

# Les polymères grandes familles

## Les polymères thermodurcissables de structure

### Hier, aujourd'hui et demain

Cet article est dédié à Jean-Pierre Pascault, polymériste lyonnais passionné qui a très fortement contribué aux recherches dans le domaine des thermodurcissables, un sujet d'étude de prédilection...

**Résumé** Il faut revenir sur l'origine des polymères thermodurcissables ou réseaux polymère qui ont été parmi les premiers décrits comme la galalithe ou la Bakelite® pour comprendre l'intérêt de tels types de polymères dans des domaines d'applications comme l'aéronautique ou l'automobile en tant que composants de matériaux structuraux, mais aussi les enjeux pour la chimie de polymérisation pour répondre à des préoccupations environnementales et faire de ceux-ci des éléments d'une économie circulaire. C'est donc en parcourant l'histoire des thermodurcissables que l'on comprendra les challenges de chimie de tels polymères pour substituer des composés entrant dans la synthèse des monomères comme le bisphénol A pour les résines époxy ou leurs monomères eux-mêmes, comme le formaldéhyde ou le styrène pour les phénoliques et les polyesters insaturés respectivement. Comme pour d'autres types de polymères, les recherches actuelles s'orientent évidemment vers des composés biosourcés, c'est-à-dire issus de ressources renouvelables, et sur leur durabilité en apportant à la fois des capacités d'auto-réparation et de recyclabilité. Cette classe de polymères a également une spécificité, le couplage entre chimie de polymérisation tridimensionnelle et procédé de mise en forme. Dans ce domaine, il faut souligner les travaux récents pour gommer leur frontière avec les thermoplastiques avec les vitrimères et la recherche de polymérisations très rapides pour leur permettre d'être considérés dans des domaines d'applications où les temps de cycle sont courts.

**Mots-clés** Polymère thermodurcissable, réseau polymère, polymérisation, procédé de mise en forme, auto-réparation, réseau clivable.

**Abstract** Thermoset polymers for structural applications: past, present, and future

It is necessary to go back to the origin of the thermoset polymers (or polymer networks) which were among the first described such as galalithe or Bakelite® to understand the interest of such types of polymers in application fields such as aeronautics or automotive as components of structural materials, but also the challenges for polymerization chemistry to meet environmental concerns and make them elements of circular economy. It is therefore by going through the history of thermoset materials that we will understand the challenges of the chemistry of such polymers to substitute compounds used in the synthesis of monomers such as bisphenol A for epoxy resins or their monomers themselves such as formaldehyde or styrene for phenolics and unsaturated polyesters, respectively. As for other types of polymers, current research is obviously oriented towards biosourced compounds, *i.e.* from renewable resources, and their durability by providing both self-repair and recyclability capabilities. This class of polymers also has a specificity, *i.e.* the coupling between three-dimensional polymerization chemistry and shaping process. In this field, it is necessary to underline the recent works to erase their frontier with thermoplastics with vitrimers and the search for very fast polymerizations to allow them to be considered in application fields where cycle times are short.

**Keywords** Thermoset polymer, polymer network, polymerization, processing, self-healing, cleavable network.

### Un peu d'histoire... des leçons pour les actions du futur

Un retour sur l'histoire des thermodurcissables semble utile pour mieux comprendre les défis scientifiques et technologiques d'aujourd'hui pour de tels types de polymères qui contribuent au développement durable, comme par exemple en permettant avec les matériaux composites d'alléger les structures automobiles ou aéronautiques.

C'est en 1897 en Allemagne, pour répondre à un concours public – celui de trouver un matériau pour avoir des tableaux d'école non plus noirs mais blancs –, que l'on date la naissance des thermodurcissables avec la solution proposée par Spittler et Krische qui procèdent à une réaction de condensation de la caséine du lait avec le formaldéhyde. C'est pourtant en Grande-Bretagne que l'on baptise alors ce

matériau thermodurcissable du nom de galalithe, qui substitue alors l'ivoire, la corne et l'écaille. Mais c'est réellement au tout début du XX<sup>e</sup> siècle, en 1902, que les thermodurcissables apparaissent, puisque Baekeland, inventeur dans le domaine de la photographie, en tentant de substituer des produits à base de gomme, étudie la réaction de condensation du phénol et du formaldéhyde. C'est en comprenant très tôt que pour de tels systèmes réactifs, chimie de polymérisation et conditions de procédé ne peuvent être découplés qu'il réussira là où Bayer en 1872, qui avait pourtant rapporté les caractéristiques des produits de réaction du phénol avec des aldéhydes, avait jugé ces matériaux sans intérêt... La famille des phénoplastes était née et développée industriellement par la General Bakelite Co. dès 1910. Dès son invention, la Bakelite® trouvera des applications dans le domaine du téléphone, de l'électrotechnique, l'automobile, l'industrie

du bois, etc. Les phénoplastes sont aujourd'hui encore largement utilisés puisque les polymères formés possèdent de très bonnes caractéristiques quant à leur résistance au feu et aux substances émises lors de leur combustion.

Après la sortie de la Première Guerre mondiale, Hanns John propose une nouvelle résine thermodurcissable issue de la condensation du formaldéhyde avec l'urée conduisant à des méthylol urées transformées en méthylène urées avec un catalyseur acide, invention qu'il destinait alors à la fabrication de colles et d'apprêts. Cette famille des aminoplastes allait se développer rapidement pour fabriquer les premiers verres organiques résistant aux chocs (Rippert et Pollak, 1920), des poudres moulables à base aqueuse, etc. qui envahiront nombre d'applications comme les colles pour le bois en substitution des colles animales. En 1936, Ciba propose alors des résines mélamine-formol qui sont utilisées pour la première fois, lors de la Seconde Guerre mondiale, comme liant ou matrice associé avec des fibres pour préparer des stratifiés. L'association d'une résine thermodurcissable avec des renforts fibreux allait être le point de départ de la conception de matériaux composites structuraux.

D'autres systèmes thermodurcissables pour applications structurales allaient parallèlement être décrits et développés industriellement. Parmi eux, une famille extrêmement importante puisque largement utilisée encore aujourd'hui, celle des polyesters insaturés. C'est très tôt, en 1894, que Vorländer par réaction d'un glycol et d'un diacide saturé (estérification de l'éthylène glycol par l'acide maléique) prépare le premier polyester insaturé, mais ce n'est qu'en 1936 qu'Ellis Foster, en associant ces polyesters avec le styrène, obtient un polymère réticulé. En 1942 enfin, ces résines sont associées à des fibres de verre, leur permettant de rejoindre le domaine des matériaux composites.

On ne saurait parcourir l'histoire des thermodurcissables sans évoquer les polymères époxy. En 1946, Ciba et Shell présentent simultanément des formulations pour colles structurales, les Araldite®, et pour peintures, respectivement. C'est Schlack d'IG Farben et Castan en Suisse qui, l'un travaillant sur la fixation des colorants et l'autre recherchant un matériau pour les prothèses dentaires, sont en réalité les chimistes à l'origine de cette grande famille de thermodurcissables. Le premier fera réagir des composés époxydés sur des polyamines et le second synthétisera les premiers prépolymères époxy à base de bisphénol A et les fera réagir avec de l'anhydride phtalique. Si les résines acryliques, autres systèmes thermodurcissables photopolymérisables, s'imposeront dans le domaine dentaire, les résines époxy trouveront nombre d'applications dans les peintures, les adhésifs structuraux, et surtout comme matrices de matériaux composites à base de fibres de verre ou de carbone. Ces résines époxy comme celles à base de polyesters insaturés associés au styrène (ou UP, « unsaturated polyester ») permettent en effet de préparer des préimprégnés (dits « stade B ») largement développés pour les UP sous la dénomination de SMC (« sheet molding compound ») qui seront mis en œuvre par compression, cette étape assurant la réticulation du polymère.

La liste d'autres polymères thermodurcissables pour applications structurales est bien entendu plus grande et fait appel à différentes chimies suivant les domaines applicatifs visés : dentisterie (acrylates et méthacrylates réticulables), aéronautique et spatial où des tenues en température élevée sont requises (vinyl-esters, cyanate-esters, benzoxazines, bismaléimides, propargyl).

On reviendra sur les nombreux travaux actuels consacrés à ces grandes familles de thermodurcissables, notamment phénoplastes et aminoplastes, visant à réduire les quantités de monomère libre (formaldéhyde), voire à les substituer, ou comme pour les résines époxy à base de bisphénol A pour répondre aux réglementations européennes, notamment en faisant appel à des composés biosourcés.

### **Les polymères thermodurcissables : associer nécessairement chimie de polymérisation et procédé**

Comme cela a pu être mis en avant, la particularité des polymères thermodurcissables dans leur fabrication n'est pas seulement limitée à une étape de chimie de polymérisation, mais prend aussi en compte des mécanismes thermodynamiques et physiques élémentaires (gélification et vitrification). En effet, contrairement à une polymérisation conduisant à des chaînes macromoléculaires linéaires et/ou branchées pouvant s'écouler en température ou être solubilisées dans un solvant approprié, la polymérisation des systèmes thermodurcissables effectuée sous l'effet de la température ou d'une exposition à un rayonnement (UV, faisceau électronique) conduit à une architecture macromoléculaire insoluble et infusible. Un réseau macromoléculaire assuré par des liaisons covalentes entre les monomères mis en présence est donc formé lors de sa mise en forme elle-même. Les conditions de polymérisation (ou « cuisson ») sont alors essentielles pour maîtriser l'architecture des réseaux, et en conséquence, les comportements physiques comme les propriétés mécaniques des matériaux en résultant [1-2].

Différentes chimies de réticulation peuvent être rencontrées pour ces polymères thermodurcissables de structure possédant au stade final une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) haute, c'est-à-dire supérieure à 120-150 °C. On citera en premier lieu la polymérisation par étape (« step-growth polymerization »), appelée aussi polycondensation ou polyaddition, qui implique la réaction des groupements réactifs de monomères dont l'un présente une fonctionnalité supérieure à 2. Ce type de polymérisation est impliqué pour les systèmes de comonomères époxy-amine et phénoliques, l'homopolymérisation de prépolymères époxy et cyanate-esters. Le réseau se construit alors progressivement par formation de structures branchées réactives de tailles croissantes qui, pour une conversion donnée, se connectent entre elles pour former par percolation un réseau. Cette dernière étape, ou gélification, est essentielle pour comprendre la spécificité de la polymérisation des thermodurcissables puisque le polymère formé à ce point de gel présente une réponse élastique et devient insoluble (figure 1).

Le second mode de polymérisation des systèmes thermodurcissables structuraux implique une polymérisation en chaîne qui fait appel à la génération d'espèces actives, c'est-à-dire des radicaux. Une chaîne primaire est produite à partir des groupes fonctionnels consommés jusqu'à une réaction de terminaison qui conduit à une chaîne primaire désactivée. Des réseaux seront construits à partir de monomères de fonctionnalité égale ou supérieure à 2 et pour une telle polymérisation, les groupements réactifs réagissent seulement avec les sites actifs en fin de chaînes en croissance. En conséquence, comme cela est souvent omis, la construction du réseau final à la topologie hétérogène procède de la réaction entre les microgels formés dès le début de la réaction de polymérisation,

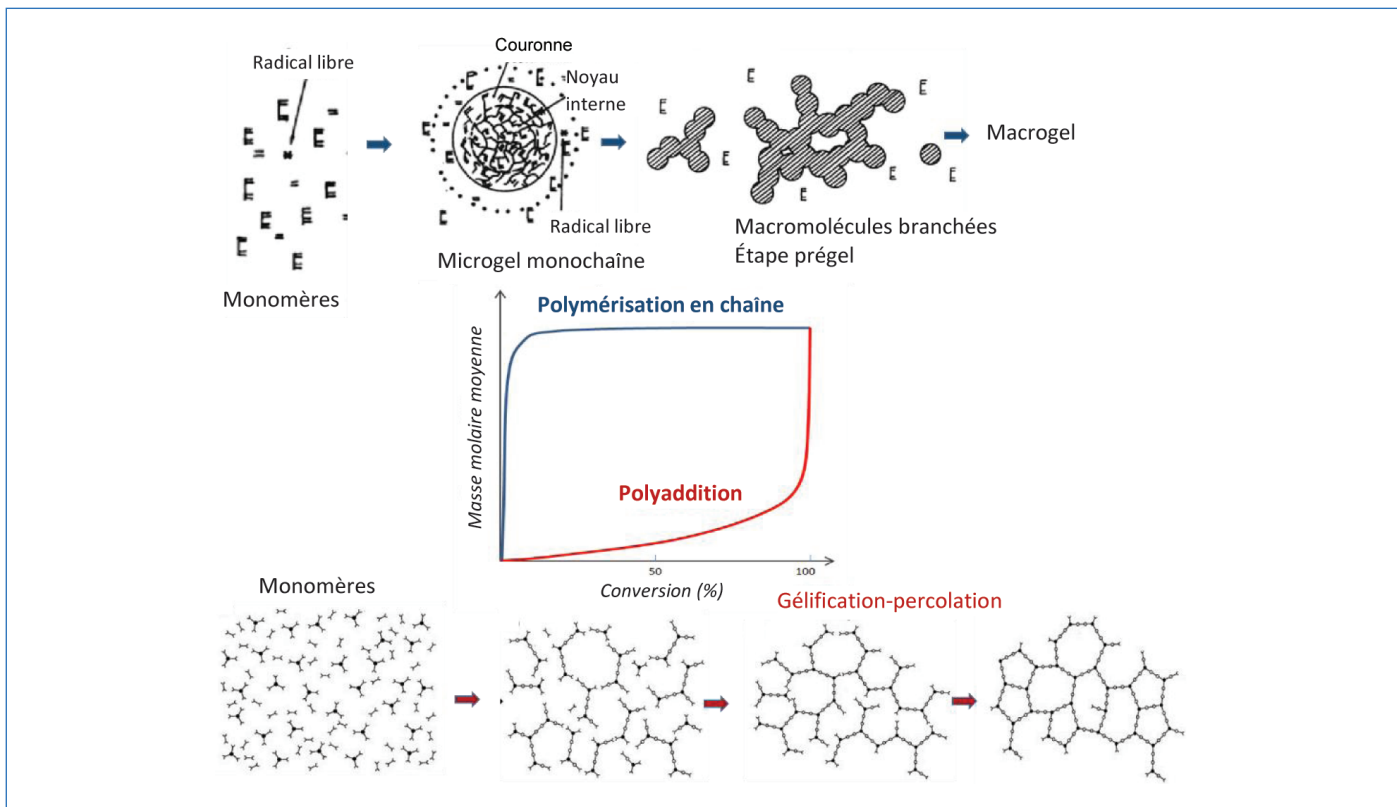


Figure 1 - Mécanismes de polymérisation par étape et en chaîne de systèmes polymères thermodurcissables et leurs conséquences sur la construction du réseau final et le phénomène de gélification (d'après [3]).

La polymérisation en chaîne (au-dessus) procède par formation de microgels (insolubles) hautement réticulés qui percoleront (chimiquement) pour former un réseau final hétérogène. La polymérisation par polyaddition (en dessous) procède par la formation d'espèces branchées qui percoleront (chimiquement) pour former, à un taux de conversion donné défini par la fonctionnalité des monomères, un réseau homogène.

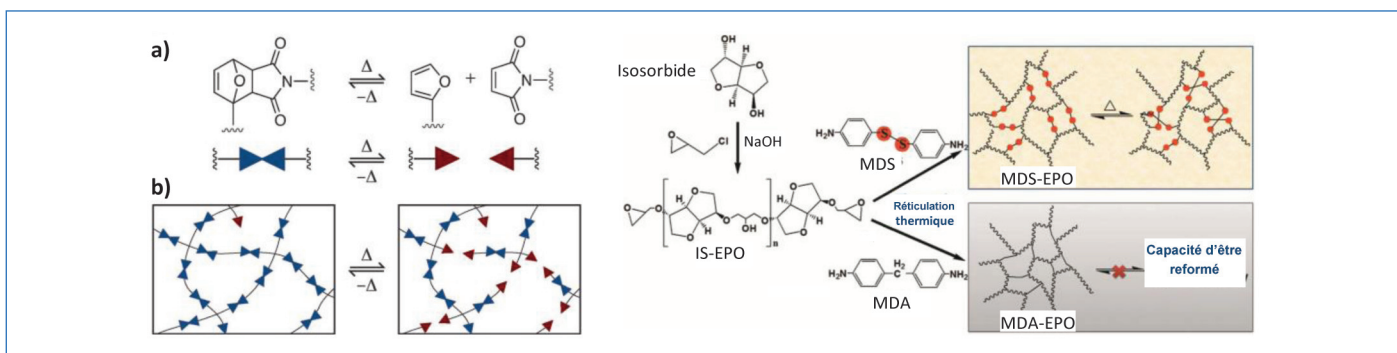


Figure 2 - À gauche : concept de réseaux réversibles préparés par réaction d'un furane et d'un maléimide (a) et leur réversibilité avec la température (b) proposé par C. Bowman *et coll.* (d'après [3]). À droite : structure de vitrimère époxy biosourcé à partir d'un prépolymère issu de l'isosorbide (se substituant au bisphénol A) avec une réversibilité en température apportée par les ponts disulfure du comonomère diamine comparés à un réseau époxy conventionnel issu de la copolymérisation du même prépolymère qu'au-dessus avec une diamine conventionnelle (d'après [6]).

contrairement aux réseaux de topologie homogène issus d'une polyaddition qui fait intervenir une gélification à une conversion donnée (figure 1) [3].

Depuis deux décennies, des chercheurs ont également proposé des architectures de réseaux aux liaisons réversibles de types supramoléculaires ou dynamiques qui font actuellement l'objet de très nombreux travaux, notamment pour ce qui concerne les vitrimères, terminologie définie par L. Leibler (figure 2) [4-5]. Ces systèmes rapprochent en effet les deux familles de polymères, les thermoplastiques et les thermodurcissables. Des développements sont encore nécessaires pour que de tels réseaux dynamiques répondent au cahier des charges complexe des systèmes réactifs thermodurcissables pour applications structurales qui nécessitent des

chemorhéologies (évolutions de viscosité en fonction de la conversion compatibles avec les procédés de mise en forme), de hautes  $T_g$ , mais surtout des tenues en vieillissement hygrothermique et d'adhésion sur fibres de renfort très spécifiques [1].

### Répondre aux enjeux environnementaux : des défis pour les polymères thermodurcissables de structure

Les systèmes thermodurcissables pour matériaux structuraux sont face à de réels défis technologiques liés à des requis environnementaux qui ouvrent sur d'intéressantes questions scientifiques et des travaux originaux. En premier lieu, les

contraintes environnementales et de santé comme celles conduisant à réduire les taux de composés volatils émis et de monomère résiduel présent dans les polymères finaux (styrène résiduel pour les polyesters insaturés et formaldéhyde pour les résines phénoliques) ou à s'affranchir de l'utilisation de certains composés chimiques pour la préparation des monomères ou oligomères (bisphénol A pour les systèmes époxy), constituent un domaine d'étude à la fois au sein des laboratoires de recherche et dans l'industrie.

Par nature, les polymères thermodurcissables étant infusibles et insolubles, ils ne peuvent pas être aussi simplement recyclés que les polymères thermoplastiques. L'utilisation de résines thermodurcissables à large échelle comme dans le cas de matériaux composites pour pales d'éoliennes, de structures aéronautiques, de carrosseries automobiles ou pour la construction navale, impose de travailler sur des procédés chimiques de dépolymérisation, mais aussi sur une conception d'architectures qui à l'échelle moléculaire introduiront une réversibilité permettant leur recyclage.

De plus, la polymérisation des systèmes thermodurcissables de structure requiert le plus souvent lors de leur étape de mise en forme une énergie thermique importante qu'il convient de réduire le plus possible tout en conservant les propriétés finales notamment thermomécaniques. Ainsi, en particulier pour permettre leur utilisation dans des secteurs où les temps de cycle doivent être raccourcis comme dans l'automobile, d'intenses travaux de recherche et de développement sont dédiés à la préparation de systèmes très réactifs (dits « fast-cure »). L'essor des techniques de fabrication additive conduit également à s'intéresser à des résines photopolymérisables utilisables pour des matériaux structuraux comme des composites (figure 3a).

### Substituer certains monomères ou réduire les quantités de monomère libre, des solutions potentiellement apportées par des monomères biosourcés

C'est certainement dans le domaine des résines phénoliques que la pression réglementaire a le plus poussé les polyméristes à rechercher des conditions de synthèse conduisant à de très faibles quantités de monomère résiduel comme le formaldéhyde ou des composés initiaux comme le phénol dans les matériaux finaux. En effet, pour ces polymères très largement utilisés dans l'industrie du bois et du collage, une

concentration maximale de 0,1 % en formaldéhyde libre est attendue par l'agence européenne ECHA, ce qui implique de travailler à plus long terme à sa substitution.

Des composés issus de la biomasse se présentent comme d'excellents candidats pour substituer de tels composés. En effet, le principal composant de la biomasse lignocellulosique, la lignine, avec sa structure phénolique proche des composés de synthèse, est alors un potentiel substitut du phénol comme le cardanol, l'acide gallique, etc. Pour le formaldéhyde, seuls des composés suffisamment réactifs comme l'hydroxyméthylfurfural (5-(hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde), le furfural (furan-2-carbaldéhyde), le téréphtalaldéhyde et l'éthanedial (glyoxal) peuvent être retenus. Quelques substitutions pertinentes du phénol et du formaldéhyde par des composés issus de la biomasse sont rapportées dans le *tableau 1* [6]. Si des solutions existent à travers des composés biosourcés et les modifications chimiques nécessaires pour leur conférer une réactivité suffisante, il reste absolument nécessaire de travailler sur des voies de modification compétitives en termes d'impact environnemental et de coût afin d'obtenir des réseaux finaux aux propriétés physiques au moins égales, voire supérieures aux solutions existantes.

Depuis plus d'une décennie, les systèmes époxy sont eux aussi au cœur de nombreuses recherches, notamment pour s'affranchir de l'utilisation de prépolymères de type diglycidyl éther du bisphénol A, c'est-à-dire préparés à partir de l'épichlorhydrine et du bisphénol A identifié comme perturbateur endocrinien. C'est naturellement vers des briques biosourcées comme l'isosorbide, la vanilline, l'eugénol, etc. que se sont orientés les travaux des chercheurs. Si pour des applications structurales nécessitant des propriétés thermomécaniques importantes, des composés comme les huiles végétales présentent peu d'intérêt, les études se sont orientées sur les molécules plateformes avec cycles comme l'isosorbide, les furaniques, la vanilline, les tannins ou la lignine. À la fois des monomères époxydés et des comonomères ou durcisseurs biosourcés sont proposés [7-8] (figure 4). Là encore, de nombreux travaux restent nécessaires pour apporter des solutions biosourcées répondant aux nombreuses caractéristiques des polymères thermodurcissables structuraux (par exemple leur comportement en milieu humide sur des temps longs), mais également réduisant les impacts des étapes de fonctionnalisation des molécules plateforme

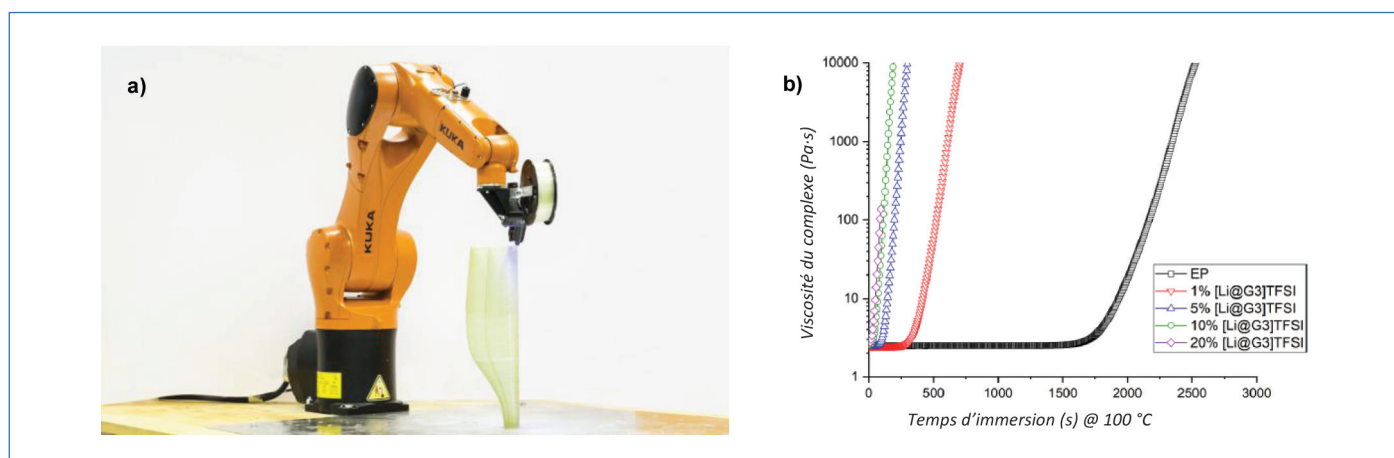


Figure 3 - a) Impression 3D de matériaux composites à base de fibres de verre par polymérisation *in situ* d'une résine thermodurcissable photopolymérisable (robot multi-axe d'environ 1,5 m de hauteur pour le placement de fibre, ici de verre) (www.3dnatives.com). (b) Évolution de la viscosité de systèmes réactifs époxy-amine sans et avec présence d'un liquide ionique de type lithium-bis(trifluorométhanesulfonyle) imide [Li@G3]TFSI utilisé pour accélérer la réaction (l'augmentation brutale de la viscosité est associée à la gélification - formation d'un réseau tridimensionnel) [11].

Tableau I - Substituants biosourcés du phénol et du formaldéhyde pour des résines phénoliques (d'après [6]).

<sup>a</sup>Les résines de type novolaques sont préparées par catalyse acide et les résols par catalyse basique. <sup>b</sup>Sous forme d'une pâte solvantée.

Substituants du phénol	Type de résine PF <sup>a</sup>	% substitution
<b>Issus de la lignine</b>		
Lignine kraft	Résol	25-90
Lignine de paille de blé <sup>b</sup>	Résol	50-70
Lignine de pin <sup>b</sup>	Résol	25-75
Lignine de canne de maïs	Résol	100
Ammonium lignosulfonate méthylolé résineux	Résol	30
Lignine traitée par hydrolyse enzymatique	Novolaque	55
Lignine de pin kraft, soude/ anthraquinone lignine de lin et lignine kraft sulfonée	Novolaque	25-45
<b>Issus des tannins</b>		
Tannin de vallonées	Résol	30
Tannin	Résol	20
Tannins condensés	Résol	10-30
Tannins de châtaigne	Résol	30
Tannins de mélèze	Résol	30
Tannins de châtaigne	Novolaque	4-40
<b>Substituants du formaldéhyde</b>		
5-(Hydroxyméthyl)-2-furaldéhyde	Novolaque	100
Furan-2-carbaldéhyde	Résol	100
Éthanedial	Résol	100

qui influent fortement l'analyse du cycle de vie des solutions biosourcées.

### Réduire le cycle de mise en forme des matériaux à base de systèmes réactifs thermodurcissables et répondre à de nouveaux procédés comme ceux de fabrication additive (impression 3D)

Le développement des matériaux composites à base de matrices thermodurcissables qui permettent un allègement des structures et en conséquence contribuent à diminuer la production de CO<sub>2</sub> connaît un fort intérêt industriel. Dans des secteurs de grand volume comme l'automobile où le temps de cycle doit être court, contrairement à un secteur comme celui de l'aéronautique, leur déploiement reste un véritable défi technologique qui nécessite de se pencher sur des questions scientifiques relatives à la réactivité des systèmes. Une mise en forme plus rapide, c'est-à-dire de quelques minutes pour l'étape de polymérisation, est en particulier recherchée pour les formulations époxy qui sont les plus utilisées pour les matériaux composites avec des procédés comme le moulage par transfert de résine sous haute pression (« resin transfer molding », RTM) [9]. Des solutions peuvent être apportées en s'intéressant à la catalyse de polymérisation tout en conservant les caractéristiques requises notamment pour la mise en forme (viscosité pour imprégnation et profil d'augmentation de viscosité en accord avec les paramètres de procédé, comportement

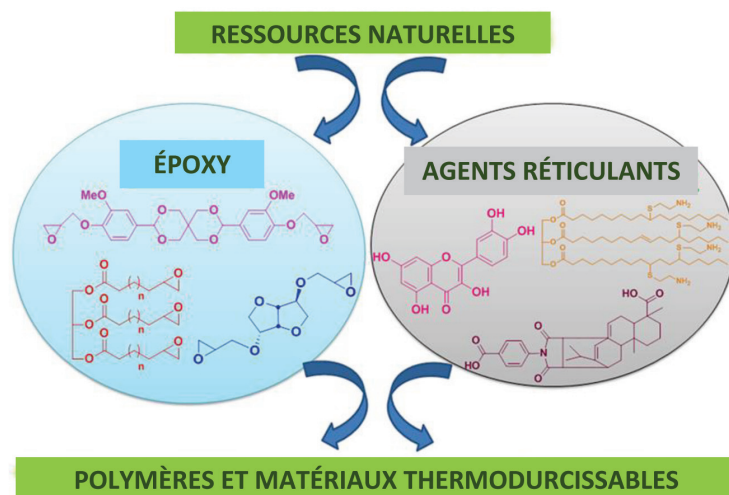


Figure 4 - Monomères époxy et agents réticulants (ou durcisseurs) biosourcés issus de la biomasse pour la préparation de polymères thermodurcissables de type époxy [8].

thermomécanique final, etc.). Des fragments de masse molaire et de fonctionnalité parfaitement contrôlés sont alors issus de l'étape de dépolymérisation permettant de reformer le réseau initial aux propriétés chimiques et thermomécaniques identiques. Par exemple, pour les systèmes époxy, des dérivés de type imidazole sont proposés pour réticuler ces formulations en quelques minutes en induisant une polymérisation en chaîne anionique des groupements époxy [10], mais de nombreux autres composés restent encore à explorer. De même, d'autres approches sont en cours de développement comme celles intégrant des liquides ioniques qui, outre leur pouvoir catalytique, peuvent introduire de nouvelles fonctionnalités [11-12] (figure 3b).

### Apporter par la chimie une aptitude à la recyclabilité des polymères thermodurcissables

La chimie propose depuis de nombreuses années des méthodes de dépolymérisation des polymères thermodurcissables, notamment pour les polyesters insaturés très largement utilisés dans la construction nautique et l'automobile sous forme de préimprégnés de type SMC (« sheet molding compounds »). Ainsi, des procédés d'hydrolyse, de solvolysse ou de glycolyse sont proposés, mais ceux-ci nécessitent des temps relativement longs de traitement : 6 h environ dans des mélanges de solvants – butanone/eau – à haute température sous pression pour une hydrolyse effectuée à 260 °C généralement, 48 h pour l'hydrolyse en milieu KOH/éthanol à 85 °C, 6 h pour la glycolyse effectuée sous pression en présence d'un catalyseur de transestérification. Une dépolymérisation par catalyse enzymatique est également possible en milieu aqueux ou organique, mais celle-ci requiert aussi de longues durées de traitement. La solvolysse est aussi pratiquée pour des réseaux époxy en présence de solvants polaires à 140-180 °C sous agitation mécanique intense. Si tous ces procédés offrent des solutions de recyclage industrialisables, en particulier dans le domaine des matériaux composites fibreux où une valorisation des fibres de carbone est intéressante, ceux-ci restent très énergivores, présentent des rendements assez peu élevés et nécessitent souvent d'importantes quantités de catalyseur. De plus, la plupart d'entre eux ne conduisent qu'à des sous-produits comme des oligomères de faibles masses pouvant entrer dans des synthèses de polymères de moindres performances. Afin de répondre à une approche plus circulaire pour de tels matériaux polymères thermodurcissables de

structure, les chimistes s'attachent désormais à l'étape de conception à l'échelle moléculaire pour développer des architectures macromoléculaires avec des liaisons clivables [13-14] (figure 5).

### Apporter via la chimie des fonctionnalités comme l'auto-cicatrisation, la mémoire de forme, etc.

Pour nombre d'applications de polymères thermodurcissables structuraux, si le comportement thermomécanique ( $T_g$ , module en fonction de la température et résistance à la propagation de fissures) est une caractéristique essentielle, d'autres propriétés physiques sont requises comme des propriétés optiques ou de résistance au feu. De plus, pour répondre à des attentes liées au développement durable, des capacités d'auto-réparation et de réponse à des stimuli extérieurs comme pour des comportements de mémoire de forme seraient nécessaires. Pour cela, la prise en compte de l'ensemble des échelles spatiales du matériau doit être considérée, notamment l'échelle nanométrique comme l'avait proposé pour les réseaux polymère Pierre-Gilles de Gennes [15]. Des voies de nanostructuration des réseaux thermodurcissables ont été proposées en faisant appel à des comonomères cristaux liquides di-époxy et diamines

[16] et plus largement à des copolymères à blocs (BCP) [2, 17-18]. Pour cette dernière voie procédant soit de la polymérisation tridimensionnelle de systèmes réactifs en présence de structures nanométriques issues de l'auto-assemblage de BCP, soit d'un mécanisme de microséparation de phases (en réalité ici de nanoséparation de phases) en cours de polymérisation (RIMPS, « reaction induced microphase separation »), des nanostructurations sphériques, lamellaires, cylindriques ou co-continues des réseaux peuvent être obtenues (figure 6). De telles nanostructurations conduisent à des comportements mécaniques intéressants, notamment à l'impact, en activant des mécanismes de renforcement multiples [2].

D'autres fonctionnalités peuvent être introduites par une construction appropriée des architectures macromoléculaires des réseaux. En particulier, afin de concevoir des matériaux composites à matrice thermodurcissable « intelligents » (« smart materials »), de nombreux travaux sont consacrés aux propriétés de mémoire de forme (« shape memory »). Les polymères à mémoire de forme peuvent adopter une ou plusieurs formes temporaires stables et retrouver leur forme originale ou temporaire sous l'effet d'un stimulus externe : température, conditions environnementales, y compris l'exposition à un rayonnement ou l'application

d'une déformation mécanique. Dans le cas des polymères thermodurcissables de structure, l'effet de mémoire de forme est particulièrement étudié en température en faisant appel au phénomène de transition vitreuse pour contrôler la température de transformation [19]. La capacité de nombre de réseaux époxy à présenter un tel comportement est souvent obtenue puisque dans l'état temporaire, les chaînes entre nœuds prennent des conformations permettant d'accommoder une déformation avec une énergie stockée restituée quand le réseau n'est plus sollicité et chauffé au-dessus de  $T_g$ . Ces réseaux sont alors utilisés pour concevoir des matériaux composites à mémoire de forme. Les vitrimères évoqués plus haut, faisant intervenir des réactions d'échange, ouvrent une nouvelle classe de réseaux à mémoire de forme.

L'auto-réparation des polymères thermodurcissables de structure, c'est-à-dire des réseaux de haute densité de réticulation et donc de haute température de transition vitreuse, est également une propriété recherchée pour contribuer à la durabilité des structures qui font appel à eux. De nombreuses solutions ont été rapportées et font encore l'objet d'intenses travaux. On en distinguera trois types :

- Extrinsèque, où l'agent cicatrisant (monomère) et le catalyseur (ou un comonomère) sont présents sous forme de capsules rompues lors de la propagation d'une fissure ;
- Extrinsèque, avec une présence de vascularisations faites de fibres creuses apportant l'agent cicatrisant (monomère) et le catalyseur (ou un comonomère) ;
- Intrinsèque, où la cicatrisation intervient par réorganisation des fins de chaînes sous l'effet d'un stimulus externe (figure 7).

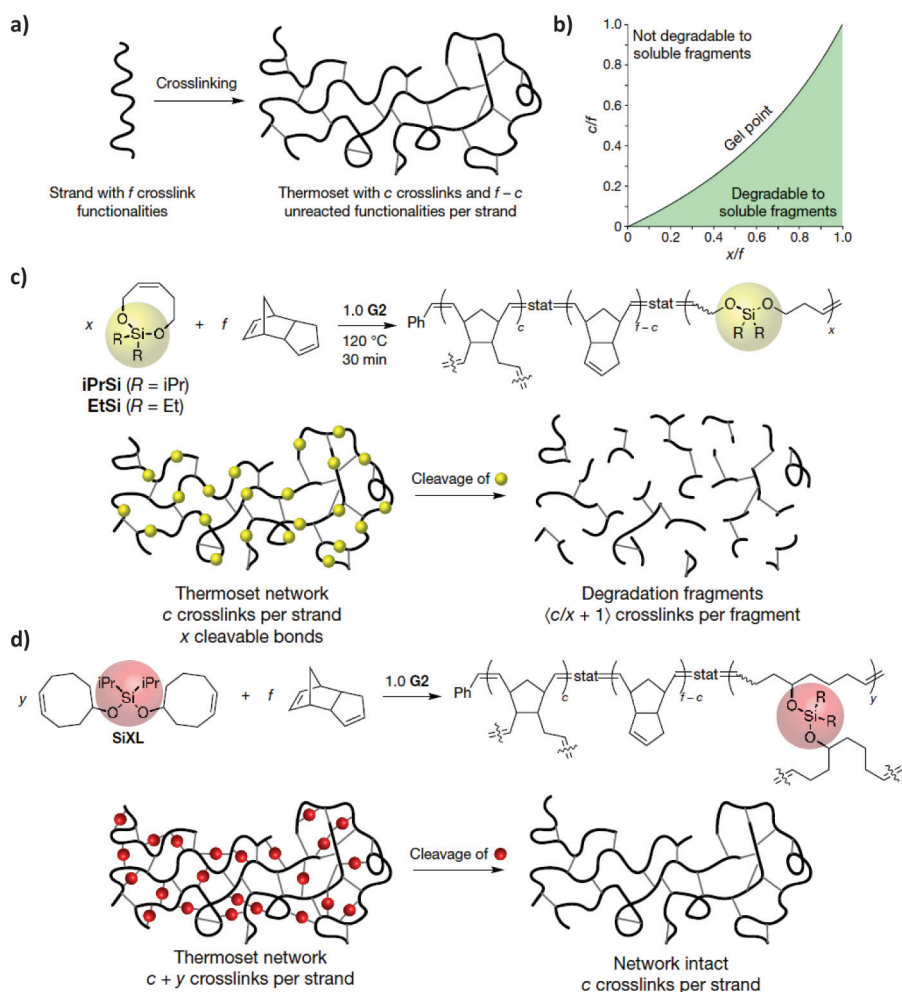


Figure 5 - Concept de réseaux polymères clivables : a) réseaux conventionnels non réversibles (réticulation covalente non réversible) ; b) modèle de prédiction du nombre d'unités monomère clivables vs. nœuds de réticulation non clivables pour conduire à des fragments solubilisables – la gélification correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel non soluble ; c) copolymères à base de monomères de type silyl éther (iPrSi) et de norbornènes préparés par polymérisation ROMP (segment clivable entouré en jaune dans la chaîne) ; d) copolymérisation d'un réticulant silyl éther (SiXL) avec les norbornènes introduisant des sites clivables entre chaînons polynorbornène (entourés en rose dans la chaîne) [13].

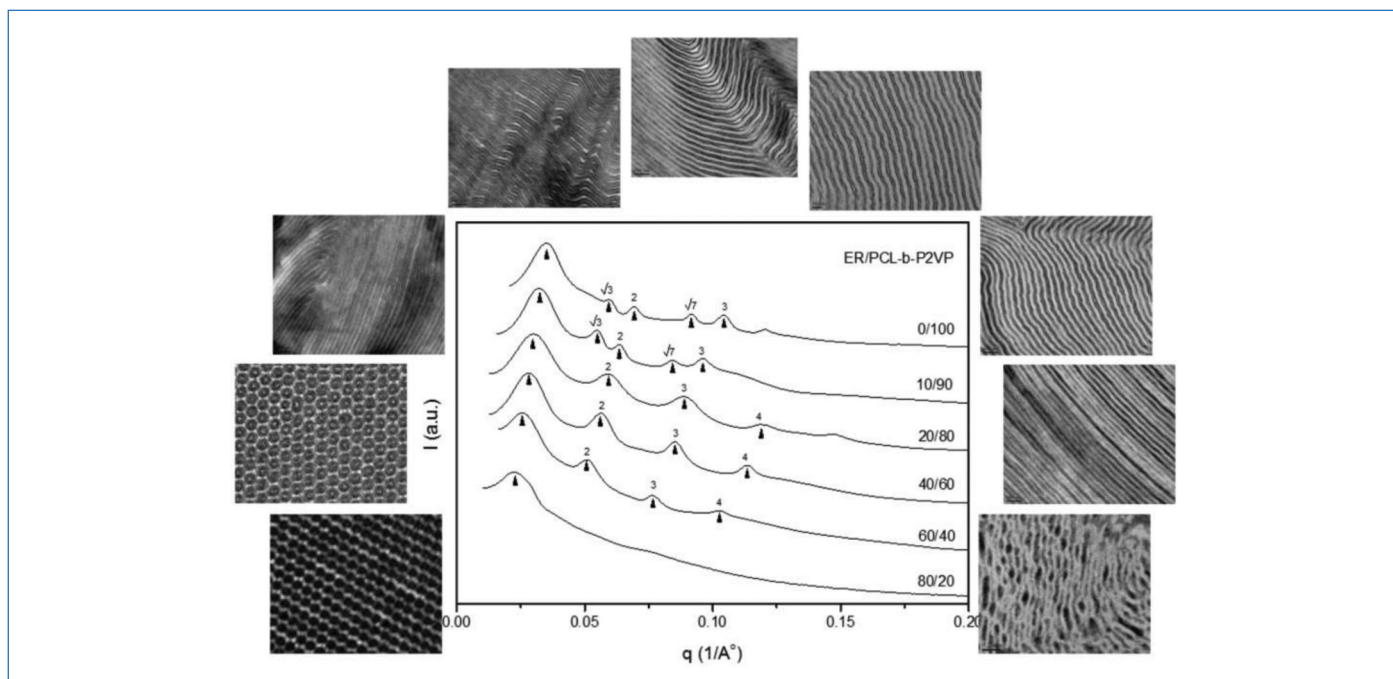


Figure 6 - Réseaux époxy nanostructurés issus d'un mécanisme de microséparation de phases en cours de polymérisation de copolymères à blocs amphiphiles poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*b*-2vinylpyridine(PCL-*b*-P2VP) [18].

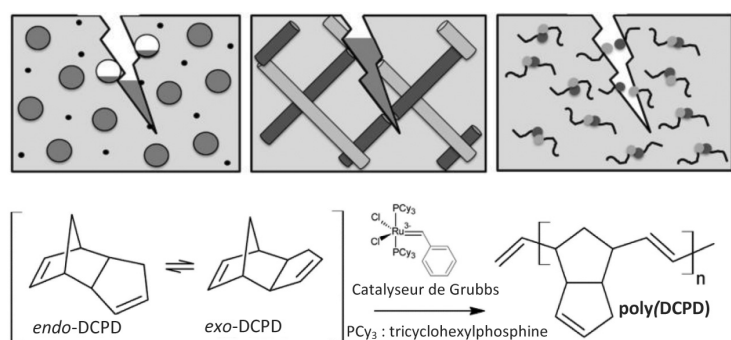


Figure 7 - En haut : types de stratégies de cicatrisation de réseaux therm durcissables de haute densité de réticulation. En bas : polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) de dicyclopentadiène (DCPD) endo et exo avec catalyseur de Grubbs [20].

Ainsi, de nombreuses chimies peuvent être mises en jeu :

- Des réactions non réversibles, comme une polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP), de polyaddition, des polymérisations radicalaires ou de chimie « click » utilisées essentiellement pour une cicatrisation extrinsèque ;
- La formation de liaisons covalentes réversibles comme par réaction de Diels-Alder, de formation de liaisons sulfure photo-réversibles, des réactions thiol-sulfure ou imidazole-isocyanate, de transestérification, de transimination, etc. appliquée pour une cicatrisation intrinsèque et adaptée à chaque type de réseau à cicatrifier.

Ces approches ont été récemment enrichies avec l'apport des vitrimères. Bien entendu, les voies de cicatrisation intrinsèque présentent le plus grand intérêt pratique puisque des cicatrifications successives peuvent être prises en charge.

[1] *Thermosets – Structure, Properties, and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Q. Guo (ed.), Elsevier, **2018**.

[2] *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*, J.-P. Pascault, R.J.J. Williams (eds), Wiley-VCH, **2010**.

[3] K. Dušek, J. Somvasky, Network formation theories and their application to industrial systems of importance, in *Synthesis, Characterization, and Theory of Polymeric Networks and Gels*, S.M. Aharoni (ed.), Plenum Press, **1992**.

[4] C.J. Kloxin, T.F. Scott, B.J. Adzima, C.N. Bowman, Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers, *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 2643-53.

[5] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, Silica-like malleable materials from permanent organic networks, *Science*, **2011**, *334*, p. 965-968.

[6] P.R. Sarika, P. Nancarrow, A. Khansaheb, T. Ibrahim, Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins, *Polymers*, **2020**, *12*, p. 2237-61.

[7] Z. Ma, Y. Wang, J. Zhu, J. Yu, Z. Hu, Bio-based epoxy vitrimers: reprocessability, controllable shape memory, and degradability, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2017**, *55*, p. 1790-99.

[8] R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, J.-P. Pascault, Biobased thermosetting epoxy: present and future, *ACS Chem. Rev.*, **2014**, *114*, p. 1082-1115.

[9] J.C. Capricho, B. Fox, N. Hameed, Multifunctionality in epoxy resins, *Polym. Rev.*, **2020**, *60*, p. 1-41.

[10] K. Kudo, M. Furutani, K. Arimitsu, Imidazole derivatives with an intramolecular hydrogen bond as thermal latent curing agents for thermosetting resins, *ACS Macro. Lett.*, **2015**, *4*, p. 1085-88.

[11] N. Hameed *et al.*, Rapid cross-linking of epoxy thermosets induced by solvate ionic liquids, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, *2*, p. 2651-57.

[12] T.K.L. Nguyen, S. Livi, B.G. Soares, S. Pruvost, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gérard, Ionic liquids: a new route for the design of epoxy networks, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, p. 481-490.

[13] P. Shieh *et al.*, Cleavable comonomers enable degradable, recyclable thermoset plastics, *Nature*, **2020**, *583*, p. 542-555.

[14] P.R. Christensen, A.M. Scheuermann, K.E. Loeffler, B.A. Helms, Closed-loop recycling of plastics enabled by dynamic covalent diketoenamine bonds, *Nat. Chem.*, **2019**, *11*, p. 442-448.

[15] P.-G. de Gennes, Possibilités offertes par la réticulation de polymères en présence d'un cristal liquide, *Phys. Lett. A*, **1969**, *28*, p. 725-726.

[16] H.-J. Sue *et al.*, Morphology of liquid crystalline epoxy composite matrices based on the diglycidyl ether of 4,4'-dihydroxy- $\alpha$ -methylstilbene, *Polymer*, **1998**, *39*, p. 4707-14.

[17] S. Ritzenthaler, F. Court, L. David, E. Girard-Reydet, L. Leibler, J.-P. Pascault, ABC triblock copolymers/epoxy-diamine blends. 1. Keys to achieve nanostructured thermosets, *Macromolecules*, **2002**, *35*, p. 6245-54.

[18] N.V. Salim, N. Hameed, B.L. Fox, T.L. Hanley, Novel approach to trigger nanostructures in thermosets using competitive hydrogen-bonding-induced phase separation (CHIPS), *Macromolecules*, **2015**, *48*, p. 8337-45.

[19] J. Karger-Kocsis, S. Kéki, Review of progress in shape memory epoxies and their composites, *Polymers*, **2018**, *10*, 34.

[20] K. Urdl *et al.*, Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers: a critical review, *Prog. Org. Coat.*, **2017**, *104*, p. 232-249.

**Jean-François GÉRARD,**

Professeur, UMR 5223 CNRS – Ingénierie des Matériaux Polymères, Université de Lyon – INSA de Lyon, Villeurbanne.

\*jean-francois.gerard@insa-lyon.fr