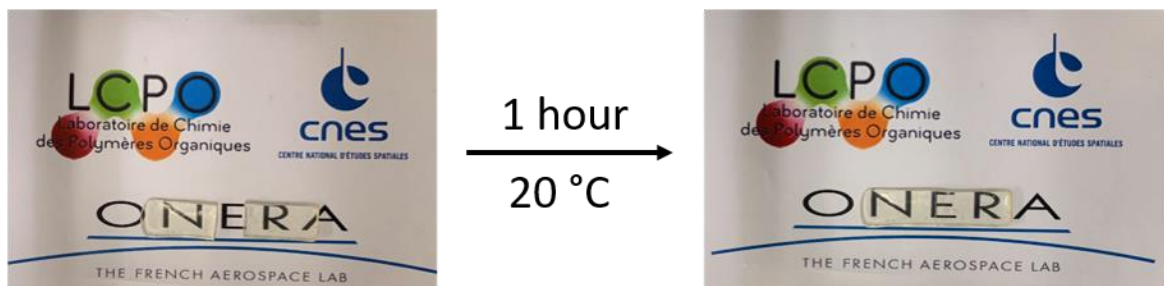


Figure III-12 : Mise en évidence des propriétés de cicatrisation du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20}.

Dans la suite de ce chapitre, les propriétés mécaniques et thermomécaniques des échantillons présentant les cinétiques de cicatrisation les plus rapides ont été étudiées. Tout d'abord, les propriétés mécaniques originales et après des cycles de cicatrisation du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} ont été analysées par des tests de traction à 10 mm.min⁻¹. Le matériau original présente une déformation supérieure à 5 800%, sans rupture du matériau (Figure III-13). L'analyse n'a pu aller plus loin car les limites de l'appareil étaient atteintes. Le module élastique obtenu est relativement bas (0.06 MPa). Comparé au PDMS réticulé chimiquement (Figure III-14), une déformation accrue et une contrainte moins importante à la rupture sont observées. Le polymère auto-cicatrisant a ensuite été coupé en morceaux avant d'être remis en forme conformément au Protocole 6. Après les deux cycles de cicatrisation, le matériau révèle un recouvrement total des propriétés mécaniques initialement observées.

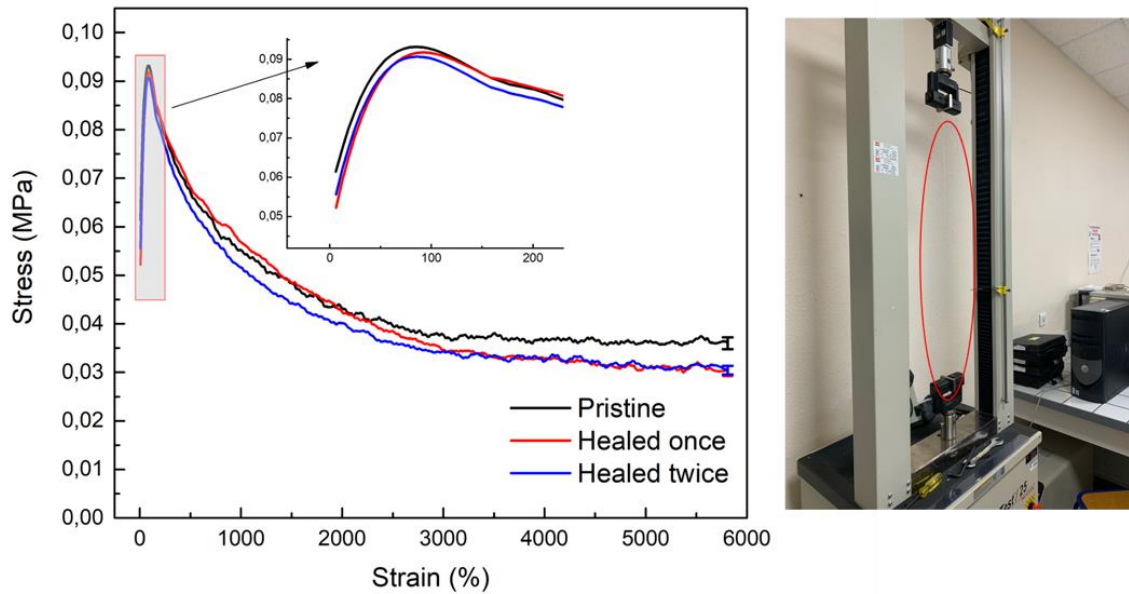


Figure III-13 : Test de traction du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} à une vitesse de 10 mm.min⁻¹ en fonction des cycles de cicatrisation et photo de l'échantillon atteignant le maximum possible.

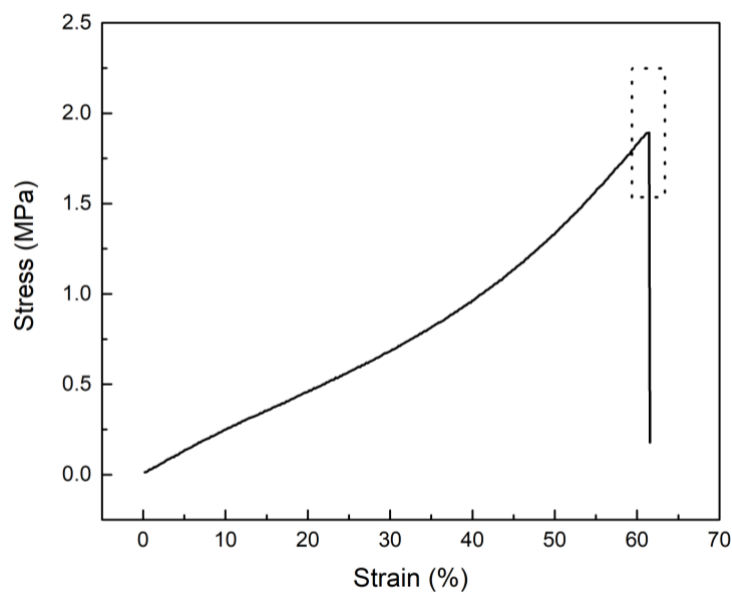


Figure III-14 : Test de traction de la MAPSIL®QS1123 à 10 mm.min⁻¹.

Des déformations aussi importantes ont pu être atteintes de par le temps de l'analyse. À 10 mm.min⁻¹, le réseau de liaison imine a le temps de se réarranger et les liaisons de s'échanger. Des expériences de traction à des vitesses plus importantes ont été réalisées sur le même matériau (Figure III-15). L'augmentation de la vitesse de traction de 10 à 80 mm.min⁻¹ induit une augmentation de la contrainte maximale de 0.095 MPa à 0.6 MPa et à une diminution de la déformation à la rupture de 5 800 à 650%. Ainsi à des vitesses plus importantes, ce matériau se comporte comme un élastomère, ce qui n'était pas le cas à 10 mm.min⁻¹.

Chapitre III

Le Protocole 6 a ensuite été appliqué à ces matériaux afin d'évaluer l'efficacité de cicatrisation par des tests de traction, et a été calculée avec l'Équation 3. Une efficacité de cicatrisation supérieure à 70% est obtenue peu importe la vitesse ou le cycle de cicatrisation (Tableau III-3).

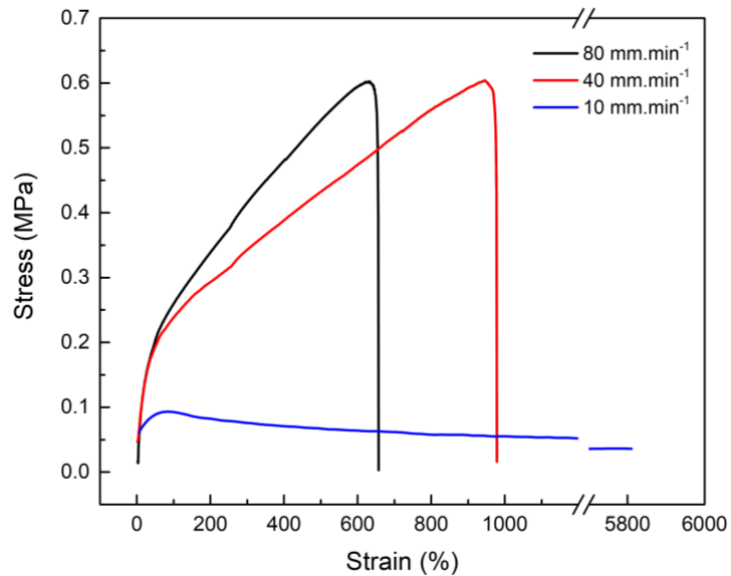


Figure III-15 : Tests de traction du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} à différentes vitesses.

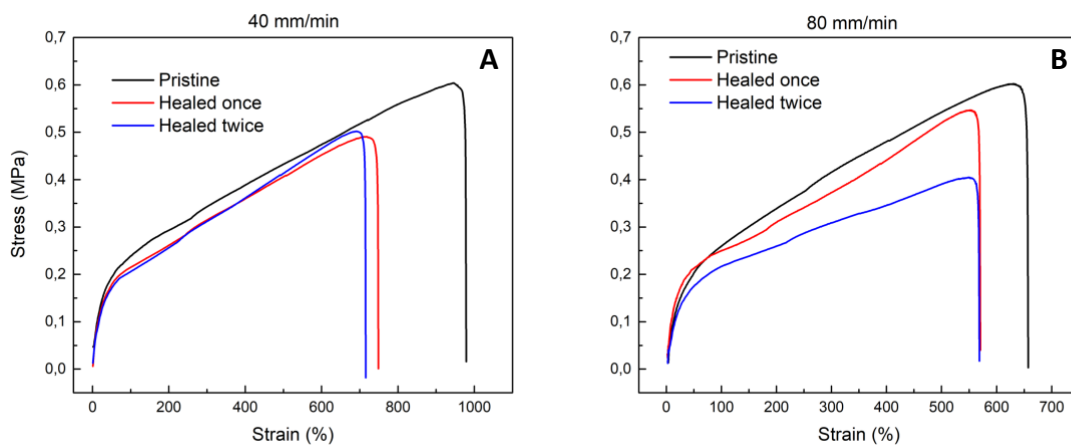


Figure III-16 : Tests de traction du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} en fonction des cycles de cicatrisation à des vitesses de traction de A) 40 mm.min⁻¹ et B) 80 mm.min⁻¹.

Tableau III-3 : Propriétés mécaniques et efficacité de cicatrisation du PDMS-Urée_{0,80}-Imine_{0,20} en fonction de la vitesse de traction et du cycle de cicatrisation.

PDMS-Urea _{0,80} -Imine _{0,20}	10 mm min ⁻¹			40 mm min ⁻¹			80 mm min ⁻¹		
	σ (MPa)	ε (%)	η (%)	σ (MPa)	ε (%)	η (%)	σ (MPa)	ε (%)	η (%)
Pristine	0.095	5813	-	0.602	945	-	0.602	650	-
Healed once	0.092	5813	100	0.492	729	77	0.549	558	85
Healed twice	0.090	5813	100	0.501	694	73	0.403	557	85

Après avoir observé l'effet de la vitesse de sollicitation du matériau sur les propriétés mécaniques, l'effet de la composition sur les matériaux a été mis en évidence. Nous avons décidé ici de comparer les propriétés mécaniques des matériaux qui possèdent les cinétiques de cicatrisation les plus rapides, PDMS-Urée_{0,90}-Imine_{0,10} et PDMS-Urée_{0,80}-Imine_{0,20} ainsi que la référence qui ne possède pas de fonctions imine et le PDMS-Urée₁, à une vitesse de traction égale à 10 mm.min⁻¹ (Figure III-17). Nous observons que le réseau qui possède un maximum de liaisons hydrogène et pas de fonction imine, le PDMS-Urée₁, présente le module d'Young le plus important, ainsi que la contrainte à la rupture la plus grande et la plus petite déformation à la rupture (420%) (Tableau III-4). D'après le Tableau III-4, nous remarquons que la diminution de la contrainte et du module d'Young sont directement liés à la diminution des liaisons hydrogène. En effet, les fonctions urée permettent la création de point de réticulation physique qui confère à ce réseau supramoléculaire ses propriétés mécaniques alors que l'extension de chaînes par les imines linéaires justifie les déformations supérieures. Il est à noter que les PDMS-Urée₁ et PDMS-Urée_{0,90}-Imine_{0,10} se comportent comme des élastomères contrairement au PDMS-Urée_{0,80}-Imine_{0,20} à une vitesse de traction de 10 mm.min⁻¹. Cette étude démontre le caractère modulable des propriétés mécaniques de ces matériaux, de par leurs compositions, tout en étant capable de récupérer leurs propriétés mécaniques initiales après remise en forme.

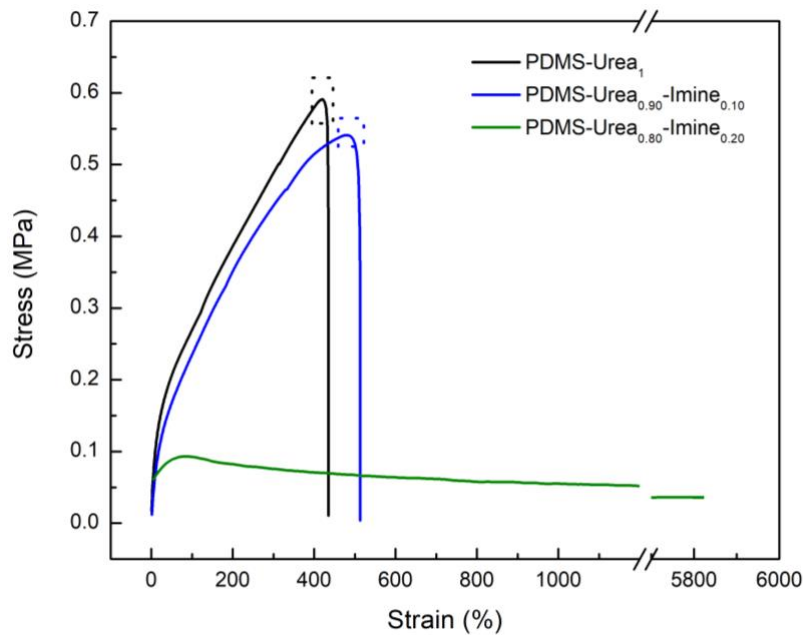


Figure III-17 : Tests de traction du PDMS-Urée_x-Imine_y à 10 mm.min⁻¹.

Tableau III-4 : Récapitulatif des propriétés mécaniques de différents PDMS-Urée_x-Imine_y ainsi que la MAPSIL[®]QS1123.

Sample name	Young modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Strain at break (%)
PDMS-Urea ₁	0.92 ± 0.02	0.59 ± 0.03	420 ± 25
PDMS-Urea _{0.90} -Imine _{0.10}	0.66 ± 0.01	0.55 ± 0.02	485 ± 31
PDMS-Urea _{0.80} -Imine _{0.20}	0.06 ± 0.01	0.04 ± 0.01	5810
MAPSIL [®] QS1123	2.16 ± 0.28	1.89 ± 0.36	61 ± 2

3.3. Étude de la relaxation de contrainte

Les propriétés viscoélastiques de ces réseaux supramoléculaires ont été étudiées par rhéologie. Des expériences de relaxation de contrainte ont été effectuées par application d'une contrainte angulaire constante (1%) à différentes températures. Une normalisation des modules de relaxation (G/G_0) a été réalisée et le temps caractéristique de relaxation (τ) a été obtenu lorsque G/G_0 est égal à $1/e$ (constante de Neper) conformément au modèle de Maxwell pour la relaxation des contraintes. L'application de la loi d'Arrhenius permet ainsi de remonter aux énergies d'activation (E_a) du réseau (Figure III-18). Il a été choisi de travailler entre 25 et 55 °C car c'est le domaine de température où les liaisons hydrogène sont encore

existantes d'après les analyses de DMA. Comme nous l'avons vu précédemment au § 2.4, à plus hautes températures, le matériau flue à cause de la rupture du réseau supramoléculaire. Les courbes représentant les relaxations de contrainte à 25 °C sont représentées Figure III-19. Les temps de relaxation des PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} et PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} ont un ordre de grandeur similaire (≈ 1 s) alors que le PDMS-Urée₁ relaxe plus lentement (24 s) (Tableau III-5). Par conséquent, l'introduction des imines, qui peuvent s'échanger de manière dynamique, est primordiale afin d'obtenir des vitesses de relaxation rapides. Il est à noter que les temps de relaxation des PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} et PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} sont de 1.2 et 1.6 s, respectivement. Cette tendance est en accord avec les résultats de cinétique de cicatrisation obtenus par AFM, avec le 1^{er} matériau qui guérissait un peu plus rapidement que le 2nd. Les temps de relaxation en logarithme népérien en fonction de l'inverse de la température sont rapportés Figure III-20. Les trois échantillons semblent suivre un comportement linéaire dans ces axes, soit la loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation sont de 62.9 kJ.mol⁻¹ pour le PDMS-Urée₁, 27.3 kJ.mol⁻¹ pour le PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} et 19.3 kJ.mol⁻¹ pour le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} (Tableau III-5). Ce comportement ne suit pas la même tendance que les temps de relaxation. En effet, l'énergie d'activation représente la sensibilité thermique d'une réaction et non sa cinétique absolue⁶. L'énergie d'activation (Ea) du flux visqueux est principalement influencée par l'énergie d'activation requise pour la réaction d'échange de liaison, mais peut être affectée par de nombreuses propriétés du réseau, y compris la densité de réticulation⁷. En ce qui concerne ces trois polymères, il est clair que l'Ea augmente avec la proportion de fonctions urée. Ces résultats confirment à nouveau l'implication des urées dans la réticulation physique de ce réseau supramoléculaire.

Tableau III-5 : Temps de relaxation et énergies d'activation déterminés par rhéologie.

Sample name	Characteristic relaxation time at 25°C [s]	Ea (kJ.mol ⁻¹)
PDMS-Urea ₁	24	62.9
PDMS-Urea _{0.90} -Imine _{0.10}	1.2	27.3
PDMS-Urea _{0.80} -Imine _{0.20}	1.6	19.3

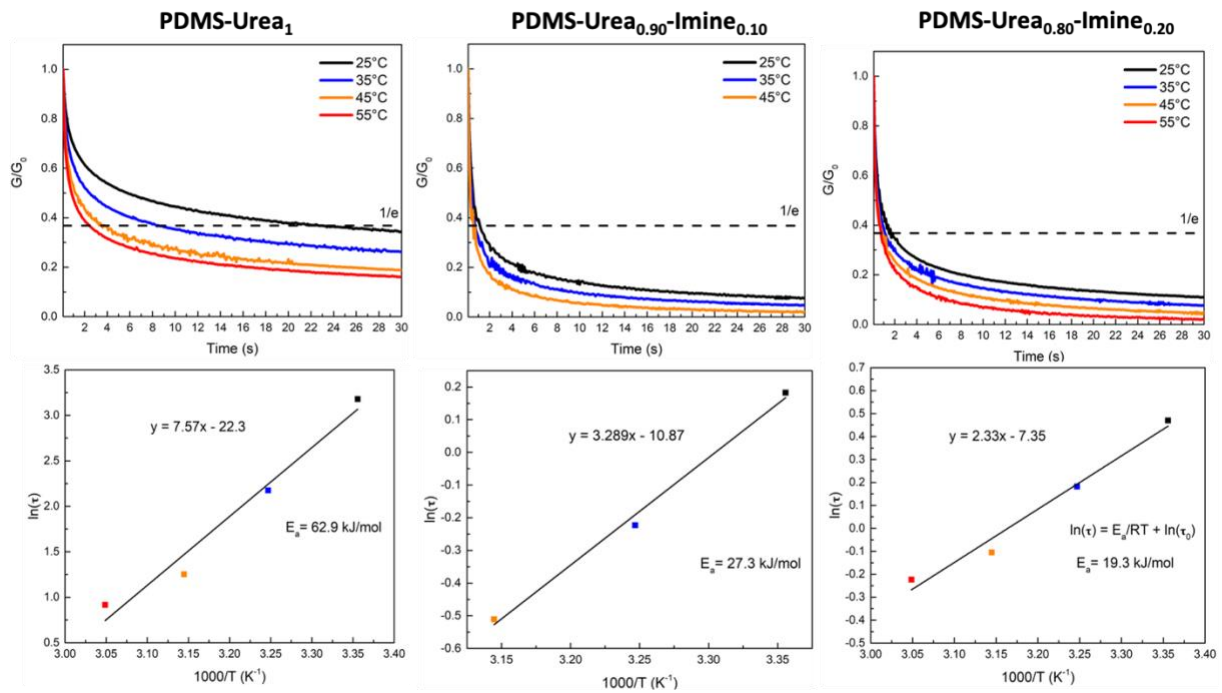


Figure III-18 : Relaxation normalisée des contraintes des PDMS-Urée₁, PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} et PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} entre 25 et 55 °C ainsi que les graphiques permettant la corrélation avec la loi d'Arrhenius.

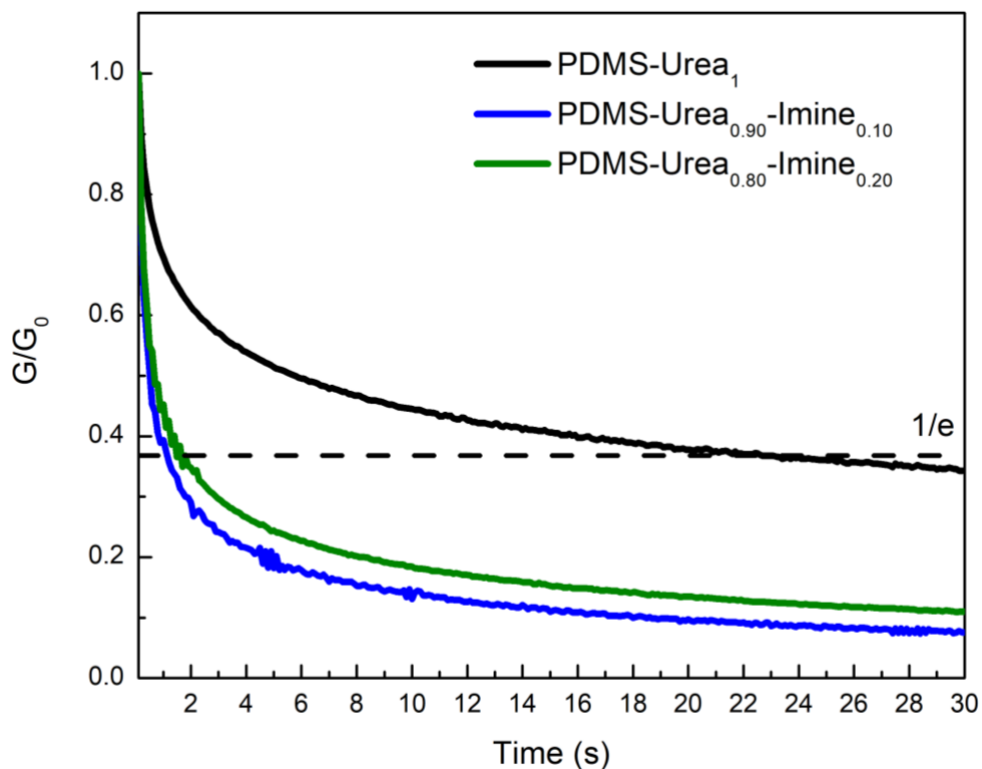


Figure III-19 : Normalisation des contraintes de relaxation des PDMS-Urée₁, PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} et PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} à 25 °C.

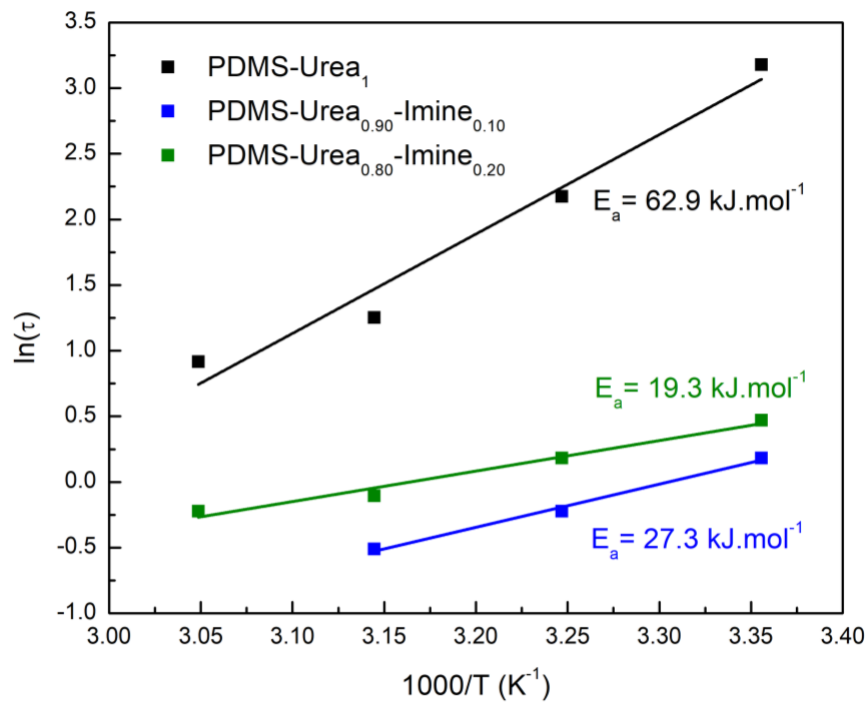


Figure III-20 : Superposition des courbes de corrélation par la loi d'Arrhenius des différents matériaux étudiés en rhéologie.

4. Caractérisation des PDMS-Urée-Imine soumis à des irradiations protons

La synthèse et la caractérisation de ce nouveau système étant décrite, leur résistance à l'environnement spatial a été testée. Des films carrés de 20 mm de côté ont été réalisés pour pouvoir les placer sur le porte échantillon de l'enceinte MIRAGE. Ces films ont été irradiés avec des protons de 240 keV et une fluence totale de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ afin de simuler les contraintes radiatives présentes dans l'environnement GEO. Il est à noter que la température du porte échantillon a été maintenue constante (25 °C) durant l'irradiation afin d'étudier uniquement l'influence des particules, et non celle du cycle thermique, qui pourrait faciliter la réparation des matériaux.

4.1. Étude de la fissuration après irradiation protons

Comme pour le Chapitre II, la fissuration de ces matériaux a été analysée, cette fois-ci par microscopie optique. La référence industrielle présente une densité de fissuration importante comme attendu, signe de la bonne réalisation de la campagne d'irradiation et de sa bonne

Chapitre III

reproductibilité (Figure III-21B, Figure III-22A). Le PDMS-Urée₁ caractérisé par un simple réseau (supramoléculaire) présente également des fissures mais différentes de la référence commerciale (Figure III-21B, Figure III-22B). La densité de fissuration reste plus faible que cette dernière, avec des fissures plus grandes et ordonnées. Cet ordre peut être induit par les fonctions urée qui se rompent préférentiellement étant donné que les énergies de liaisons C-O et C-N sont plus faibles que celles des Si-O de la chaîne principale.

Enfin, un seul matériau ne présente plus de fissures après irradiation, le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} (Figure III-21C, Figure III-22C). Celui-ci est caractérisé par la présence du réseau supramoléculaire et des imines linéaires. Cependant, il est à noter que d'autres systèmes avec cette combinaison d'interactions avec d'autres taux ont été irradiés mais fissurent tout de même (Figure III-23). Il semblerait donc que cette proportion de liaisons hydrogène permette aux liaisons imine réversibles d'être plus proche, favorisant l'auto-cicatrisation du matériau sous irradiations aux protons.

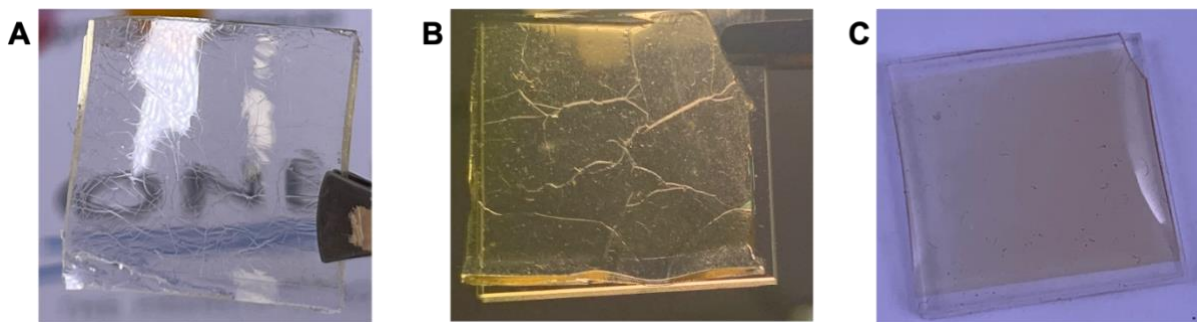


Figure III-21 : Photos des A) MAPSIL[®]QS1123, B) PDMS-Urée₁, C) PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} après irradiation aux protons.

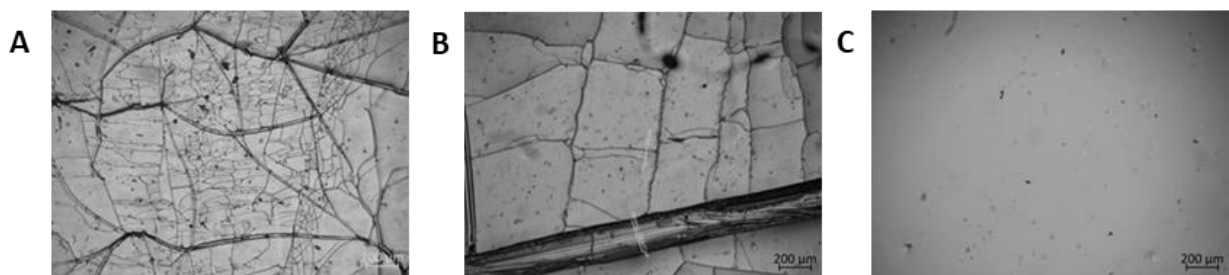


Figure III-22 : Images de microscopie optique des A) MAPSIL[®]QS1123, B) PDMS-Urée₁, C) PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} après irradiation aux protons.

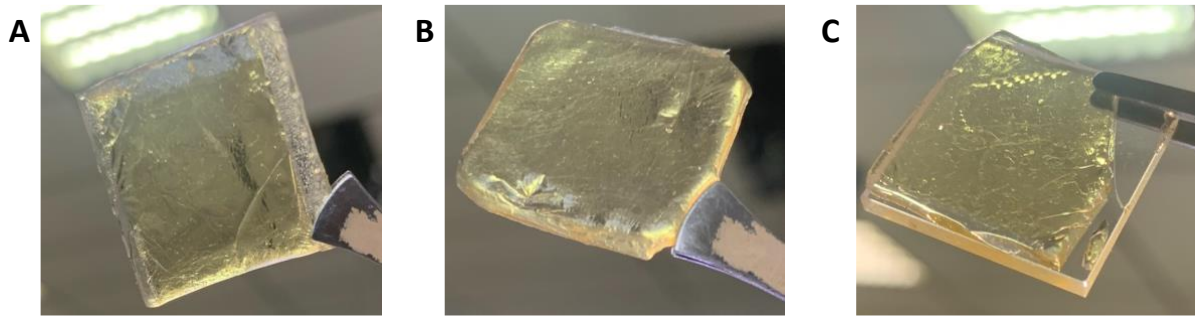


Figure III-23 : Photos des A) PDMS-Urée_{0.35}-Imine_{0.15}, B) PDMS-Urée_{0.30}-Imine_{0.20}, C) PDMS-Urée_{0.50}-Imine_{0.50} après irradiation aux protons.

4.2. Étude des propriétés optiques après irradiation protons

Comme expliqué durant les chapitres précédents, le vieillissement accéléré induit par des particules énergétiques entraîne des modifications des propriétés optiques des matériaux. Des analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR ont été réalisées avant et après irradiation afin d'évaluer l'impact de ces particules sur les propriétés optiques des matériaux. Avant irradiation, une transmittance supérieure à 80% ainsi qu'une absence d'absorbance dans les UV longs est observée pour les deux références, celle industrielle caractérisée par un réseau permanent covalent ; et celle caractérisée par un réseau exclusivement supramoléculaire, sans liaisons dynamiques réversibles (Figure III-24). L'absorbance dans les UV longs des PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10}, PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} est notamment due aux groupements imine aromatiques au sein de ces polymères. Après irradiation, un effet bathochrome est observé pour tous les matériaux, c'est-à-dire un déplacement de l'absorbance vers des longueurs d'onde plus élevées. Cet effet se traduit par le jaunissement de tous les matériaux après irradiation, comme on peut le remarquer sur la Figure III-21. De plus, une légère baisse de la transmittance est observée, typique après irradiation aux protons. Les fissures générées peuvent diffracter le faisceau lumineux lors de l'analyse spectroscopique menant à une baisse de la transmittance. Afin de caractériser plus en détail ces changements de propriétés optiques, l'absorptivité solaire (α_s) de ces films a été calculée par l'Équation 1 (Tableau III-6). Pour rappel, le α_s reflète la capacité d'un matériau à absorber la lumière émise par le Soleil entre 250 et 2 500 nm.

Chapitre III

Avant irradiation, des α_s inférieurs à 0.2 sont obtenus pour toutes nos formulations. La MAPSIL®QS1123 présente le α_s le plus bas avant et après irradiation comparés aux autres (0.08 et 0.15). Cependant, en regardant le pourcentage de changement calculé par l'Équation 7, nous remarquons que les deux échantillons qui ont le plus été impactés par l'irradiation sont la MAPSIL®QS1123 et le PDMS-Urée₁ avec des variations de 92 et 65% respectivement de leur α_s . Ces deux matériaux sont également ceux qui présentent le plus de fissures. A l'inverse, les PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} et PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} présentent des taux de changement des valeurs d'absorptivité solaires beaucoup moins élevés (33% et 46%). Ces valeurs plus basses indiquent que les matériaux présentant des liaisons imine réversibles en plus du réseau supramoléculaire permettent au matériau d'être moins impacté par les irradiations aux protons. Ici, le vieillissement limité est directement corrélé à la fissuration des matériaux (Figure III-21, Figure III-22).

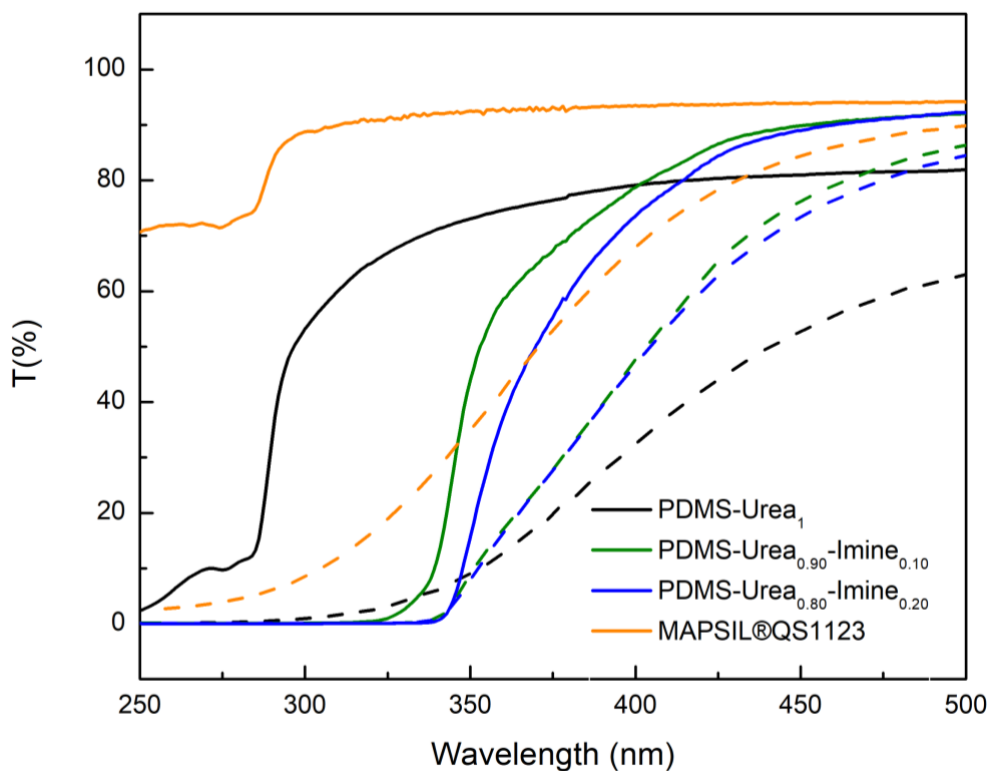


Figure III-24 : Spectre UV-Vis des PDMS-Urée₁, PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10}, PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} et de la MAPSIL®QS1123 avant et après irradiation.

Tableau III-6 : Absorptivité solaire des différentes compositions de PDMS-Urée_x-Imine_y avant et après irradiation.

Sample name	α_s before irradiation ^a	α_s after irradiation ^a	Rate of change ^b (%)	$\Delta(\alpha_s)$
MAPSIL®QS1123	0.08	0.15	92	0.07
PDMS-Urea ₁	0.20	0.34	65	0.14
PDMS-Urea _{0.90} -Imine _{0.10}	0.13	0.18	33	0.04
PDMS-Urea _{0.80} -Imine _{0.20}	0.14	0.19	46	0.06

^a calculé à partir de l'Équation 1

^b calculé à partir de l'Équation 7

4.3. Étude des modifications chimiques après irradiation protons

Afin d'expliquer ces changements, des analyses de FTIR-ATR ont été réalisées avant et après irradiation (Figure III-25). Comme décrit lors du Chapitre II, les irradiations aux protons peuvent générer des radicaux libres par abstraction d'hydrogène menant à des modifications au niveau moléculaire. Tout d'abord, nous remarquons la diminution de l'intensité des pics après irradiation, ainsi que l'apparition de nouveaux pics, entre 3 500 et 3 000 cm⁻¹ et à 1 690 cm⁻¹, le 1^{er} étant attribué à la formation de Si-OH et le deuxième à la formation d'uréthane. Pour le pic correspondant au groupement hydroxyle nouvellement formé, une tendance se dégage : la formation de groupement OH augmente avec la quantité importante de fonctions urée et faible de fonctions imine. Comme les imines sont réversibles, ces liaisons peuvent « absorber » les chocs et se reformer menant à une plus faible dégradation. La fonction uréthane peut provenir uniquement de la réaction entre une fonction hydroxyle nouvellement formée ainsi qu'une urée déjà présente. Par ailleurs, on observe la formation de ce pic uniquement pour les matériaux qui fissurent le moins voire plus du tout, PDMS-Urée₁ et PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20}. Le PDMS-Urée₁ présente toujours des fissures mais moins que la référence commerciale qui ne présente pas de fonctions réversibles. Le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} ne présente plus de fissures, et également un pic correspondant à l'uréthane. La réaction d'uréthanisation en plus des fonctions imine réversibles permettrait donc la non-fissuration du matériau soumis aux protons.

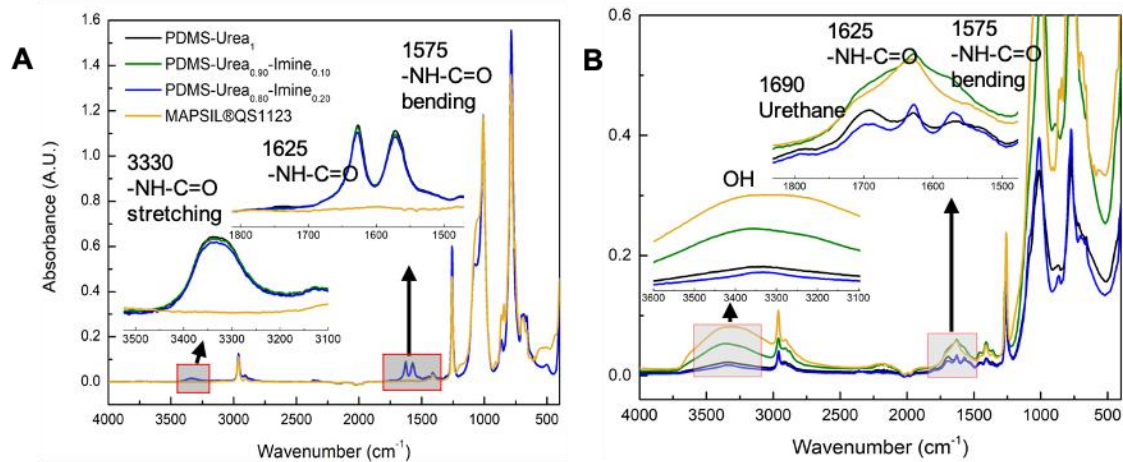


Figure III-25 : Spectres FTIR-ATR des PDMS-Urée₁, PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10}, PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} et de la MAPSIL®QS1123 A) avant B) après irradiation.

5. Conclusion

Dans ce second chapitre expérimental, nous avons élaboré des PDMS transparents et auto-cicatrisants à température ambiante basés sur un réseau supramoléculaire par ajout de fonctions urée et de liaisons imine bifonctionnelles réversibles. Dans un premier temps, l'incorporation des fonctions d'intérêts a été contrôlée par spectroscopie RMN du proton. Une étude de l'influence de la masse molaire du précurseur sur les propriétés thermiques a ensuite été réalisée et le précurseur avec une plus grande masse molaire, qui présentait des propriétés de résistance thermique plus importante, a été sélectionné pour la suite de l'étude. Une démonstration approfondie de l'auto-cicatrisation de ce système a été effectuée par AFM afin de quantifier les cinétiques de réparation des matériaux ce qui a permis de conclure que les matériaux présentant un maximum de liaisons hydrogène avec une quantité minimale d'imes réversibles cicatrisent le plus rapidement. De plus, les tests de traction ont permis d'observer le comportement type élastomère de certaines compositions. Les propriétés de relaxation obtenues par rhéologie ont permis d'extraire des temps de relaxation caractéristiques qui permettent de confirmer les résultats de cinétique de cicatrisation obtenus par AFM. De plus, l'application de la loi d'Arrhenius sur ces matériaux a démontré la corrélation entre l'énergie d'activation et la proportion de liaisons hydrogène pour ce réseau supramoléculaire.

Enfin, la résistance à un environnement spatial simulé a été testée par irradiation aux protons. Une limitation voire une disparition totale des fissures pour certains systèmes a pu être obtenue prouvant de la pertinence de cette combinaison de chimies pour ce domaine d'applications. Cependant, un des inconvénients majeurs de ce système demeure leurs propriétés mécaniques limitées. Malgré un module élastique plus important que la référence industrielle en compression, ceux-ci présentent des modules de Young plus faibles en traction. De plus, ces matériaux sont solubles dans les solvants usuels des PDMS car ils ne sont pas réticulés chimiquement. L'objectif du prochain chapitre sera d'augmenter les propriétés mécaniques de ce système très prometteur pour les applications visées, tout en gardant les propriétés de cicatrisation.

6. Références

- (1) Planes, M.; Le Coz, C.; Soum, A.; Carlotti, S.; Rejsek-Riba, V.; Lewandowski, S.; Remaury, S.; Solé, S. Polydimethylsiloxane/Additive Systems for Thermal and Ultraviolet Stability in Geostationary Environment. *Journal of Spacecraft and Rockets* **2016**, *53* (6), 1128–1133. <https://doi.org/10.2514/1.A33484>.
- (2) Lei, X.; Huang, Y.; Liang, S.; Zhao, X.; Liu, L. Preparation of Highly Transparent, Room-Temperature Self-Healing and Recyclable Silicon Elastomers Based on Dynamic Imine Bond and Their Ion Responsive Properties. *Materials Letters* **2020**, *268*, 127598. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127598>.
- (3) Wang, P.; Yang, L.; Dai, B.; Yang, Z.; Guo, S.; Gao, G.; Xu, L.; Sun, M.; Yao, K.; Zhu, J. A Self-Healing Transparent Polydimethylsiloxane Elastomer Based on Imine Bonds. *European Polymer Journal* **2020**, *123*, 109382. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109382>.
- (4) Simonin, L.; Falco, G.; Pensec, S.; Dalmas, F.; Chenal, J.-M.; Ganachaud, F.; Marcellan, A.; Chazeau, L.; Bouteiller, L. Macromolecular Additives to Turn a Thermoplastic Elastomer into a Self-Healing Material. *Macromolecules* **2021**, *54* (2), 888–895. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02352>.
- (5) Yang, Z.; Li, H.; Zhang, L.; Lai, X.; Zeng, X. Highly Stretchable, Transparent and Room-Temperature Self-Healable Polydimethylsiloxane Elastomer for Bending Sensor. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *570*, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.107>.
- (6) El-Zaatari, B. M.; Ishibashi, J. S. A.; Kalow, J. A. Cross-Linker Control of Vitrimer Flow. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (33), 5339–5345. <https://doi.org/10.1039/D0PY00233J>.
- (7) Spiesschaert, Y.; Taplan, C.; Stricker, L.; Guerre, M.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Influence of the Polymer Matrix on the Viscoelastic Behaviour of Vitrimers. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (33), 5377–5385. <https://doi.org/10.1039/D0PY00114G>.

Chapitre III

Vidéos disponibles depuis les liens suivants :

Vidéo 1 : https://drive.google.com/file/d/1wc9iebv8-tCOeG2ej4iMp9dd5Vn0OWzi/view?usp=share_link

Vidéo 2 : https://drive.google.com/file/d/1hhPmNr-MgulqK3QSKm0uchkeV2s2t_iG/view?usp=share_link

Chapitre IV : Élaboration d'un double réseau supramoléculaire/covalent dynamique : Combinaison de liaisons urée et imine trifonctionnelles pour l'obtention de poly(diméthylsiloxane) auto-cicatrisant en environnement spatial

1. Introduction

Lors du chapitre précédent, nous avons élaboré des PDMS transparents, incolores et auto-cicatrisants à température ambiante. Après simulation d'une partie de l'environnement spatial, nous avons démontré qu'il était possible de limiter la fissuration, voire de la faire disparaître totalement pour certaines compositions, par l'introduction de fonctions urée et imine. Cependant, un des inconvénients majeurs de cette réticulation supramoléculaire est l'obtention de matériaux possédant des propriétés de contraintes à la rupture faible. L'objectif est donc d'augmenter la fonctionnalité des réactifs porteurs des fonctions covalentes réversibles permettant la réticulation chimique du PDMS pour pallier les limites mentionnées. La formation d'un double réseau supramoléculaire et covalent dynamique basé sur les mêmes fonctions chimiques, urée et imine, mais en utilisant cette fois-ci une imine trifonctionnelle est proposée. Dans ce chapitre, nous allons donc décrire la synthèse de PDMS que l'on appellera PDMS-Urée-Trilimine, ainsi que la caractérisation de leurs propriétés thermiques, mécaniques et d'auto-cicatrisation. Enfin, leur résistance à l'environnement spatial sera testée dans les mêmes conditions que les chapitres précédents.

2. Synthèse et caractérisation de PDMS-Urée_x-Trilimine_y de composition variable

2.1. Synthèse de PDMS-Urée_x-Trilimine_y

Dans une démarche d'homogénéité, et afin d'étudier l'effet de l'augmentation de la fonctionnalité sur les propriétés du matériau, le même précurseur commercial que celui sélectionné dans le chapitre précédent a été utilisé, à savoir un PDMS terminé amine de chez ABCR à 3 000 g.mol⁻¹ (AB109370) (Schéma IV-1).

Chapitre IV

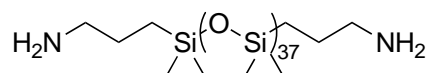


Schéma IV-1 : PDMS terminé amine, AB109370.

La synthèse du PDMS-Urée-Trilimine s'effectue dans les mêmes conditions que celle du PDMS-Urée-Imine. La seule différence a été le deuxième réactif utilisé, qui n'est plus le téréphtaldéhyde mais le benzène-1,3,5-tricarbaldéhyde qui est trifonctionnel (Figure IV-1, Protocole 8). Cette synthèse permet l'élaboration d'un double réseau : supramoléculaire et covalent dynamique. Les interactions supramoléculaires sont assurées par les liaisons hydrogène des fonctions urée tandis que le réseau covalent dynamique est assuré par les triimines réversibles.

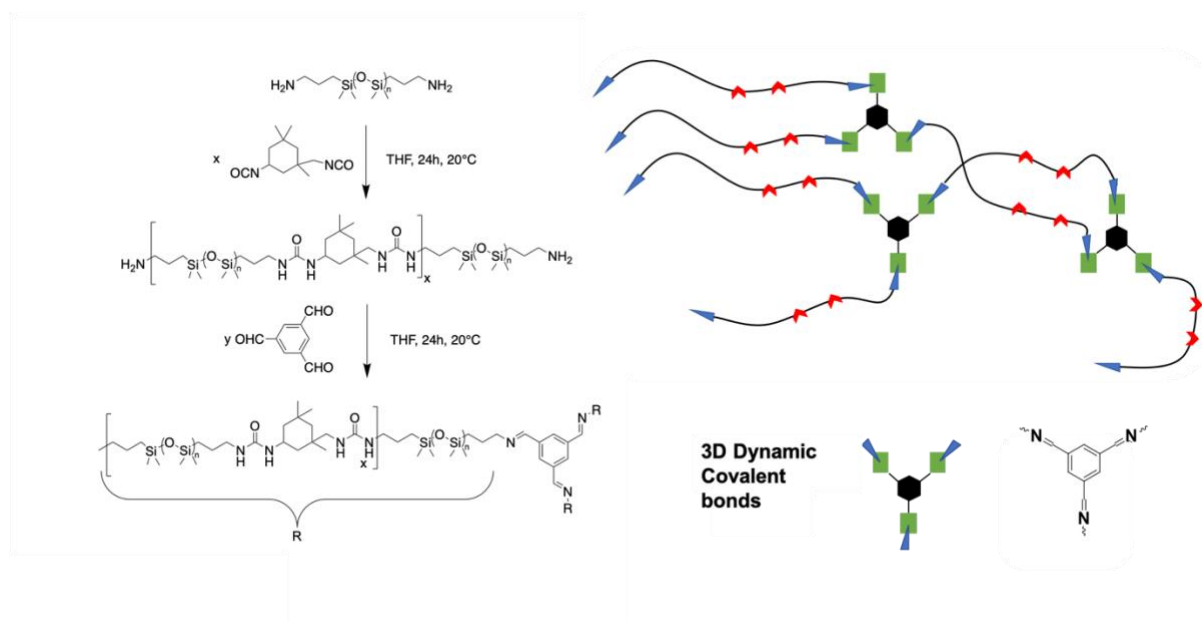


Figure IV-1 : Synthèse de PDMS-Urée-Trilimine et représentation schématique du double réseau.

2.2. Analyse du réseau macromoléculaire

Dans un premier temps, la solubilité de ces matériaux a été testée afin d'évaluer la bonne incorporation des imines trifonctionnelles. En effet, ces matériaux étant réticulés chimiquement, ils ont tendance à gonfler en présence de solvants organiques. Contrairement au chapitre précédent, des analyses de spectroscopies RMN ^1H ne peuvent être effectuées pour quantifier les proportions réellement incorporées des fonctions d'intérêts. Pour cela, des

tests de gonflement et de solubilité ont été réalisés (Protocole 5). Ces tests ont été réalisés 3 fois par échantillon et leurs valeurs sont reportées Tableau IV-1. Nous observons logiquement que les taux de gonflement sont décroissants et les fractions insolubles croissantes en augmentant la proportion d'imines trifonctionnelles, avec des valeurs allant de 13.3 à 4.3 pour les taux de gonflement, et 0.73 à 0.91 pour les fractions insolubles. Ces valeurs reflètent une bonne incorporation des triimines dans les PDMS. A titre de comparaison, nous remarquons que les systèmes préparés sont beaucoup moins réticulés que la référence commerciale qui présente un taux de gonflement de 1.45, soit neuf fois plus réticulée que le système possédant le moins de réticulation covalente (PDMS-Urea_{0.90}-Trilmine_{0.10}), et trois fois plus que le PDMS-Trilmine₁.

Tableau IV-1 : Taux de gonflement et fractions insolubles des PDMS-Urée_x-Trilmine_y.

Sample name	Swelling ratio ^a	Insoluble fraction ^b
PDMS-Urea _{0.90} -Trilmine _{0.10}	13.38 ± 0.41	0.74 ± 0.01
PDMS-Urea _{0.80} -Trilmine _{0.20}	12.26 ± 1.40	0.75 ± 0.01
PDMS-Urea _{0.50} -Trilmine _{0.50}	7.82 ± 0.156	0.81 ± 0.01
PDMS-Urea _{0.30} -Trilmine _{0.70}	6.58 ± 0.34	0.85 ± 0.01
PDMS-Trilmine ₁	4.35 ± 0.70	0.91 ± 0.01
MAPSIL®QS1123	1.45 ± 0.03	0.98 ± 0.01

^a calculé à partir de l'Équation 4, ^b calculé à partir de l'Équation 5

2.3. Analyse des propriétés thermiques des PDMS-Urée_x-Trilmine_y

Les propriétés thermiques des PDMS-Urée_x-Trilmine_y ont été étudiées par DSC. La température de transition vitreuse de ce système est conservée (Figure IV-2). Une Tg autour de -120 °C, identique à la référence commerciale, est obtenue confirmant l'effet négligeable de l'incorporation de ces fonctions organiques dans ces quantités sur le PDMS.

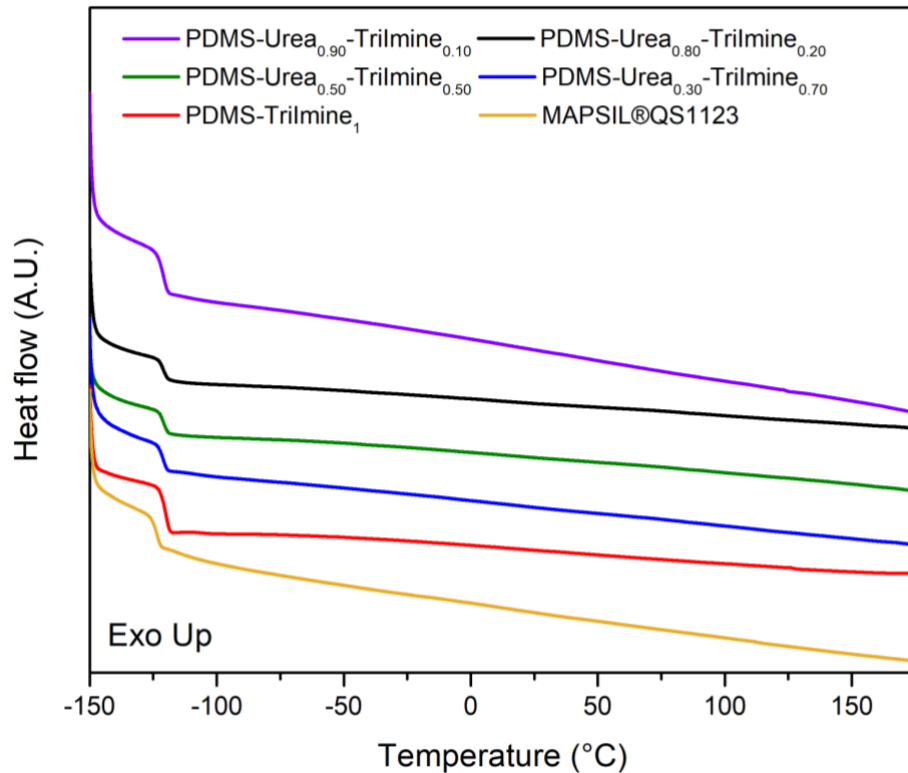


Figure IV-2 : Thermogrammes obtenus par DSC de la MAPSIL®QS1123 et des PDMS-Urée_x-Trilmine_y.

2.4. Analyse des propriétés thermo-mécaniques des PDMS-Urée_x-Trilmine_y

Après avoir vérifié la bonne incorporation des points de réticulation chimique et la conservation des propriétés thermiques, les propriétés thermo-mécaniques des PDMS-Urée_x-Trilmine_y ont été étudiées par Analyse Mécanique Dynamique (DMA). Une force constante (1 N en compression) a été appliquée au matériau sur une gamme de température allant de 25 °C à 150 °C. Un module élastique E' de 1 MPa est obtenu pour le PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20}, contre 0.3 MPa pour son homologue linéaire (PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20}) (Figure IV-3). De plus, aucune baisse du module n'est observée avec l'augmentation de la température, indiquant que les propriétés thermo-mécaniques de ces matériaux sont majoritairement régies par les triimines aromatiques plutôt que les liaisons hydrogène. Il est à noter que le module élastique est dix fois plus important que celui de la référence commerciale ($E' = 0.1$ MPa), malgré une densité de réticulation supérieure pour la MAPSIL®QS1123, et 3 fois plus que le système supramoléculaire avec les mêmes taux d'urées et d'imines. La combinaison des liaisons hydrogène et des triimines aromatiques apportent plus de rigidité au matériau que les liaisons

carbone-carbone du matériau commercial ou des liaisons hydrogène seules du système supramoléculaire. L'incorporation de points de réticulation dynamiques covalents a un double effet : elle permet d'éviter le fluage, avec l'obtention d'un module élastique stable, et permet la hausse du module élastique.

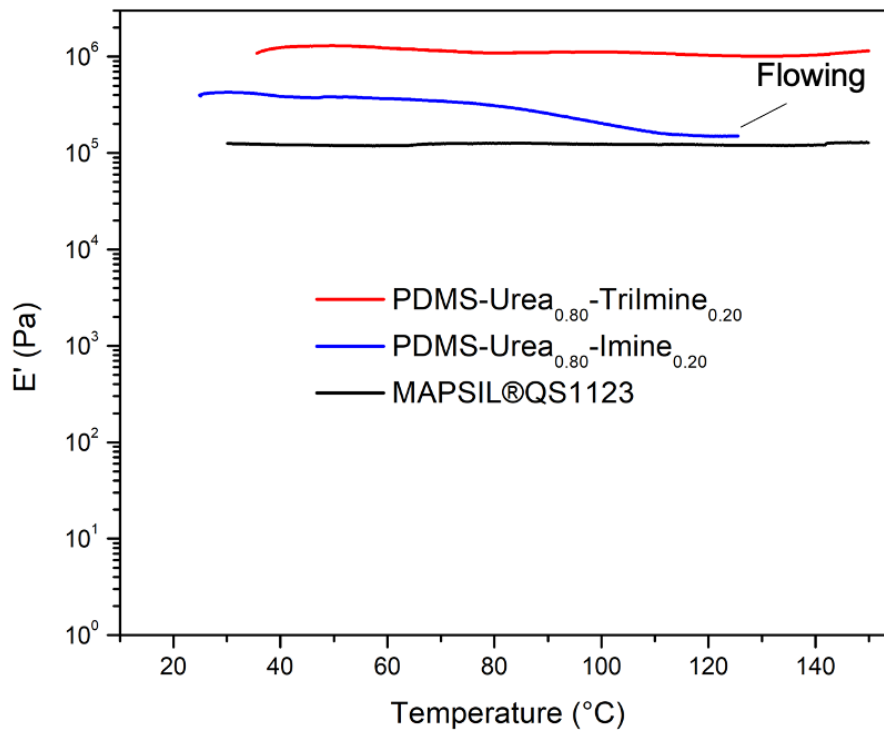


Figure IV-3 : Thermogrammes obtenus par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) des PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20}, PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} et de la MAPSIL®QS1123.

3. Étude de l'auto-cicatrisation

3.1. Mise en évidence de l'auto-cicatrisation

Comme lors du chapitre précédent, une étude quantitative des cinétiques d'auto-cicatrisation de ces matériaux a été réalisée par AFM. Les images après entaille et après 23 heures, utilisées pour calculer les efficacités de cicatrisation sont données de la Figure IV-4 à la Figure IV-8. Plusieurs points ont été relevés afin de tracer la cinétique d'auto-cicatrisation pour ce système (Figure IV-9). Nous remarquons que les PDMS possédant un double réseau ont des cinétiques de cicatrisation plus ou moins similaires avec au moins 70% de cicatrisation en 23 h à 20 °C (Tableau IV-2). Cependant, aucune tendance ne peut être tirée de ce graphique en comparant

Chapitre IV

entre eux les PDMS-Urée-Trilmine de différentes compositions contrairement au système supramoléculaire (Chapitre III).

Ces matériaux présentent une cicatrisation plus lente que le réseau supramoléculaire (Figure IV-10). Le temps nécessaire pour atteindre 60% de cicatrisation est accru en passant du réseau supramoléculaire au double réseau supramoléculaire/covalent dynamique (Tableau IV-3). En effet, il a été démontré lors du chapitre précédant que le système supramoléculaire présentait une cicatrisation rapide (~70-80% en quelques heures) contre une cicatrisation plus lente pour le double réseau (~70-80% en 23 h). Ce phénomène est attribué à la présence de points de réticulation chimique réduisant la mobilité des chaînes de PDMS et donc la cinétique de cicatrisation. Néanmoins les deux systèmes affichent une réparation plus rapide que les références (Figure IV-10). Toutes les courbes sont au-dessus de la MAPSIL®QS1123 qui ne guérit pas, du PDMS-Urée₁ qui possède un réseau supramoléculaire mais pas de liaisons covalentes dynamiques, et du PDMS-Trilmine₁ qui ne possède pas d'interaction supramoléculaire. La présence d'interactions supramoléculaires en combinaison avec la chimie covalente dynamique augmente les capacités d'auto-cicatrisation des échantillons contrairement aux matériaux présentant une seule d'entre elles.

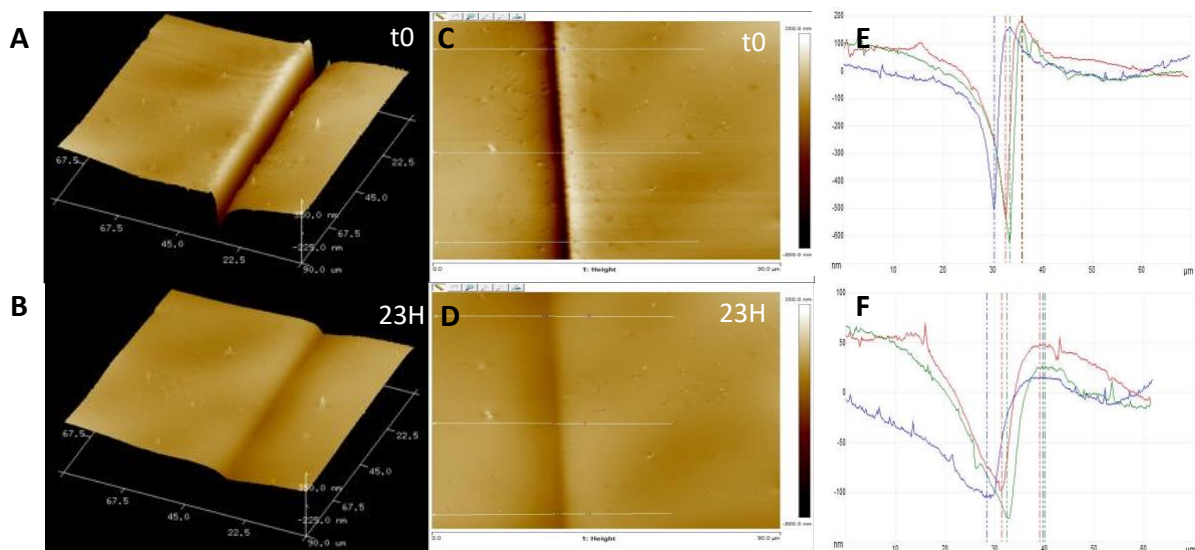


Figure IV-4 : Images obtenues par AFM du PDMS-Urée_{0.90}-Trilmine_{0.10} : Images 3D A) après entaille B) après 23 h. Images 2D C) après entaille D) après 23 h. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D E) après entaille F) après 23 h.

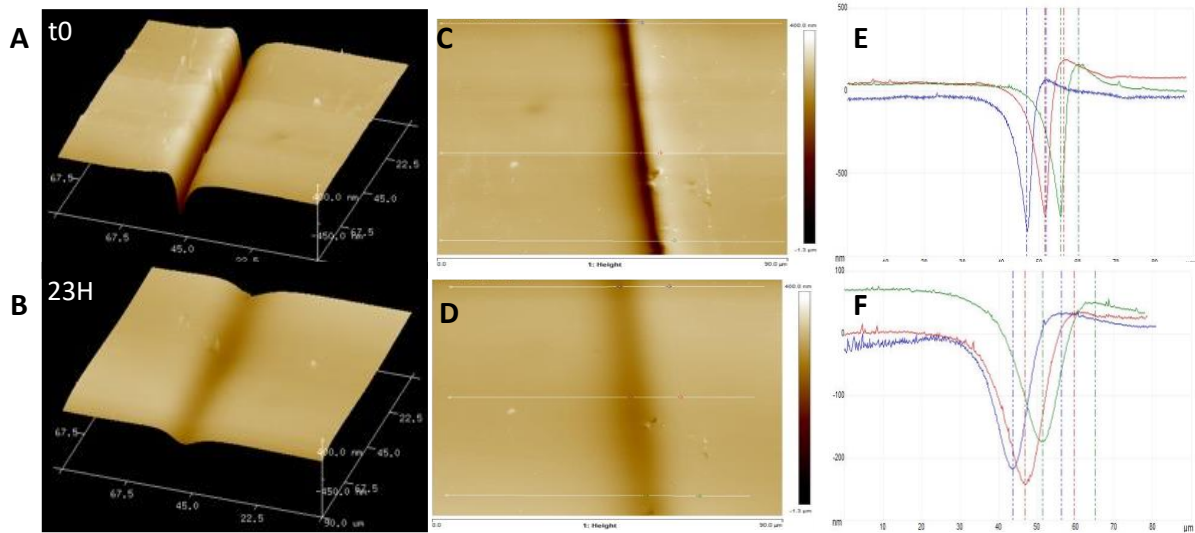


Figure IV-5 : Images obtenues par AFM du PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20} : Images 3D A) après entaille B) après 23 h. Images 2D C) après entaille D) après 23 h. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D E) après entaille F) après 23 h.

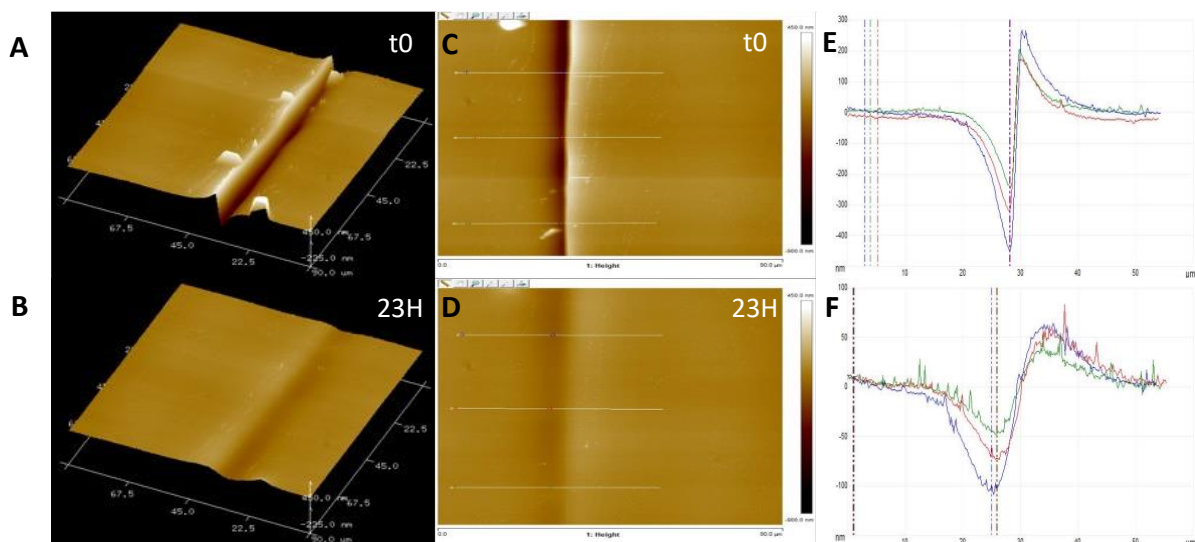


Figure IV-6 : Images obtenues par AFM du PDMS-Urée_{0.50}-Trilmine_{0.50} : Images 3D A) après entaille B) après 23 h. Images 2D C) après entaille D) après 23 h. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D E) après entaille F) après 23 h.

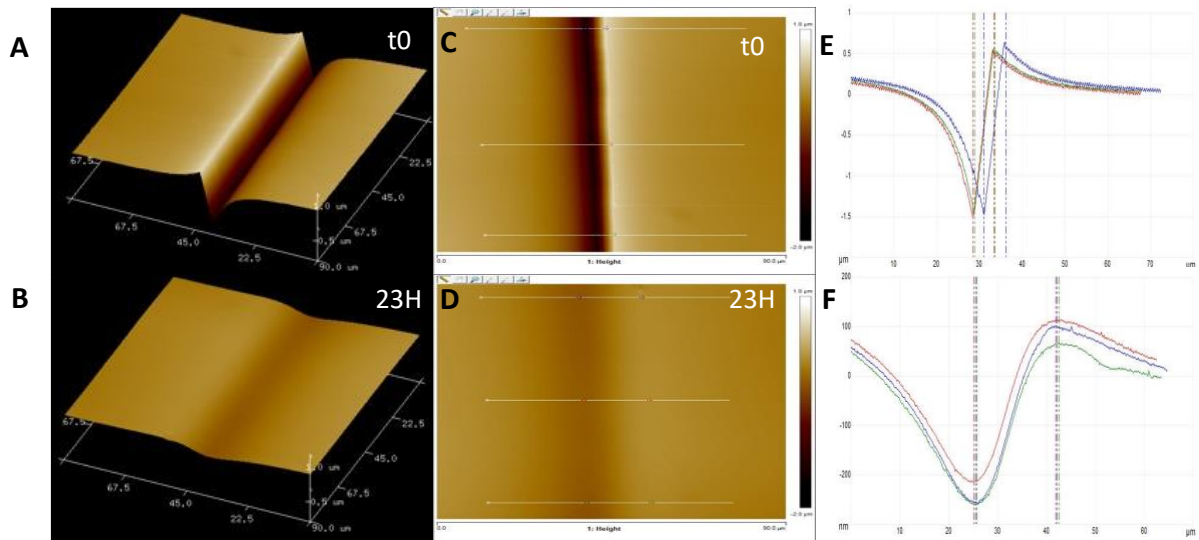


Figure IV-7 : Images obtenues par AFM du PDMS-Urée_{0.30}-Trilmine_{0.70}: Images 3D A) après entaille B) après 23 h. Images 2D C) après entaille D) après 23 h. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D E) après entaille F) après 23 h.

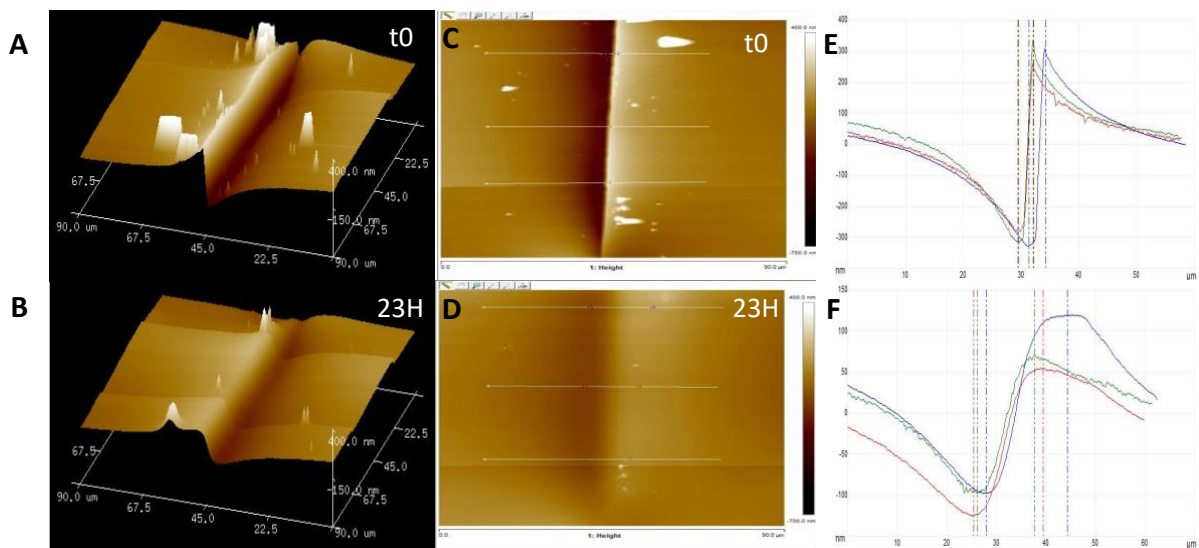


Figure IV-8 : Images obtenues par AFM du PDMS-Trilmine₁: Images 3D A) après entaille B) après 23 h. Images 2D C) après entaille D) après 23 h. Profondeurs obtenues par les lignes représentées sur les images 2D E) après entaille F) après 23 h.

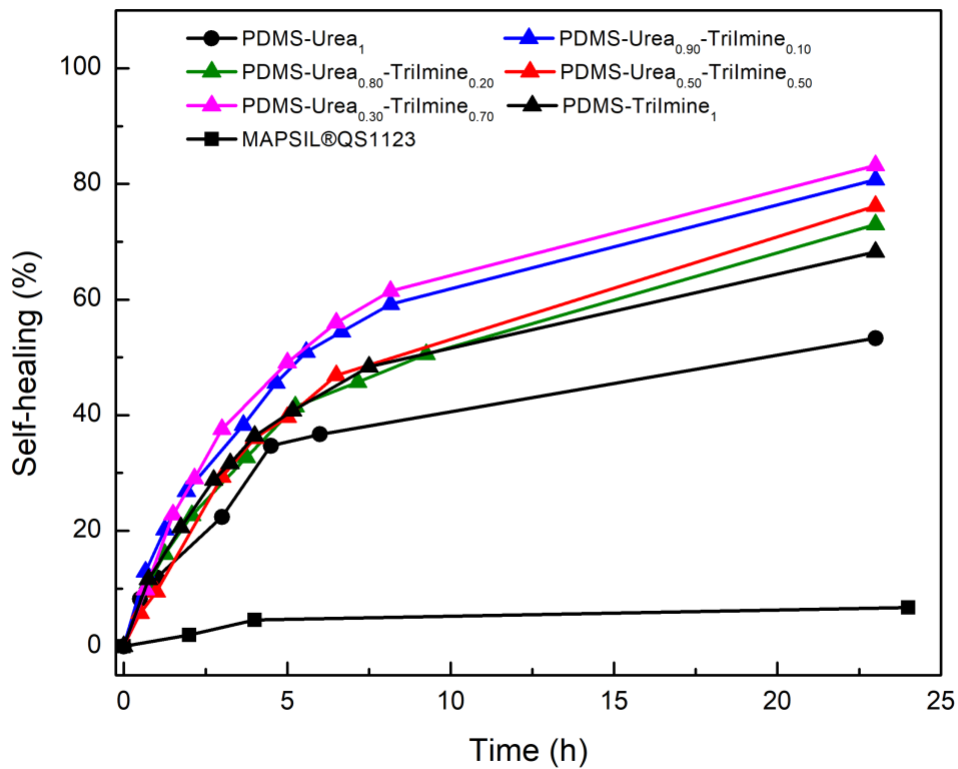


Figure IV-9 : Cinétiques d'auto-cicatrisation des différents PDMS-Urée_x-Trilmine_y et de la MAPSIL®QS1123 obtenues par AFM.

Tableau IV-2 : Efficacités de cicatrisation obtenues après 23 h à 20 °C.

Sample name	Self-healing at 23 h (%)
PDMS-Urea ₁	53
PDMS-Urea _{0.90} -Trilmine _{0.10}	80
PDMS-Urea _{0.80} -Trilmine _{0.20}	73
PDMS-Urea _{0.50} -Trilmine _{0.50}	76
PDMS-Urea _{0.30} -Trilmine _{0.70}	83
PDMS-Trilmine ₁	68

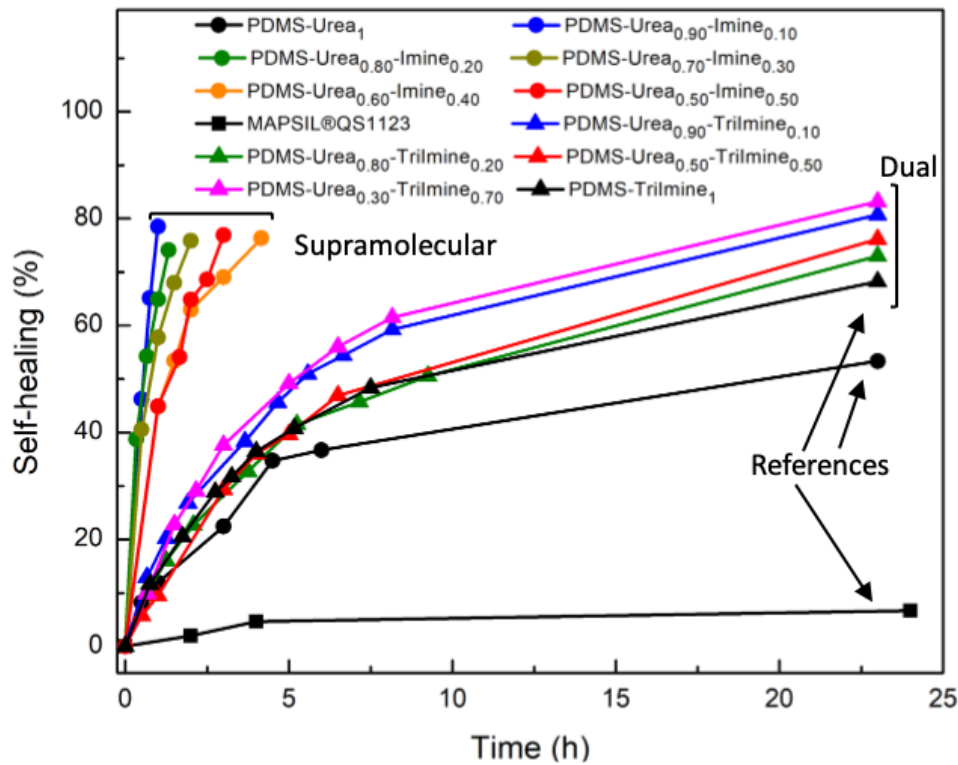


Figure IV-10 : Comparaison des cinétiques d’auto-cicatrisation des différents PDMS en fonction de la nature du réseau et de la MAPSIL®QS1123 obtenues par AFM.

Tableau IV-3 : Comparaison du temps de cicatrisation nécessaire pour atteindre 60% de réparation des PDMS en fonction du réseau.

	Sample name	Time for 60% self-healing
Supramolecular network	PDMS-Urea ₁	19 h
	PDMS-Urea _{0.90} -Imine _{0.10}	40 min
	PDMS-Urea _{0.80} -Imine _{0.20}	52 min
	PDMS-Urea _{0.70} -Imine _{0.30}	68 min
	PDMS-Urea _{0.60} -Imine _{0.40}	110 min
	PDMS-Urea _{0.50} -Imine _{0.50}	110 min
Dual network	PDMS-Urea _{0.90} -Trilmine _{0.10}	8.8 h
	PDMS-Urea _{0.80} -Trilmine _{0.20}	15.2 h
	PDMS-Urea _{0.50} -Trilmine _{0.50}	13.9 h
	PDMS-Urea _{0.30} -Trilmine _{0.70}	7.8 h
	PDMS-Trilmine ₁	16.8 h

3.2. Étude des propriétés mécaniques et de remise en forme

Les propriétés mécaniques des PDMS présentant un double réseau ont été analysées par des tests de traction. Par exemple, le PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20} affiche une déformation à la rupture de 1020% et une contrainte à la rupture de 0.26 MPa lorsqu'il est sollicité à 10 mm.min⁻¹ (Figure IV-11). Le matériau a ensuite été coupé en morceaux avant d'être pressé à température ambiante (20 °C) pendant 1 heure. Le matériau guéri présente une déformation à la rupture de 780% pour une contrainte de 0.25 MPa. Une efficacité de cicatrisation de 76% est obtenue en utilisant l'Équation 6. Comparé au réseau supramoléculaire avec le même taux (40% Urée et 10% Imine), la contrainte maximale a été multipliée par 2.7 (0.25 contre 0.095 MPa). Le module de Young a également été multiplié par le même facteur, 0.06 MPa pour le réseau supramoléculaire contre 0.16 MPa pour le double réseau (Tableau IV-4). Une diminution de la déformation a été observée passant de 5800% pour le supramoléculaire à 1020% pour le double réseau.

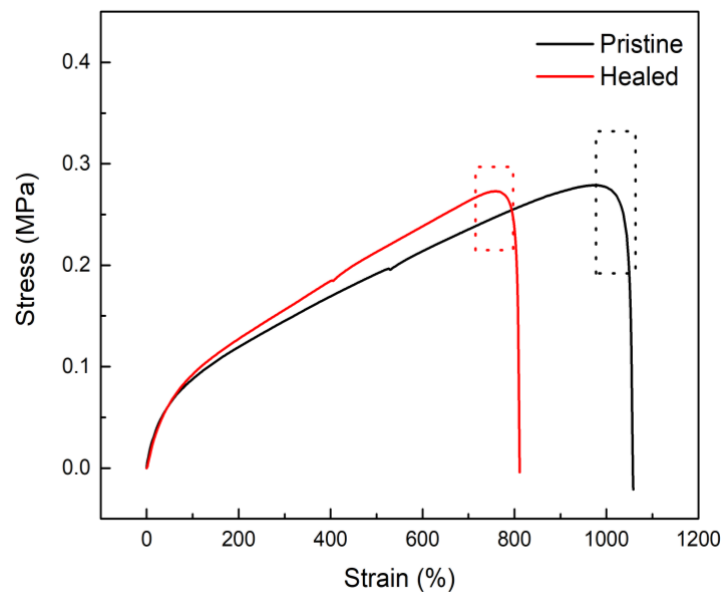


Figure IV-11 : Courbes de traction du PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20} à 10 mm.min⁻¹ avant et après cicatrisation.

L'effet de la composition des PDMS-Urée-Trilmine sur les propriétés mécaniques a également été étudiée (Figure IV-12). En ajoutant des points de réticulation chimique (augmentation de la proportion de triimines), le module de Young a tendance à augmenter, comme la contrainte

Chapitre IV

à la rupture, avec une diminution de la déformation à la rupture (Tableau IV-4). En effet, des modules de Young allant de 0.13 MPa à 0.82 MPa ont été obtenus pour les compositions présentant la densité de réticulation de la moins à la plus importante. La contrainte à la rupture augmente également avec l'augmentation de la réticulation jusqu'au PDMS-Urée_{0.50}-Trilmine_{0.50}, qui apparaît comme l'optimum, pour décroître ensuite. La déformation à la rupture décroît graduellement avec l'augmentation de la densité de réticulation allant de 1080% à 23% pour le matériau présentant 50% de réticulation covalente. En effet, ce matériau (PDMS-Trilmine₁) affiche de faibles déformation et contrainte à la rupture (Figure IV-12). Une densité de réticulation élevée donne lieu à un échantillon fragile, montrant l'importance de combiner à la fois les liaisons hydrogène et les liaisons covalentes dynamiques, pour maintenir une certaine ductilité à nos matériaux.

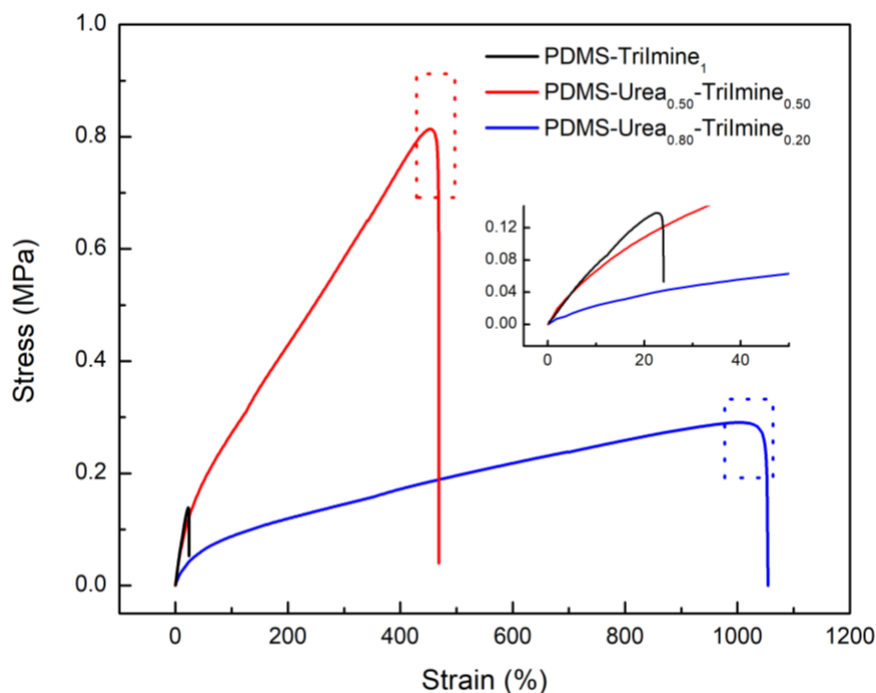


Figure IV-12 : Courbes de traction du PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20}, PDMS-Urée_{0.50}-Trilmine_{0.50} et PDMS-Trilmine₁ à 10 mm.min⁻¹ avec l'écart-type représenté en pointillés.

3.1. Étude de la relaxation de contrainte

Des expériences de relaxation de contraintes ont été réalisées à différentes températures sur le PDMS-Urée_{0.90}-Trilmine_{0.10} (Figure IV-13). Par rapport au réseau supramoléculaire équivalent, le PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10}, le temps de relaxation à 25 °C est plus long pour le

double réseau (6 s contre 1.2 s). La relaxation plus lente peut être attribuée à une différence dans la nature des points de réticulation puisque le PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10} n'est réticulé que physiquement par liaisons hydrogène tandis que le PDMS-Urée_{0.90}-Trilimine_{0.10} est chimiquement réticulé par des liaisons imine en plus des liaisons hydrogène. L'énergie d'activation du PDMS-Urée_{0.90}-Trilimine_{0.10}, déterminée à partir des courbes de relaxation obtenues entre 25 et 55 °C, est également supérieure à son équivalent supramoléculaire (44.7 contre 27.3 kJ.mol⁻¹). A des températures plus élevées (> 80 °C), les liaisons hydrogènes se rompent, résultant en un seul réseau basé sur les liaisons imine dynamiques. Cette modification de la structure a conduit au calcul d'une deuxième Ea à partir des courbes de relaxation obtenues entre 80 et 110 °C (24.5 kJ.mol⁻¹). L'énergie d'activation obtenue à plus basse température est donc basée sur la double contribution des réseaux supramoléculaire et covalent dynamique alors que l'Ea plus faible obtenue à plus haute température ne résulte que du réseau covalent dynamique. Ce phénomène a également été observé pour le PDMS-Urée_{0.80}-Trilimine_{0.20} (Figure IV-14), qui affiche des énergies d'activation de 30.3 et de 10.7 kJ.mol⁻¹, entre 25 et 45 °C et 80 et 100 °C respectivement, contre 19.3 kJ.mol⁻¹ entre 25 et 55 °C pour le réseau supramoléculaire équivalent. Ceci a été confirmé par la caractérisation du PDMS -Trilimine_{0.5} qui ne contient pas de liaisons hydrogène mais uniquement de la réticulation covalente dynamique assurée par les triimines. Ce réseau n'a montré qu'une seule Ea de 32.1 kJ.mol⁻¹ sur la plage de température de 25 °C à 120 °C (Figure IV-15).

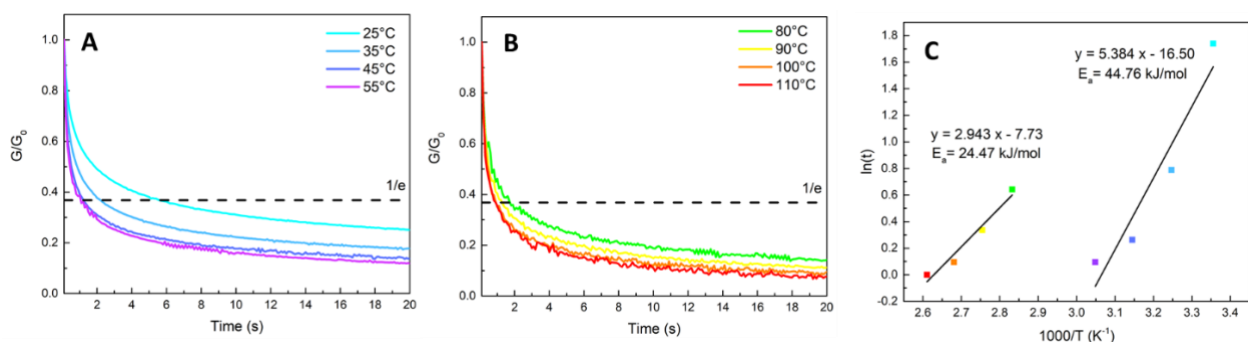


Figure IV-13 : Tests normalisés de relaxation de contrainte du PDMS-Urée_{0.90}-Trilimine_{0.10} A) entre 25 °C et 55 °C, B) entre 80 et 110 °C. C) Tracés de la relation d'Arrhenius.

Chapitre IV

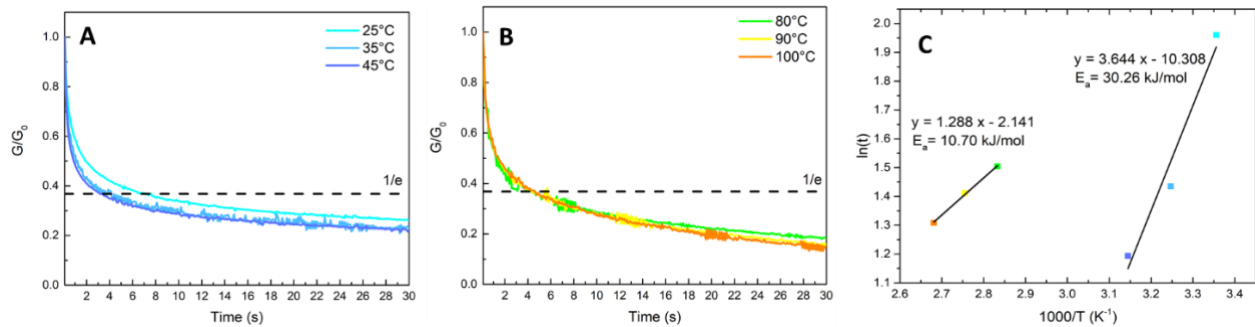


Figure IV-14 : Tests normalisés de relaxation de contrainte du PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20} A) entre 25 °C et 45 °C, B) entre 80 et 100 °C. C) Tracés de la relation d'Arrhenius.

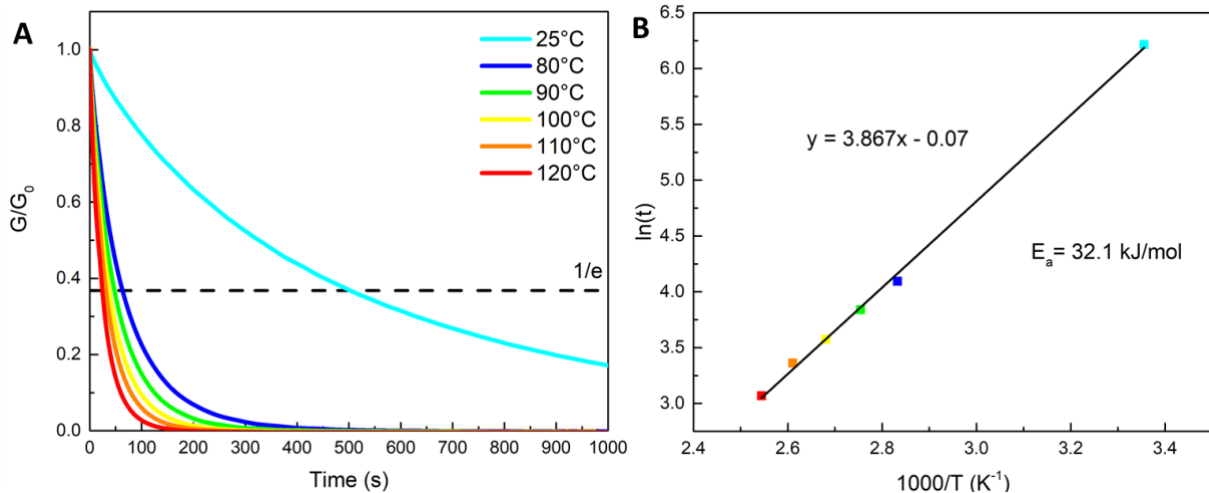


Figure IV-15 : A) Tests normalisés de relaxation de contrainte à différentes températures du PDMS-Trilmine₁. B) Tracé de la relation d'Arrhenius.

Tableau IV-4 : Propriétés mécaniques des différentes compositions de PDMS-Urée-Trilmine.

Sample name	Young modulus [MPa]	Stress at break [MPa]	Strain at break [%]
PDMS -Urea _{0.90} -Trilmine _{0.10}	0.13 ± 0.02	0.26 ± 0.04	1080 ± 27
PDMS -Urea _{0.80} -Trilmine _{0.20}	0.16 ± 0.001	0.26 ± 0.07	1020 ± 43
PDMS-Urea _{0.50} -Trilmine _{0.50}	0.65 ± 0.08	0.80 ± 0.11	463 ± 34
PDMS-Urea _{0.30} -Trilmine _{0.70}	0.64 ± 0.07	0.44 ± 0.08	365 ± 30
PDMS-Trilmine ₁	0.82 ± 0.17	0.15 ± 0.01	23 ± 3
MAPSIL®QS1123	2.16 ± 0.28	1.89 ± 0.36	61 ± 2

4. Caractérisation des PDMS-Urée_x-Triimine_y soumis à une irradiation protons

Comme pour les chapitres précédents, après avoir synthétisé et caractérisé les matériaux, la résistance à un environnement spatial a été étudiée. Une irradiation dans les mêmes conditions que les précédentes a été réalisée afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux. Pour rappel, elle consiste à bombarder les films de polymères aux protons à 240 keV avec une fluence totale de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ sous vide, à température constante pour simuler une partie de l'environnement GEO.

4.1. Caractérisation micro/macrosopique post-irradiation

Les différents PDMS avec des taux variables d'urée et de triimine allant de 45/5 à 0/50 ont été irradiés. Afin d'évaluer si l'irradiation a eu les effets escomptés, la référence industrielle, MAPSIL[®]QS1123 a également été ajoutée au porte-échantillon. La MAPSIL[®]QS1123 présente, comme attendu, une densité de fissuration très importante (Figure IV-16A). Les PDMS-Urée_{0.90}-Triimine_{0.10} et PDMS-Urée_{0.80}-Triimine_{0.20} n'affichent, quant à eux, que quelques fissurations mais plus larges (Figure IV-16C, D). La densité de fissuration de ces matériaux est moins importante que la référence commerciale, et présente des zones où il n'y a aucune fissure. Dans le chapitre précédent, et à titre de comparaison, des matériaux comme le PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} ne fissuraient pas (Figure IV-16B). Il semble donc que la mobilité du réseau ait un intérêt primordial pour une non-fissuration de ces matériaux soumis aux irradiations aux protons, le matériau avec les mêmes proportions d'urée et d'imine ne fissurant pas pour le réseau supramoléculaire. Ce phénomène est en concordance avec les cinétiques d'auto-cicatrisation déterminées par AFM. Le réseau supramoléculaire pouvait se régénérer en quelques heures contre près d'une journée pour le double réseau.

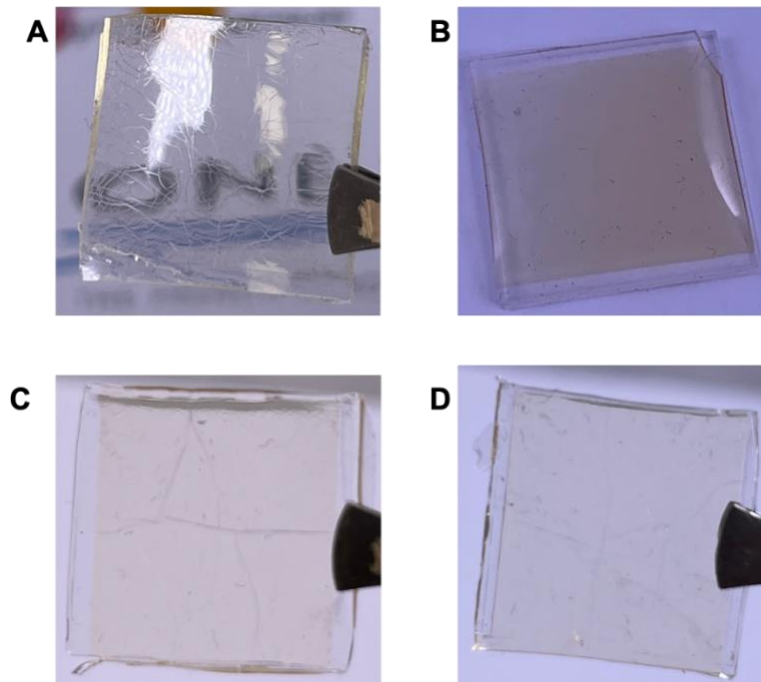


Figure IV-16 : Photos de PDMS après irradiation : A) MAPSIL®QS1123 B) PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} C) PDMS-Urée_{0.90}-Trilmine_{0.10} D) PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20}.

4.2. Étude des propriétés optiques après irradiation protons

Pour évaluer les propriétés optiques des matériaux avant et après irradiation, des analyses spectroscopiques UV-Vis-PIR ont été réalisées (Figure IV-17). Avant irradiation, une transmittance proche de 90% est atteinte pour tous les PDMS à 500 nm. Un effet bathochrome est observé selon la composition, avec l'augmentation de triimines aromatiques intégrées au système. Ceci est dû à la présence des imines aromatiques qui absorbent dans l'UV. Ce phénomène prouve encore une fois la bonne incorporation des imines, en concordance avec les essais de gonflement. Après irradiation aux protons, un déplacement de la transmittance vers des longueurs d'onde plus élevées avec une légère baisse de l'intensité sont observés. La tendance présente avant irradiation est conservée après irradiation, c'est-à-dire que les matériaux présentant le moins de triimines ont une coupure dans l'UV plus faible que ceux présentant une quantité importante de ces fonctions ($T_{400\text{nm ap irr}}(\text{PDMS-Urée}_{0.90}\text{-Trilmine}_{0.10}) = 53\%$ contre $T_{400\text{nm ap irr}}(\text{PDMS-Trilmine}_1) = 23\%$).

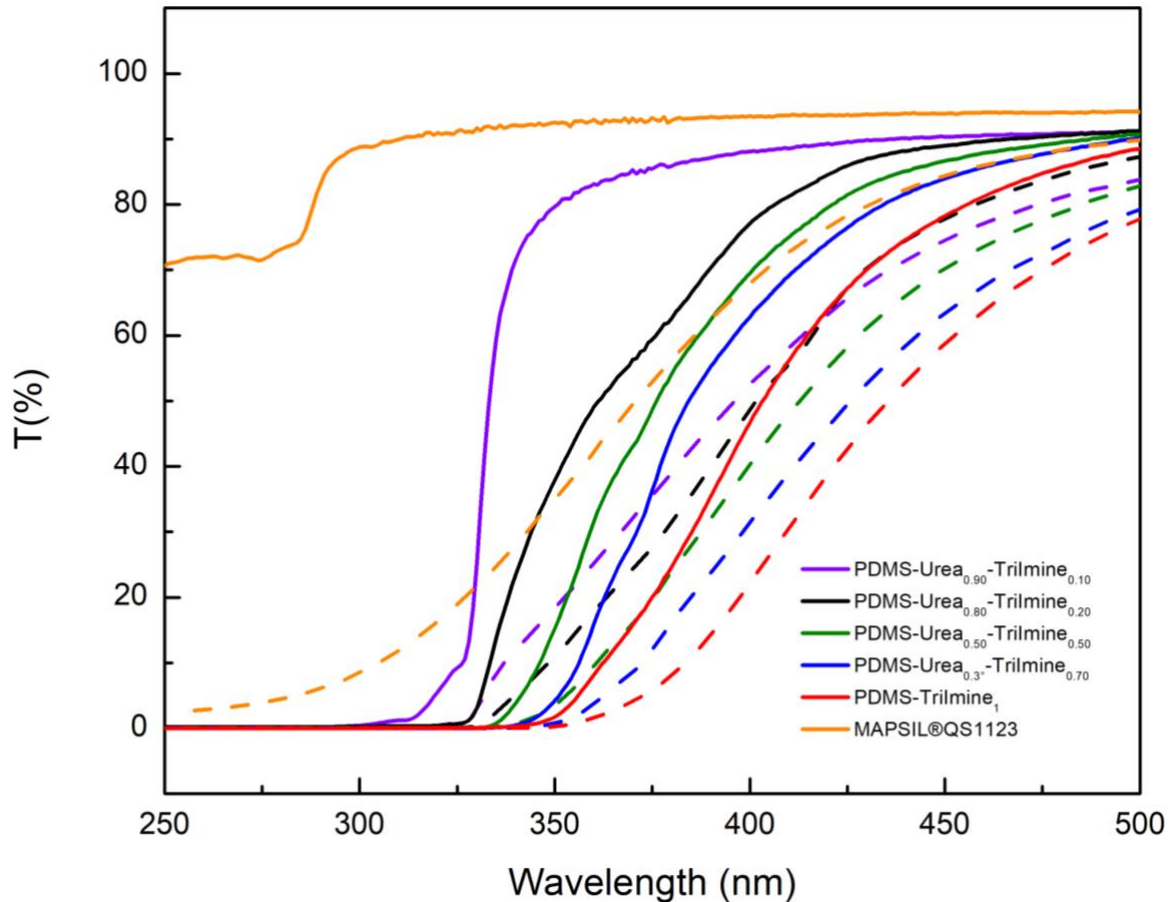


Figure IV-17 : Spectres UV-Vis des PDMS-Urée-Trilmine avec différentes compositions et de la MAPSIL®QS1123 avant (trait plein) et après irradiation aux protons (pointillés).

Afin de quantifier ces changements de propriétés optiques, les absorptivités solaires des différents matériaux ont été calculées et sont reportées Tableau IV-5. Avant irradiation, les α_s sont en concordance avec les spectres UV-Vis, avec des valeurs croissantes suivant l'augmentation du taux de trilmine (Figure IV-17). Après irradiation ces valeurs suivent toujours le même ordre, excepté pour le PDMS-Urée_{0.90}-Trilmine_{0.10}. L'augmentation des valeurs d'absorptivité solaire résulte de la formation d'insaturations et sera discuté dans la partie suivante (Figure IV-18). Il est à noter que les valeurs de α_s de la référence commerciale restent inférieures aux matériaux synthétisés avant et après irradiation. Cependant, la comparaison des taux de changement obtenus pour ce système avec la référence industrielle indique un vieillissement moins important pour les PDMS présentant un double réseau. En effet des taux de changements allant de 24 à 50% sont affichés pour ces matériaux contre 92% pour la référence commerciale. Ces taux sont du même ordre de grandeur que le réseau supramoléculaire étudié dans le chapitre précédent (Tableau IV-5). De plus, la différence entre

Chapitre IV

les α_s après et avant irradiation est en accord avec ces résultats, avec des $\Delta(\alpha_s)$ inférieurs à celui de la référence. Enfin, ces résultats sont en adéquation avec la fissuration et dégradation chimique moins importante des PDMS-Urée-Trilmine comparé à la MAPSIL®QS1123.

Ces matériaux montrent donc une résistance à l'environnement spatial simulé avec une limitation de la fissuration et une dégradation chimique moins importante. Cependant, la fissuration ne disparaît pas totalement. Ceci est attribué à une diminution de la mobilité au sein du double réseau contrairement au réseau supramoléculaire, mais reste inférieure à la référence commerciale.

Tableau IV-5 : Absorptivité solaire des différentes compositions du réseau supramoléculaire, du double réseau et de la MAPSIL®QS1123 avant et après irradiation aux protons.

	Sample name	α_s before irradiation ^a	α_s after irradiation ^a	Rate of change ^b (%)	$\Delta(\alpha_s)$
Control sample	MAPSIL®QS1123	0.08	0.15	92	0.07
Supramolecular network	PDMS-Urea ₁	0.20	0.34	65	0.14
	PDMS-Urea _{0.90} -Imine _{0.10}	0.13	0.18	33	0.04
	PDMS-Urea _{0.80} -Imine _{0.20}	0.14	0.19	46	0.06
Dual network	PDMS-Urea _{0.90} -Trilmine _{0.10}	0.13	0.20	50	0.06
	PDMS-Urea _{0.80} -Trilmine _{0.20}	0.14	0.18	32	0.04
	PDMS-Urea _{0.50} -Trilmine _{0.50}	0.15	0.20	29	0.04
	PDMS-Urea _{0.30} -Trilmine _{0.70}	0.15	0.22	44	0.06
	PDMS-Trilmine ₁	0.19	0.24	24	0.04

^a calculé à partir de l'Équation 1, ^b calculé à partir de l'Équation 7

4.3. Étude des modifications chimiques après irradiation protons

L'irradiation aux protons engendre la modification chimique de la surface du matériau¹⁻⁵. Pour expliquer ces changements, des analyses spectroscopiques FTIR-ATR ont été réalisées avant et après irradiation (Figure IV-18). Avant irradiation, nous remarquons la présence des pics correspondant aux liaisons urée et imine, à 1575, 1625, 3330, et 1650 cm^{-1} respectivement (Figure IV-18A). En zoomant sur les pics à 1575 et 1625 cm^{-1} des urées, nous notons que l'intensité est plus importante pour les échantillons qui contiennent le plus d'urée et inversement. Après irradiation, cette tendance n'est plus aussi claire (Figure IV-18B). En effet,

l'absorbance de tous les pics a chuté et de nouveaux pics sont apparus à $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 690\ \text{cm}^{-1}$, et entre $3\ 000$ et $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$. Ce dernier est la conséquence de la scission de la chaîne principale du PDMS générant des Si-OH après abstraction de H radicalaire (Chapitre II et III). Le pic à $1\ 625\ \text{cm}^{-1}$ provient également de la réticulation de chaînes de PDMS, observée lors des irradiations aux protons (Chapitre II). Cependant, ce pic se superpose aux pics de l'urée déjà existants. A ce stade, nous ne parvenons pas à différencier la présence des liaisons C=C ou urée. De plus, les fonctions imine ($1\ 650\ \text{cm}^{-1}$) semblent également être masquées par l'apparition de ces pics très larges. Enfin, l'apparition du pic à $1\ 690\ \text{cm}^{-1}$ est attribuée à la formation d'uréthane. Ces liaisons peuvent être formées par la réaction entre les OH nouvellement formés et les urées présents. Cette réaction supplémentaire en combinaison avec le double réseau expliquerait pourquoi ces matériaux ont tendance à moins fissurer. Les différents mécanismes proposés expliquant l'apparition des nouveaux pics en FTIR-ATR sont représentés Schéma IV-2.

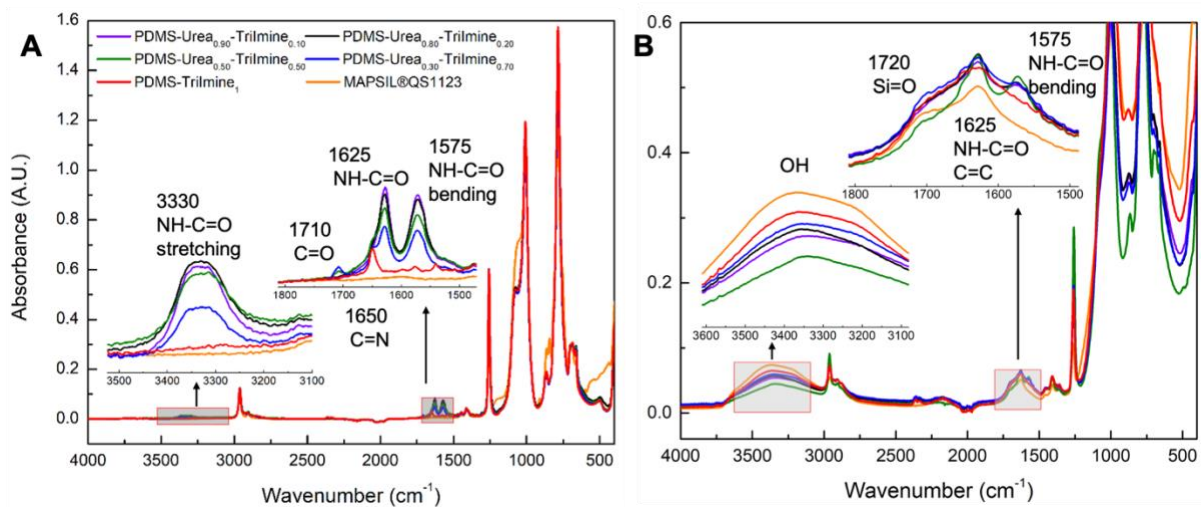


Figure IV-18 : Spectres FTIR-ATR des PDMS-Urée-Trilimine et de la MAPSIL®QS1123 A) avant irradiation aux protons B) après irradiation aux protons.

Chapitre IV

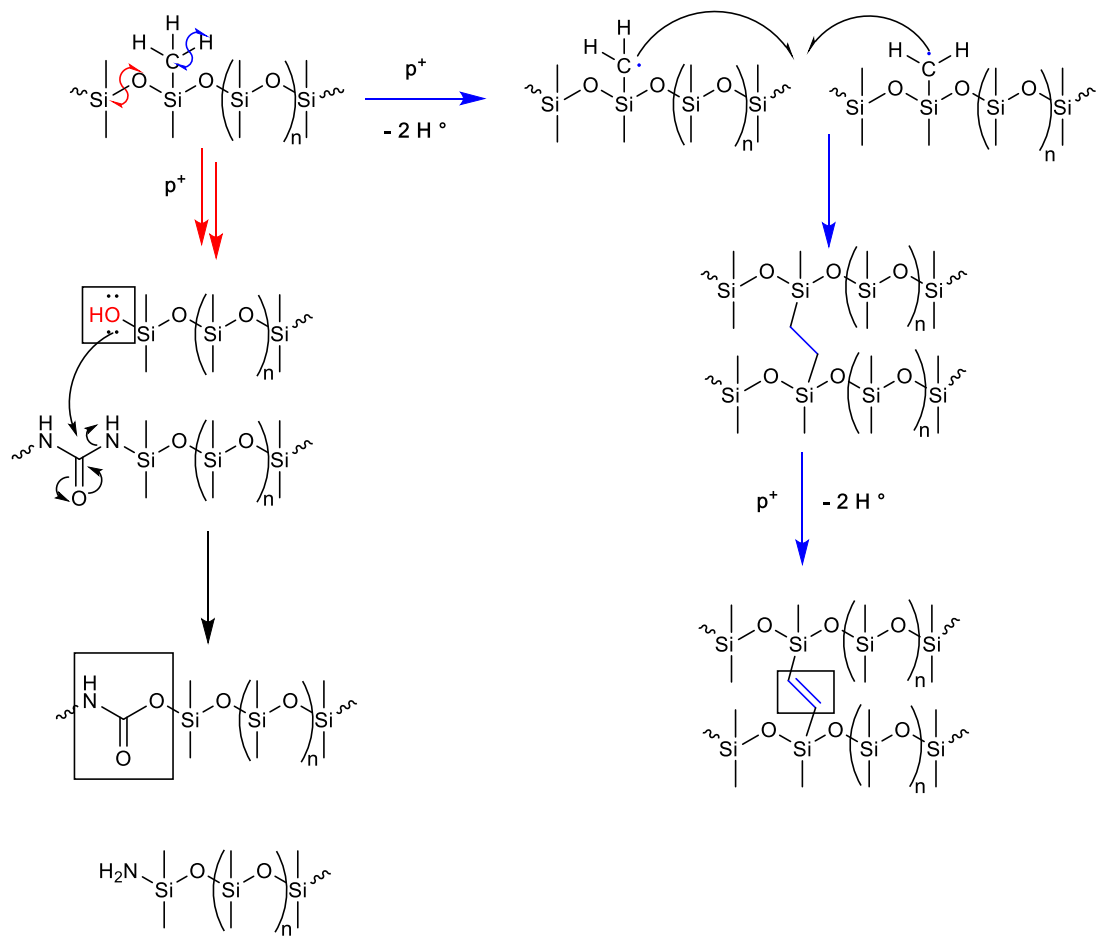


Schéma IV-2 : Mécanismes de dégradation proposés des PDMS-Urée-Trilmine après irradiation aux protons.

Afin d'évaluer si ces changements ont un effet sur la température de transition vitreuse des matériaux, des analyses de DSC ont été réalisées (Figure IV-19). Pour le PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20}, nous remarquons que la Tg est conservée après irradiation aux protons. Ces résultats sont toutefois à nuancer. Comme l'irradiation des protons à 240 keV ne pénètrent que l'extrême surface du matériau ($< 3 \mu\text{m}$)⁶, cela représente une très petite partie du matériau irradié (1 mm d'épaisseur). Même si l'analyse a été réalisée sur un échantillon prélevé en surface, il se peut donc qu'elle ne représente qu'une petite partie de celle-ci.

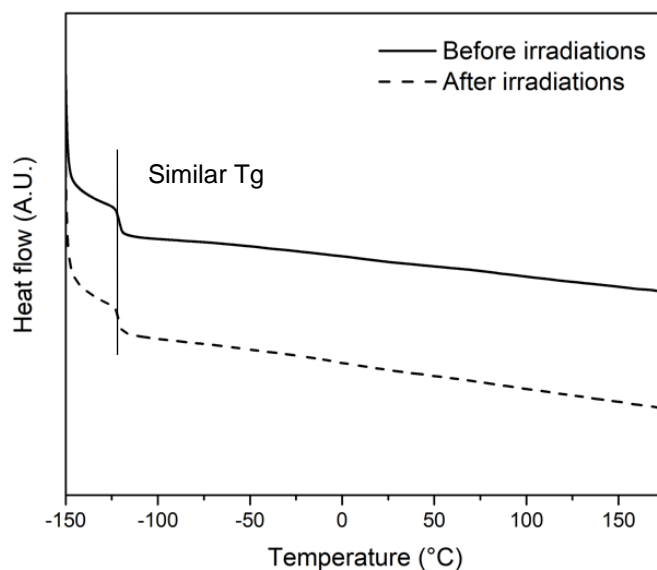


Figure IV-19 : Thermogrammes obtenus par DSC du PDMS-Urée_{0.80}-Trilimine_{0.20} avant et après irradiation aux protons.

5. Conclusion

Lors de ce dernier chapitre expérimental, nous avons proposé la synthèse de PDMS transparents et auto-cicatrisants à température ambiante basés sur un double réseau supramoléculaire et covalent dynamique, inspiré du chapitre précédent. En complément au réseau supramoléculaire seul, l'utilisation d'imines trifonctionnelles permet de maintenir l'intégrité structurelle du réseau par les points de réticulation chimique, même à température élevée. La détermination des fractions insolubles et des taux de gonflement permet d'estimer la densité de réticulation et donc de confirmer et d'estimer l'incorporation des triimines.

L'augmentation des propriétés thermo-mécaniques est observée par DMA, avec la hausse du module élastique comparé au réseau supramoléculaire seul possédant les mêmes taux de fonctions incorporées. De même, l'obtention d'un module stable avec l'augmentation de la température confirme que les propriétés mécaniques de ce système sont majoritairement assurées par le réseau covalent dynamique et non plus par les liaisons hydrogène. Cet ajout de points de réticulation chimique permet toujours la cicatrisation, certes plus lente, des matériaux élaborés. Les expériences menées en rhéologie permettent la détermination de deux énergies d'activation distinctes dans les cas où deux réseaux sont présents. Enfin, les propriétés mécaniques des matériaux présentant un double réseau sont modulables en ajustant leurs compositions, tout en gardant des propriétés de cicatrisation similaires. Une

Chapitre IV

densité de réticulation importante permet l'obtention d'une contrainte à la rupture élevée mais d'une déformation à la rupture faible et inversement.

Ces matériaux présentent une certaine résistance à un environnement spatial simulé, manifesté par la limitation de la fissuration, de la dégradation chimique et des propriétés optiques par rapport à la référence commerciale. Comparé au système décrit dans le chapitre précédent, ces matériaux « résistent » moins à l'environnement spatial car ils présentent quelques fissures. Ils présentent cependant de nombreux avantages, comme le non fluage à température élevée ou encore des propriétés mécaniques supérieures en termes de module élastique ou contrainte maximale avant rupture. Une application ciblée pourra permettre l'optimisation de la composition adéquate pour s'ajuster à ses besoins.

6. Références

- (1) Di, M.; He, S.; Li, R.; Yang, D. Resistance to Proton Radiation of Nano-TiO₂ Modified Silicone Rubber. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 2006, 252 (2), 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.08.008>.
- (2) Zhang, L.; Xu, Z.; Wei, Q.; He, S. Effect of 200keV Proton Irradiation on the Properties of Methyl Silicone Rubber. *Radiation Physics and Chemistry* 2006, 75 (2), 350–355. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2004.09.022>.
- (3) Xiao, H.; Li, C.; Yang, D.; Li, X.; He, S. Optical Degradation of Polydimethylsiloxane under 150 KeV Proton Exposure. *Journal of Applied Polymer Science* 2008, 109 (6), 4060–4064. <https://doi.org/10.1002/app.28591>.
- (4) Lewandowski, S.; Duzelier, S.; Eck, J.; Dagrass, S.; Tonon, C.; Jochem, H.; Jouanne, P.; Laurent, E.; Desmarres, J. M. Particle Flux Effects on Physicochemical Polymer Degradations. *Journal of Spacecraft and Rockets* 2016, 53 (6), 1146–1151. <https://doi.org/10.2514/1.A33500>.
- (5) Yilmaz, D.; Lansade, D.; Lewandowski, S.; Perraud, S.; Llevot, A.; Carlotti, S. Combination of Permanent Hydrosilylation and Reversible Diels–Alder Reactions for Self-Healing Poly(Dimethylsiloxane) Materials with Enhanced Ageing Properties. *Materials Today Chemistry* 2022, 24, 100860. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100860>.
- (6) Seltzer, S. Stopping-Powers and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions, NIST Standard Reference Database 124, 1993. <https://doi.org/10.18434/T4NC7P>.

Chapitre V : Matériels et Méthodes

1. Caractérisations spectroscopiques

1.1 Spectroscopie RMN ^1H

Les analyses de spectroscopie de RMN du proton à l'état liquide ont été effectuées avec un spectromètre Bruker Avance 400, à 400 MHz dans le chloroforme deutérié (CDCl_3).

1.2 Spectroscopie UV-Vis-PIR

Les analyses de spectroscopie UV-Vis-PIR ont été réalisées avec un PerkinElmer lambda 1 050 en transmission directe sur une gamme de longueurs d'ondes comprise entre 250 et 2 500 nm, pour une résolution de 1 nm à une vitesse de 250 nm.min⁻¹.

1.3 Spectroscopie FTIR-ATR

Les spectres IR à transformée de Fourier ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un Bruker VERTEX 70 équipé d'un détecteur de type DLaTGS MIR et d'un accessoire ATR (Pike GladiATR, cristal de diamant), avec une résolution de 4 cm⁻¹ pour 64 scans.

2. Analyses par microscopie

2.1 Microscopie par force Atomique (AFM)

Les mesures AFM ont été réalisées à température ambiante en utilisant un microscope Multimode 8™ (Bruker Instruments Inc.). Les images topographiques des films entaillés ont été obtenues en mode Tapping™ à l'aide d'un support silicone rectangulaire (AC 160-TS, Atomic Force, Germany) avec une constante de ressort de 26 N.m⁻¹, une fréquence de ressort

Chapitre V

oscillant entre 270 et 320 kHz et un rayon de courbure inférieur à 10 nm. Les mesures des hauteurs ont été effectuées à l'aide d'un outil d'analyse de la section fourni avec le logiciel AFM (Nanoscope Analysis V1.20 de Bruker).

2.2 Microscopie optique

Les images et les vidéos ont été obtenues à l'aide d'un microscope Axioskop 40 Zeiss équipé d'une caméra AxioCam 105 connectée à l'ordinateur. Les échantillons ont été observés avec l'objectif Zeiss ACHROPLAN fois 10 et les images ont été collectées avec le logiciel ZEN version 3.2

3. Analyses thermiques

3.1 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Q200 LN₂ de chez TA Instruments, combiné à un système de refroidissement d'azote liquide (LNCS). Les échantillons ont été placés dans des creusets d'aluminium scellés, et analysés en appliquant des rampes de températures de 10 °C.min⁻¹ sous atmosphère inerte d'hélium (25 mL.min⁻¹). Une première montée en température de 25 °C à 100 °C est appliquée. Ensuite, un isotherme de 100 °C est maintenu pendant 10 minutes afin d'éliminer toutes traces de solvant résiduel. Un refroidissement jusqu'à -130 °C est effectué puis un dernier cycle de montée en température jusqu'à 200 °C est appliqué. C'est ce dernier cycle qui est étudié pour déterminer les températures de transition vitreuse ainsi que les autres phénomènes observés (réticulation secondaire, rDA).

3.2 Analyse thermo-gravimétrique (TGA)

Les analyses TGA ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Q500 de chez TA Instruments. Une masse de 15 mg d'un échantillon a été placée sur une nacelle en platine et chauffée sous atmosphère d'azote de 25 °C à 650 °C avec une rampe de température de 10 °C.min⁻¹. Les notations Td_{5%} et Td_{50%} sont utilisées pour décrire les températures atteintes à 5 et 50% de perte de masse initiale.

4. Analyses mécaniques et thermo-mécaniques

4.1 Analyse mécanique

La contrainte et le pourcentage de déformation à la rupture ont été mesurés par des tests de traction à l'aide d'un contrôleur MTS QTest 25 Elite (France). Les échantillons de PDMS ont été coupés en rectangles (5 mm de largeur x 20 mm de longueur) avant les mesures. L'écartement initial des mors a été fixé à 15 mm et les vitesses de traction varient de 10 à 80 mm.min⁻¹. Les tests ont été réalisés sur 3 échantillons au moins.

4.2 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Un TA Instrument DMA 850 (analyse mécanique dynamique) a été utilisé pour étudier les propriétés thermo-mécaniques de disques de PDMS de 15 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur de -130 °C à 200 °C à une vitesse de chauffage de 3 °C.min⁻¹. Les mesures ont été effectuées par compression à une fréquence de 1 Hz, une déformation de 0.2% (domaine linéaire) et une force statique initiale de 0.1 N.

4.3 Analyse rhéologique

Les propriétés viscoélastiques ont été mesurées par des tests de relaxation de contrainte à l'aide d'un MCR 302 (Anton Paar) en mode four avec des géométries plan-plan de 8 mm de

Chapitre V

diamètre sous atmosphère inerte. Une déformation angulaire constante de 1% a été appliquée aux disques et la relaxation du module de cisaillement (G) a été suivie dans le temps à différentes températures. La normalisation des données (G/G_0) a été réalisée et les temps de relaxation ont été notés lorsque G/G_0 atteint $1/e$ conformément au modèle de Maxwell. L'énergie d'activation du réseau a ensuite été calculée en appliquant la loi d'Arrhenius.

5. Moyens d'irradiation permettant le vieillissement accéléré

Les différentes campagnes d'irradiation ont été menées à l'ONERA de Toulouse dans le laboratoire AXCEL, composé d'accélérateurs de particules de type Van de Graff (protons ou électrons) couplés à des enceintes sous vide, SEMIRAMIS et MIRAGE (Figure V-1). L'irradiation aux UV est également possible dans l'enceinte SEMIRAMIS. Le porte-échantillon contenant les matériaux à irradier est placé dans l'une des deux enceintes avant d'être mis sous vide poussé (10^{-6} mbar). Les deux enceintes diffèrent par la possibilité de faire des analyses spectroscopiques UV-Vis-PIR *in situ* dans SEMIRAMIS. Les protons incidents sont générés par un accélérateur de Van de Graff de 2.5 MeV, obtenus à partir d'un plasma d'hydrogène pur et séparés des autres espèces chargées par un analyseur de masse magnétique. Les protons sont ensuite accélérés à l'énergie souhaitée (45 keV à 350 keV) avant de former un faisceau se propageant dans un tube prolongateur les menant à l'enceinte souhaitée. Les échantillons sont finalement irradiés en balayant la surface du porte-échantillon.

Durant la thèse, les campagnes d'irradiation menées sont des irradiations aux protons à 240 keV avec une fluence totale de $3 \cdot 10^{15} \text{ p}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$ permettant de simuler une partie de l'environnement géostationnaire.

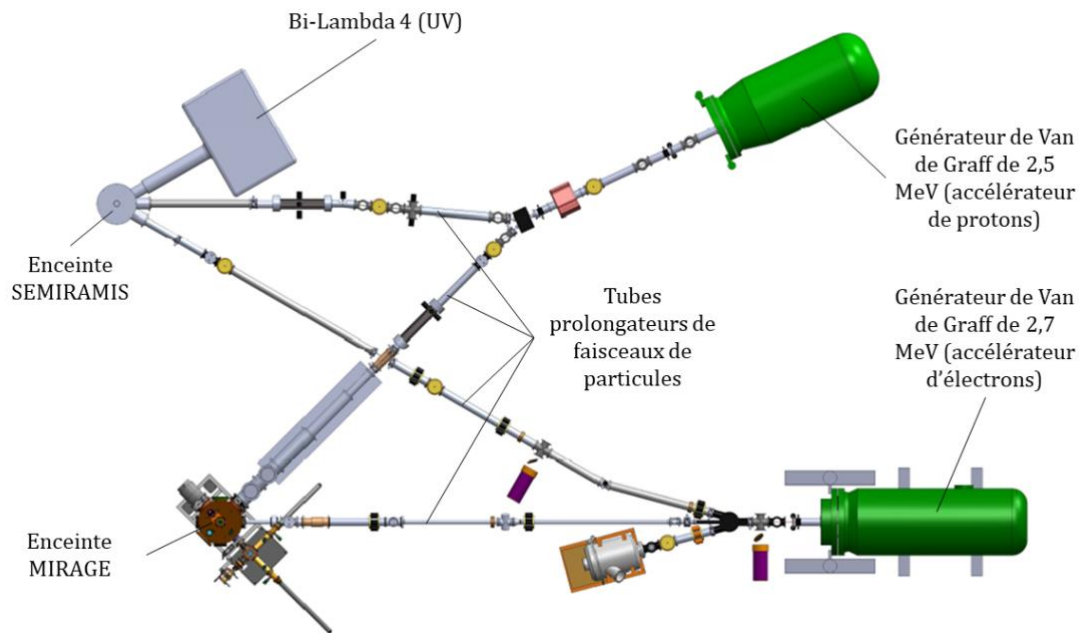


Figure V-1 : Laboratoire AXCEL vu du dessus.

6. Obtention de la MAPSIL®QS1123

La MAPSIL®QS1123 est un poly(diméthylsiloxane) réticulé par hydrosilylation d'une « base » et d'un durcisseur, fourni par MAP SPACE COATING. Le mélange de ces deux composants permet l'obtention d'un élastomère transparent.

La base est un PDMS α,ω -divinyltélechélique d'une masse molaire comprise entre 20 et 30 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, avec une dispersité de 1.4. Le catalyseur de Karstedt est contenu dans la base. Le durcisseur est un copolymère poly(méthylhydrosiloxane-co-diméthylsiloxane) de masse molaire 2 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une dispersité de 1.01. Un inhibiteur de catalyseur de Karstedt est contenu dans ce composant, permettant la manipulation de la pré-résine avant la réticulation à l'étuve. L'obtention du PDMS réticulé a lieu en mélangeant la base et le durcisseur avec un rapport massique de 10 pour 1 à 70 °C pendant 15 heures. Lors du mélange, des bulles d'air peuvent s'introduire et rester piégées dans la résine. Son dégazage est primordial pour obtenir un matériau final sans bulle.

Chapitre V

7. Synthèse de PDMS-DA-Allyl

7.1 Synthèse de la base

7.1.1 Introduction des fonctions allyle (synthèse de la pré-base)

Protocole 1 : Cas du PDMS-DA_{0.9}-Allyl_{0.1}

Dans un Schlenk de 100 mL préalablement flammé sous vide, 10 g d'AMS-163 (8.6 mmol d'amines, 1 eq) et 1.44 g DBU (9.46 mmol, 1.1 eq) ont été introduits sous atmosphère inerte. 70 mL de THF sec issu du SPS (Système de purification de solvant) ont été ensuite introduits afin de solubiliser le mélange. Après homogénéisation, 0.104 g de bromure d'allyle (0.86 mmol, 0.1 eq) ont été ajoutés au système. Le mélange a été porté à 65 °C pendant 15 heures sous agitation magnétique. Le produit brut a été d'abord filtré pour retirer les sels de DBU et le THF a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le polymère a ensuite été resolubilisé dans du dichlorométhane, lavé 3 fois avec de l'eau saturée en chlorure de sodium (NaCl) (3 x 100 mL), puis filtré après avoir retiré les traces d'eau avec du MgSO₄. La pré-base a été obtenue après séchage durant la nuit à la rampe sous vide.

RMN ¹H (400 MHz; CDCl₃) : δ (ppm) : 5.85 (s, CH₂=CH-, 7H), 5.21-5.17 (d, CH₂=CH-, 8H), 4.16-4.0 (m, NH-CH₂-CH=CH₂, 15H), 3.51-3.31(m, Si-CH₂-CH₂-CH₂-NH, 200H), 1.80-1.53 (m, NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si-, 234H), 0.64-0.39 (m, -Si-CH₂-CH₂-CH₂-, 200H), 0.28-0.00 (m, CH₃-Si-, 10230H).

7.1.2 Introduction des fonctions furane

Protocole 2 : Dans un Schlenk de 100 mL préalablement flammé sous vide, 8.47 g de polymère (7.28 mmol, 1 eq) obtenus après le Protocole 1, 1.22 g de DBU (8.01 mmol, 1.1 eq) et 70 mL de THF sec ont été introduits sous atmosphère inerte. Après homogénéisation, 0.856 g de chlorure de 2-furoyle (6.55 mmol, 0.9 eq) ont été ajoutés au goutte à goutte dans un mélange placé dans un bain de glace. Très rapidement, le contenu du Schlenk devient blanc et turbide. Le système a été agité pendant 24 heures à température ambiante. Le produit brut a été d'abord filtré pour retirer les sels de DBU et le THF a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le polymère a ensuite été resolubilisé dans du dichlorométhane, lavé 3 fois avec de l'eau saturée en chlorure de sodium (3 x 100 mL), puis filtré après avoir retiré les traces d'eau

avec du MgSO_4 . La base a été obtenue après séchage durant la nuit à la rampe sous vide. La RMN du proton permet de contrôler l'incorporation des fonctions d'intérêts.

RMN ^1H (400 MHz; CDCl_3) : δ (ppm) : 8.5-8.25 (s, $-\text{NH}-\text{C}=\text{O}$, 11H), 7.41 (s, $=\text{CH}-\text{O}$, 86H), 7.09 (s, $-\text{CH}=\text{C}-\text{O}$, 86H), 6.48-6.39 (m, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$, 16H), 5.85 (s, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, 7H), 5.21-5.17 (d, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, 8H), 4.16-4.0 (m, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 15H), 3.51-3.31 (m, $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}$, 200H), 1.80-1.53 (m, $\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$, 234H), 0.64-0.39 (m, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 200H), 0.28-0.00 (m, $\text{CH}_3-\text{Si}-$, 10230H).

7.2 Synthèse du durcisseur réversible

Protocole 3 : Dans un ballon monocol de 250 mL, 20 g de DMS-A12 ($4.44 \cdot 10^{-2}$ mol d'amine primaire, 1eq) ont été dissous dans 150 mL d'acide acétique glacial. 21.79 g d'anhydride maléique ($2.22 \cdot 10^{-2}$ mol, 5 eq) ont été introduits au mélange et portés à reflux (140°C) pendant 6 heures. Le produit brut a été d'abord filtré pour retirer l'anhydride maléique en excès et l'acide acétique a été évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le polymère a ensuite été resolubilisé dans du dichlorométhane, lavé 3 fois avec de l'eau saturée en chlorure de sodium (3 x 100 mL), puis filtré après avoir retiré les traces d'eau avec du MgSO_4 . Le durcisseur réversible a été obtenu après séchage durant la nuit à la rampe sous vide.

RMN ^1H (400 MHz; CDCl_3) : δ (ppm) : 6.67 (s, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$, 1H), 3.5 (t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$, 1H), 1.6 (m, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$, 1H), 0.5 (m, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$, 1H), 0.17-0.00 (m, $\text{CH}_3-\text{Si}-$, 34H).

7.3 Élaboration des résines auto-cicatrisantes

Protocole 4 : La base et des durcisseurs ont été mélangés en quantité stœchiométrique afin d'obtenir la résine finale : 2 g de base, 1.72 g de durcisseur réversible, et 0.172 g de durcisseur permanent. Le catalyseur de Karstedt a été ajouté en excès et le mélange a été agité manuellement. Afin d'éviter la présence d'air et de retirer les traces de solvants apportées par

Chapitre V

le catalyseur de Karstedt, le flacon a été tiré sous vide avant de couler la résine dans un moule en Téflon. Le mélange a été porté à 70 °C pendant 48 heures pour réticuler doublement le réseau, par hydrosilylation et par réaction de DA. Les films obtenus sont transparents et plus ou moins oranges selon leurs compositions.

8. Tests de gonflement et fraction insoluble

Protocole 5 : Dans un pilulier, une masse comprise entre 80 et 120 mg de polymère a été pesée et immergée dans du THF pendant 24 heures. L'échantillon a ensuite été pesé après avoir retiré le solvant en surface en le tapotant légèrement avec du papier absorbant. Le taux de gonflement a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{(m_G - m_0)}{m_0} \quad (4)$$

Avec m_G la masse gonflée, et m_0 la masse initiale.

Le même échantillon a ensuite été séché à l'étude à 70 °C pendant 24 heures et a été repesé.

La fraction insoluble du matériau a été calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Fraction insoluble} = \frac{m_S}{m_0} \quad (5)$$

Avec m_S la masse séchée, et m_0 la masse initiale.

Cette opération a été effectuée sur 3 réplicas afin de minimiser les erreurs liées à la manipulation, une moyenne et un écart-type ont ensuite été calculés.

9. Remise en forme des barreaux de traction

Protocole 6 : Tout d'abord, des essais de traction ont été réalisés après avoir formé un barreau par réticulation de la résine dans un moule en poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) adapté (20 mm x 5 mm). Le barreau a ensuite été coupé en petits morceaux avant de placer le moule sous presse chauffante à 140 °C et 10 bars pendant 1 h puis 24 h à 70 °C à l'étuve. Cette opération

est répétée 2 fois afin d'obtenir les propriétés mécaniques du matériau après 2 cycles de cicatrisation. L'efficacité de cicatrisation η est calculée selon l'équation suivante :

$$\text{Efficacité de cicatrisation } \eta (\%) = \left(\frac{\varepsilon_{guéri}}{\varepsilon_{initial}} \right) \times 100 \quad (6)$$

Avec ε la déformation à la rupture.

10. Synthèse de PDMS-Urée-Imine

Protocole 7 : Cas du PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20}

Dans un Schlenk de 100 mL préalablement flammé sous vide, 15 g de AB109370 (0.01 mol d'amines, 1 eq) ont été introduits sous atmosphère inerte. 50 mL de THF sec issu du système de purification de solvant ont été ensuite introduits afin de solubiliser le mélange. Après homogénéisation, 0.8892 g de diisocyanate d'isophorone (0.008 mol d'isocyanates, 0.8 eq) a été ajouté au système. Le mélange a été porté pendant 24 heures sous agitation magnétique à température ambiante. Par la suite, 0.134 g de téréphtaldéhyde (0.002 mol d'aldéhydes, 0.2 eq) a été solubilisé dans 5 mL de DMF puis ajouté sous atmosphère inerte au mélange. Après 24 heures de réaction, le produit brut a été précipité 3 fois dans 1 L d'eau déminéralisée sous forte agitation magnétique. Le polymère final a été obtenu après séchage à 60 °C pendant 10 h dans une étuve. Le polymère obtenu a été nommé PDMS-Urée_{0.80}-Imine_{0.20} correspondant aux taux d'incorporation des fonctions urée et imine.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) : 8.28 (s, -CH=N- 0.2H), 7.76 (s, -CH=C- 0.4H), 7.52 (s, -NH-C=O-NH-, 0.4H), 6.99 (d, -NH-C=O-NH-, 0.4H), 3.61 (t, -NH-CO=NH-CH-, 0.4H), 3.03 (d, -NH-CO=NH-CH₂-, 0.8H), 1.79 – 1.62 (m, 0.8H), 1.30 – 0.73 (m, 5.2H), 0.60 – 0.48 (m, 4H), 0.26 – 0.17 (m, CH₃-Si-, 402H).

Chapitre V

11. Synthèse du PDMS-Urée-Trilmine

Protocole 8 : Cas du PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20}

Dans un Schlenk de 100 mL préalablement flammé sous vide, 10 g de AB109370 (6.6 mmol d'amines, 1 eq) ont été introduits sous atmosphère inerte. 50 mL de THF sec issu du SPS ont été ensuite introduits afin de solubiliser le mélange. Après homogénéisation, 0.5928 g de diisocyanate d'isophorone (5.3 mmol d'isocyanates, 0.8 eq) a été ajouté au système. Le mélange a été porté pendant 24 heures sous agitation magnétique à température ambiante. Par la suite, 0.108 g de benzène-1,3,5-tricarbaldéhyde (2 mmol d'aldéhydes, 0.2 eq) a été solubilisé dans 5 mL de DMF puis ajouté sous atmosphère inerte au mélange. Après 24 heures de réaction, le produit brut a été précipité dans 1 L d'eau déminéralisée sous forte agitation magnétique. Le polymère final a été obtenu après séchage à 60 °C pendant 10 h dans une étuve. Le polymère obtenu a été nommé PDMS-Urée_{0.80}-Trilmine_{0.20} correspondant aux taux des fonctions urée et imine introduits initialement.

12. Caractérisation thermo-optique des matériaux après irradiation aux protons

Les propriétés optiques des matériaux PDMS ont été étudiées avant et après irradiation en calculant les absorptivités solaires α_s par l'équation suivante :

$$\text{Absorptivité solaire } (\alpha_s) = \frac{\int_{250}^{2500} A(\lambda) I_s(\lambda) d\lambda}{\int_{250}^{2500} I_s(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

Avec $A(\lambda)$ l'absorbance du matériau à la longueur d'onde λ donnée et I_s l'irradiance spectrale du Soleil hors atmosphère en $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-2}$.

Les taux de changements caractérisent le vieillissement par la dégradation des propriétés optiques après irradiation aux protons et se calcule par l'équation suivante :

$$\text{Taux de changement } (\%) = \frac{(\alpha_s \text{ après irradiation} - \alpha_s \text{ avant irradiation})}{\alpha_s \text{ avant irradiation}} \times 100 \quad (7)$$

Conclusion générale

L'objectif principal des travaux de cette thèse était de limiter le vieillissement de résines PDMS soumises à des irradiations protons. Pour y parvenir, une première approche modèle basée sur l'élaboration d'un double réseau permanent/réversible par combinaison de réactions d'hydrosilylation et de Diels-Alder, afin d'obtenir des PDMS auto-cicatrisants par voie thermique, a été étudiée. Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation des précurseurs a été décrite. La mesure de la température de transition vitreuse a permis de s'assurer que cette propriété est conservée par rapport à un PDMS classique. De plus, l'ajout du réseau permanent par réaction d'hydrosilylation, en combinaison du réseau réversible a permis d'éviter le fluage du matériau à haute température, ce qui permet de conserver une intégrité structurelle pendant le processus de cicatrisation. Par application d'un traitement thermique, 1 h à 140 °C et 48 h à 70 °C, une cicatrisation du matériau a été observée. L'application de ce traitement thermique a également permis la remise en forme du matériau (sous forme de barreau), et donc d'évaluer l'efficacité de cicatrisation par des tests de traction. Un traitement thermique à 160 °C pendant 1 h a permis de s'affranchir d'une réaction secondaire due à une hydrosilylation incomplète durant la réticulation initiale. Une efficacité de cicatrisation de 70% a été obtenue pour ces matériaux. Après avoir confirmé que la réparation a lieu sous stimulus thermique, des irradiations aux protons à 240 keV sous vide ont été effectuées afin de simuler une partie de l'environnement géostationnaire. Il a été démontré, à l'inverse d'une référence commerciale qui affiche une fissuration importante, que certains matériaux synthétisés fissurent moins voire plus du tout (PDMS-DA_{0.7}-Allyl_{0.28} et PDMS-DA_{0.18}-Allyl_{0.62} en particulier). Contrairement à ce qui pouvait être attendu, ce ne sont pas les matériaux contenant le plus de fonctions réversibles qui fissurent le moins, mais les matériaux contenant une combinaison des deux types de réseaux. En effet, les liaisons permanentes permettent le blocage de la structure tridimensionnelle du réseau assurant ainsi l'intégrité structurelle et permettant une certaine proximité spatiale entre les fonctions furane et maléimide responsables de l'auto-cicatrisation. L'échauffement local induit par les protons incidents pourrait ainsi permettre la réparation du matériau lors de l'irradiation. De plus, les propriétés optiques de ces matériaux sont conservées après irradiation. L'apparition de nouvelles fonctions (Si-OH, C=C) en surface du matériau suggère une modification chimique induite par l'irradiation aux protons. Enfin, l'étude de cette modification chimique est en

Conclusion générale

accord avec la fissuration observée, c'est-à-dire que les matériaux qui fissurent le moins sont également ceux qui présentent le moins de modifications chimiques après irradiation. Malgré les avantages cités précédemment, ce système présente quelques inconvénients, comme la coloration initiale des matériaux ou encore la nécessité d'apporter de l'énergie au système même s'il a pu être démontré que l'énergie apportée par les protons incidents provoque l'auto-cicatrisation. Toutefois, et en conditions réelles, cette énergie risque d'être insuffisante sur un espace-temps plus conséquent.

Dans un second temps, une approche différente basée sur l'élaboration d'un réseau supramoléculaire par combinaison d'urées et d'imines a été développée. Ce système a permis l'obtention de PDMS incolores, transparents et auto-cicatrisants à température ambiante. Différents taux de fonctions urée et imine ont été incorporés (Réf. 6-8 Chapitre III). L'influence de la masse molaire du précurseur PDMS sur les propriétés thermiques des matériaux a d'abord été étudiée. Le précurseur de masse molaire la plus élevée, ayant une meilleure résistance thermique, a été choisi pour le reste de l'étude. Ce système affiche des propriétés thermo-mécaniques supérieures à la référence industrielle, avec un module élastique trois fois plus important à 25 °C. Cependant, la chute du module élastique à partir de 80 °C indique la rupture des liaisons hydrogène assurant les propriétés mécaniques du matériau, jusqu'au fluage total à 120 °C. Les cinétiques d'auto-cicatrisation de ce système, obtenues à l'aide d'un microscope à force atomique, ont permis de déduire des vitesses de cicatrisation très rapides, variant selon la composition. Un matériau présentant une quantité minimale de fonctions dynamiques (imine) avec une quantité importante de liaisons hydrogène (PDMS-Urée_{0.90}-Imine_{0.10}) affiche une cicatrisation très rapide (60% en 40 min à 20 °C) contre 19 h pour atteindre 60% pour un matériau présentant uniquement des liaisons hydrogène. De plus, il a été démontré que selon la composition, et la vitesse de sollicitation durant les tests de traction, les matériaux pouvaient avoir des déformations allant de 420% à 5800%. Ce système présente des relaxations de contrainte très rapides allant d'une à quelques dizaines de seconde, encore une fois selon la composition. Ces résultats, obtenus par rhéologie, sont en accord avec les résultats de cinétiques de cicatrisation obtenus par AFM. La limitation de la fissuration a été observée après simulation de l'environnement géostationnaire par irradiation aux protons à 240 keV. Le système contenant uniquement des liaisons hydrogène fissure contrairement à un matériau présentant des imines combinées à ces interactions supramoléculaires. Un vieillissement plus faible a été observé pour ce système, exhibant des

variations d'absorptivité solaire (α_s) inférieures à celle de la référence commerciale. Il est à noter que les α_s du système supramoléculaire sont plus importants avant et après irradiation aux protons que la référence industrielle, ce qui indique de meilleures propriétés optiques pour cette dernière entre 250 et 2 500 nm. Enfin, il semblerait que la non-fissuration après irradiation aux protons soit due à une réaction d'uréthanisation en plus de la présence combinée des urées et imines. Bien que ce réseau supramoléculaire présente de nombreux avantages (transparence, auto-cicatrisation rapide à température ambiante, limitation de la fissuration après irradiation aux protons), il reste des points à améliorer comme les propriétés mécaniques et thermo-mécaniques qui peuvent s'avérer limitantes pour certaines applications.

La dernière partie de ces travaux de thèse a été consacrée à augmenter le module élastique et éviter le fluage de ces matériaux à température élevée, tout en conservant la transparence et l'auto-cicatrisation par l'incorporation d'un réseau covalent dynamique en plus du réseau supramoléculaire. Pour ce faire, une augmentation de la fonctionnalité des réactifs porteurs des fonctions réversibles (trialdéhyde vs dialdéhyde) a été réalisée, permettant la réticulation chimique du réseau. Des matériaux présentant les mêmes taux de fonctionnalisation que le chapitre précédent ont été synthétisés. L'incorporation de points de réticulation covalents dynamiques a eu un double effet : la hausse du module élastique et l'obtention d'un module élastique stable avec l'absence de fluage à température élevée. Les cinétiques d'auto-cicatrisation mesurées sont plus lentes que le réseau supramoléculaire seul, ce qui était prévisible de par la mobilité moins importante du réseau covalent dynamique. Il est à noter que les matériaux présentant un double réseau cicatrisent plus rapidement que le réseau supramoléculaire seul (sans imine). Il a été démontré par des expériences de relaxation de contrainte que le double réseau affiche deux énergies d'activation distinctes, une pour la combinaison des deux réseaux, et une à plus haute température qui ne décrit que les échanges du réseau covalent dynamique, étant donné que les liaisons hydrogène n'existent plus à ces températures. Enfin, ces matériaux résistent à un environnement géostationnaire simulé, par la limitation de la fissuration ainsi que de la dégradation chimique et optique par rapport à la référence commerciale. Cependant, ces matériaux résistent moins que le réseau supramoléculaire à cet environnement extrême car ils présentent toujours quelques fissures après irradiation aux protons. Les résultats de cette dernière approche sont très prometteurs, et permettent de se rapprocher du cahier des charges initial, avec l'obtention de PDMS

Conclusion générale

incolores, transparents et auto-cicatrisants à température ambiante, qui maintiennent leurs propriétés thermo-mécaniques à température élevée et lors du processus de cicatrisation, et qui sont moins dégradés par le vieillissement accéléré aux protons que la référence commerciale.

Dans l'idée d'avoir un matériau idéal pour des applications de revêtements optiques ainsi que de considérer les autres irradiations telles que les UV, il faudrait également s'affranchir des insaturations lors de l'introduction des fonctions réversibles. Par exemple, l'utilisation d'aldéhydes aliphatiques pourrait permettre de s'affranchir des cycles aromatiques, absorbants les photons, dans le système supramoléculaire, et ainsi assurer une meilleure résistance. Toutefois, les UV peuvent aussi être utilisés comme stimuli de cicatrisation. L'emploi de fonctions photo-réversibles en greffant des coumarines ou des anthracènes par exemple, pourrait mener à la formation de cycloadduits [2+2] et se dissocier à des longueurs d'ondes variées. L'exploitation de systèmes impliquant les esters boroniques ou les disulfures peuvent également s'avérer pertinents, en combinaison avec d'autres interactions, covalentes ou non, afin d'optimiser les cinétiques de cicatrisation ainsi que les propriétés mécaniques des matériaux.

Avant d'envisager l'utilisation des matériaux polymères développés dans ce projet de thèse, pour une application en orbite géostationnaire, il faudra étudier leurs résistances aux autres contraintes de l'environnement GEO, les UV et les électrons en particulier, et leurs limites afin d'envisager de nouvelles réflexions pour atteindre des matériaux encore plus performants. Il faudra aussi tenir compte de normes évaluant le dégazage par exemple.

Titre : Synthèse et caractérisation de poly(diméthylsiloxane)s auto-cicatrisants en environnement spatial radiatif

Résumé : Le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) est largement utilisé pour des applications spatiales grâce, entre autres, à sa transparence et sa résistance thermique ou aux UV. L'exposition prolongée de ces matériaux à l'environnement géostationnaire entraîne leur jaunissement et leur fissuration, induisant une dégradation des satellites. Afin d'augmenter leur durée de vie, des poly(diméthylsiloxane)s auto-cicatrisants ont été conçus puis irradiés aux protons, simulant un environnement spatial. Une première approche a reposé sur l'élaboration d'un double réseau permanent et thermo-réversible, par hydrosilylation et réactions de (retro-)Diels-Alder conduisant à des matériaux colorés, maintenant une intégrité structurelle à température élevée (>140 °C), et plus stables aux irradiations protons. Une deuxième approche a consisté à synthétiser des PDMS portant des fonctions urée et diimine de compositions variables pour former un réseau supramoléculaire réversible à température ambiante. Ces matériaux affichent une transparence et une auto-cicatrisation rapide à 20 °C (80% en 1 h), ainsi qu'une non-fissuration après une irradiation aux protons. Cependant, ces matériaux possèdent des modules élastiques relativement faibles et fluent à des températures supérieures à 80 °C. Pour améliorer ce système, une dernière approche s'est appuyée sur l'incorporation d'un réseau covalent dynamique par ajout de points de réticulation chimique au réseau supramoléculaire, permettant l'obtention de PDMS transparents et auto-cicatrisants à température ambiante, possédant un module élastique plus élevé ainsi qu'une bonne tenue mécanique à température élevée.

Mots clés : poly(diméthylsiloxane), auto-cicatrisation, double réseau, vieillissement, environnement spatial, protons.

Title: Synthesis and characterization of self-healing poly(dimethylsiloxane)s in radiative space environment

Abstract: Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) are widely used in space applications thanks to their transparency, thermal and UV resistance, *inter alia*. The prolonged exposure of these materials to geostationary environment leads them to yellowing and cracking, degrading satellites. In order to enhance their lifespan, self-healing poly(dimethylsiloxane)s were designed and irradiated with proton irradiation, simulating space environment. The first approach is based on a dual network, permanent and thermoreversible, through hydrosilylation and (retro-)Diels-Alder reactions leading to materials that are colored, creep-resistant and resistant to proton irradiations. Another approach was to synthesize a poly(dimethylsiloxane) bearing urea and diimine moieties to form a supramolecular network that is reversible at room temperature. The obtained materials exhibit transparency, as well as fast self-healing properties at 20 °C (80% in 1 h). However, these materials exhibit low elastic moduli and creep at temperatures higher than 80 °C. To circumvent these drawbacks, a third approach was to incorporate a dynamic covalent network by adding dynamic chemical crosslinking points to the supramolecular network, and allowing the obtention of transparent self-healing PDMS at room temperature, exhibiting higher elastic modulus and creep-resistance at high temperatures.

Keywords: poly(dimethylsiloxane), self-healing, dual network, ageing, space environment, protons.
