

Les élastomères silicone thermoplastiques : un éternel recommencement

Résumé Les silicones sont des matériaux élastomères très prisés commercialement, entre autres pour leurs propriétés thermiques uniques et leur grande pureté. La recherche actuelle vise à générer des matériaux sans ajout de charges ni réticulation, pour diverses raisons (transparence, recyclabilité, auto-cicatrisation). Après un état de l'art succinct sur les élastomères silicone thermoplastiques conventionnels, cet article décrit quelques exemples de la recherche menée actuellement sur de nouvelles voies de synthèse et de mise en œuvre d'élastomères réticulés physiquement à base de silicones.

Mots-clés Silicone, thermoplastique, urée, copolymères, élastomères.

Abstract Thermoplastic silicone elastomers: an endless story

Silicones are outstanding elastomers with great thermal properties and purity that make them important commercial materials. Current R&D aims at generating filler-free, non-cross-linked materials so that to bring to them transparency, reusability, self-healing propensity. After a short summary of conventional thermoplastic silicone elastomers genesis, this article gives some examples of current research in synthesis and processing of silicone-based physically cross-linked elastomers.

Keywords Silicone, thermoplastic, urea, copolymers, elastomers.

Les silicones sont des polymères présents dans la vie de tous les jours, soit sous forme de fluides (en cosmétique, comme base pour l'ignifugation de textiles, par exemple) ou d'élastomères (joints, moules, tétines...). Découverts juste avant la Première Guerre mondiale, les silicones représentent un domaine d'expertise à part, avec une mise en jeu de réactions chimiques très spécifiques au domaine (hydrosilylation entre Si-H et Si-vinyle, réaction de Piers Rubinszjan entre Si-H et Si-Oalkyle) et un mode de fabrication intégré unique (de la silice en passant par le silicium métal jusqu'aux fluides et matériaux finaux). Un article paru dans *L'Actualité Chimique* en 2017 donne un très bon état de l'art sur ces matériaux et les défis d'alors, qui restent encore à relever aujourd'hui [1].

En particulier, un objectif de longue date dans le monde académique vise à travailler à façon les silicones sur la durée pour les rendre recyclables, voire auto-cicatrisants. Or, ceci n'est pas envisageable avec les techniques de préparation d'élastomères conventionnels. En effet, pour générer un matériau élastomère aux propriétés mécaniques exacerbées, deux étapes complémentaires et essentielles sont nécessaires (*figure 1*) :

- L'addition de charges minérales « dures » dans la matrice « molle », souvent en concentrations élevées : dans les silicones, on utilise principalement de la silice pyrogénée (issue de la combustion dans une cheminée de chlorosilanes), elle-même (post-)hydrophobisée en surface afin de limiter les interactions hydrogène entre charges et matrice (*figure 1*).

- Une faible réticulation des chaînes de polymères entre elles : cela permet d'immobiliser les chaînes de polymères dans un réseau très lâche, tel un filet de pêche, pour éviter qu'elles ne fluent. Différentes voies sont accessibles pour effectuer cette réaction : la condensation, la voie radicalaire ou l'hydrosilylation [1].

On comprend bien qu'une fois formé, le matériau n'est plus modulable : les interactions silice-silicone sont trop importantes pour que les deux matières soient aisément séparées, et une dé-réticulation complète du réseau n'est ni anticipée ni envisageable dans les procédés actuels.

Afin de générer des matériaux silicones solides à température ambiante mais réutilisables à chaud, il faut donc utiliser la chimie supramoléculaire, c'est-à-dire l'association de groupements « adhésifs » (« stickers » en anglais) pour générer *in situ* des points de réticulation physique et permettre, via une séparation de phases entre zones polaires et apolaires, la rigidification du matériau. Plusieurs voies sont possibles : la génération de copolymères di- ou tri-blocs, le greffage de groupements associatifs ou la génération de multiblocs ayant en leur sein des groupements auto-associatifs (voir [2] pour une description de ces différentes voies). Nous nous intéresserons ici principalement aux silicones modifiés par des groupements générant de fortes liaisons H (principalement à base d'urées), puis aux technologies récentes permettant des associations plus fortes bien que réversibles.

Les élastomères thermoplastiques silicone-urée

Synthèse conventionnelle et propriétés mécaniques de copolymères « multiblocs »

Sur la base des polyuréthanes thermoplastiques (TPU) développés dans les années 1940, Yilgör et d'autres chercheurs ont extensivement travaillé à partir des années 1980 jusqu'aux années 2010 sur des copolymères multiblocs, silicone-urée principalement (*figure 2*) [3]. Ces polymères sont (relativement facilement) obtenus par réaction d'aminosilicones commerciaux avec différents types de diisocyanates conventionnels (voir quelques exemples de structures vs. propriétés en *figure 2*). La difficulté principale ici consiste à promouvoir une montée en masse suffisante (typiquement au-delà de 30 000 g/mol) lors de la réaction de polyaddition pour favoriser l'enchevêtrement des chaînes et donc privilégier de bonnes propriétés mécaniques. Ceci a été rendu possible par l'utilisation d'isopropanol comme cosolvant des réactifs de départ et du polymère final [4].

Comme d'autres polymères organiques (polyisobutène, polyisoprène), la forte hydrophobie des silicones permet une séparation de phase efficace des urées sous forme de

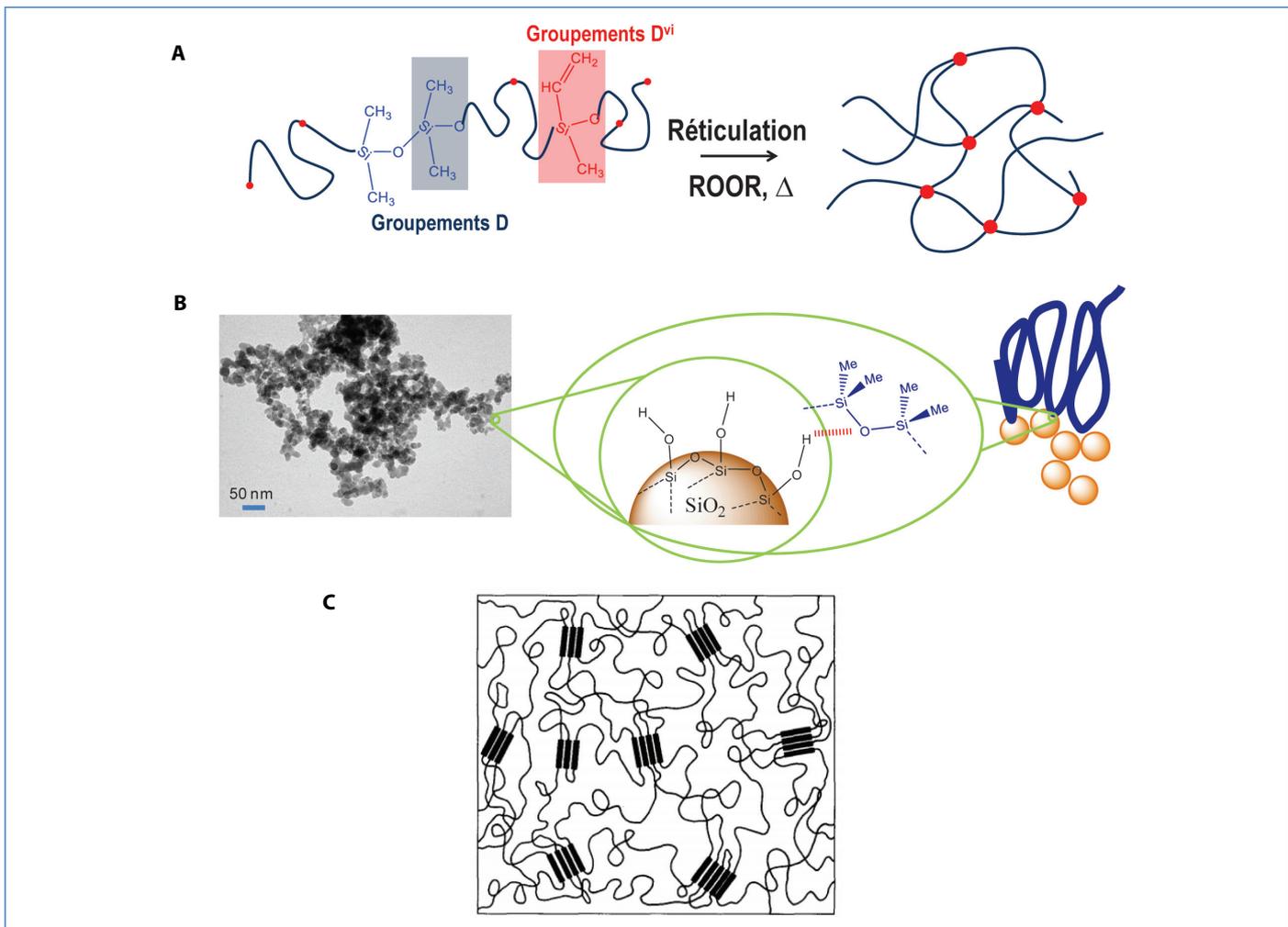


Figure 1 - A-B) Microstructure type d'un caoutchouc silicone chargé en silice et réticulé : A) réaction de réticulation catalysée à chaud avec un peroxyde ; B) interactions spécifiques de type liaisons hydrogène entre la silice pyrogénée à structure fractale très aérée (photo TEM à gauche) et les chaînes de silicone. C) Schéma de principe d'un élastomère thermoplastique composé de blocs durs associés entre eux (traits gras) et de la matrice « molle » (traits fins).

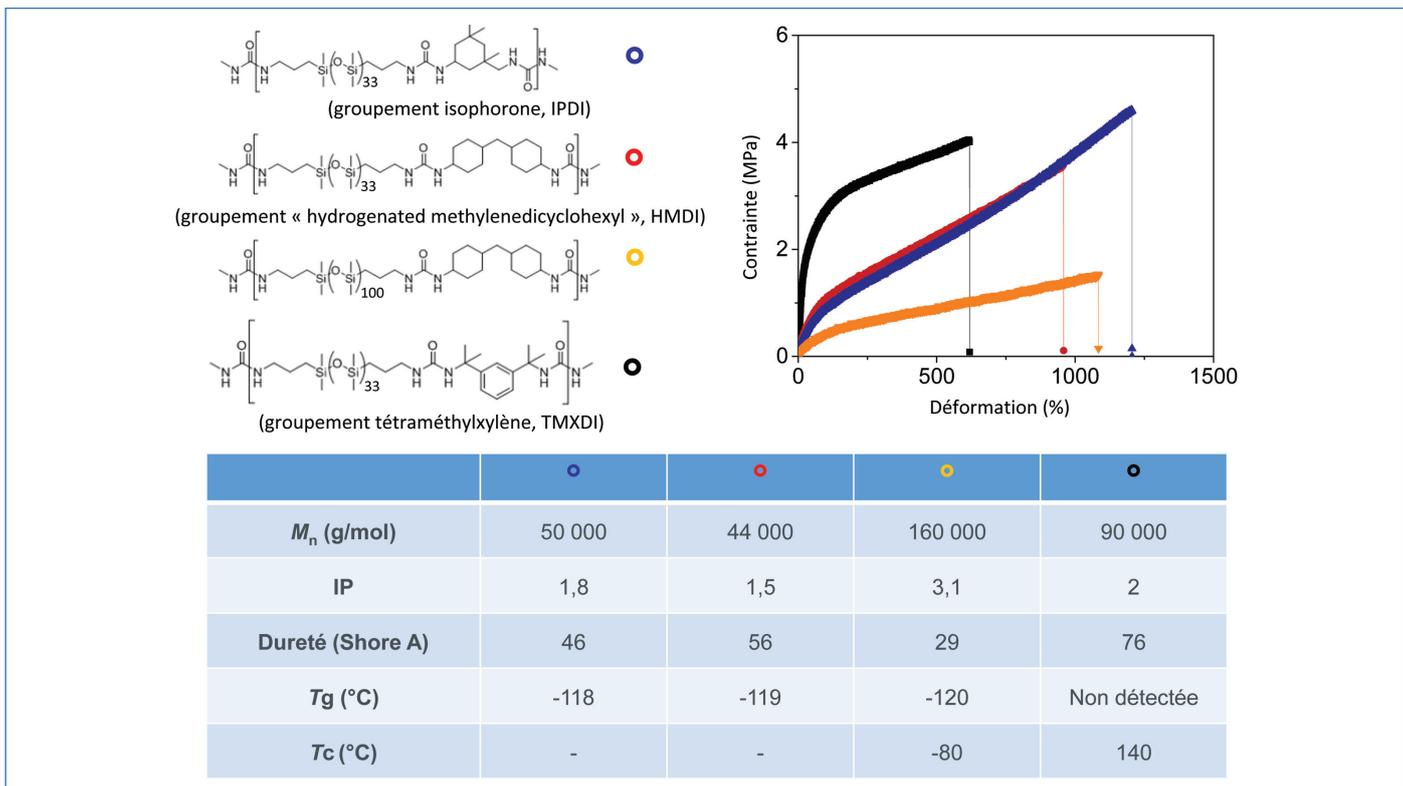


Figure 2 - Structures-propriétés de quelques copolymères multiblocs étudiés au laboratoire. On peut observer les variations de propriétés mécaniques entre élastomères à ponts symétriques et dissymétriques (en bleu vs. les autres matériaux), l'influence des groupements urée prompts à cristalliser (en noir) et l'influence de la longueur de chaînes (rouge et orange).

Tableau 1 - Comparaison des propriétés mécaniques ultimes entre des copolymères silicones urée (bloc polydiméthylsiloxane PDMS de 2 500 g/mol) et de polyuréthanes conventionnels (bloc PEO de 2 000 g/mol) selon le type de diamines utilisées comme extenseurs de chaîne (ED : éthylène diamine ; HM : hexaméthylène diamine ; DY : 2-méthyl-1,5-diaminopentane) ; PEU : polyéther urée ; PSU : polymère silicone urée (extrait de [8b]).

	Bloc mou	Taux d'urée (%)	Module de cisaillement (MPa)	Élongation à la rupture (%)
PSU-DY-20	PDMS	20	7,9	205
PSU-HM-20	PDMS	20	8,1	195
PSU-ED-19	PDMS	19	8,3	180
PEU-DY-20	PEO	20	25,4	1 320
PEU-HM-20	PEO	20	25,8	1 325
PEU-ED-19	PEO	19	26,5	1 450

segments durs physiquement associés et donc une rigidification du matériau thermoplastique (figure 1C). En revanche, l'absence d'interaction entre la matrice et les clusters polaires, contrairement aux polyuréthanes conventionnels, limite relativement les propriétés mécaniques des élastomères obtenus par rapport aux TPU (pas de gradient de propriétés entre phases molles et dures) (voir tableau 1). Les données obtenues en traction sont cependant comparables à celles mesurées sur des silicones réticulés chimiquement, typiquement une résistance au déchirement (σ) autour de quelques MPa et des élongations à la rupture (λ) pouvant atteindre jusqu'à 1 500 % (figure 2). Le meilleur matériau recensé dans la bibliographie (à ma connaissance) a été obtenu à partir d'un silicone de faible masse molaire (900 g/mol) et de HMDI (« hydrogenated methylene dicyclohexyl isocyanate », figure 2) avec un taux de segments durs très élevé (~ 33 %). Dans ce cas, σ dépasse 20 MPa avec un λ autour de 400 % (figure 3) [5]. Le plateau caoutchoutique est étrangement très large (de - 120 à 150 °C dans le meilleur des cas) et la stabilité thermique est relativement intéressante comparée à celle de matériaux silicones conventionnels.

Comme ces polymères peuvent être également préparés par extrusion réactive, la société Wacker Chemie AG a lancé un vaste programme de commercialisation de silicone

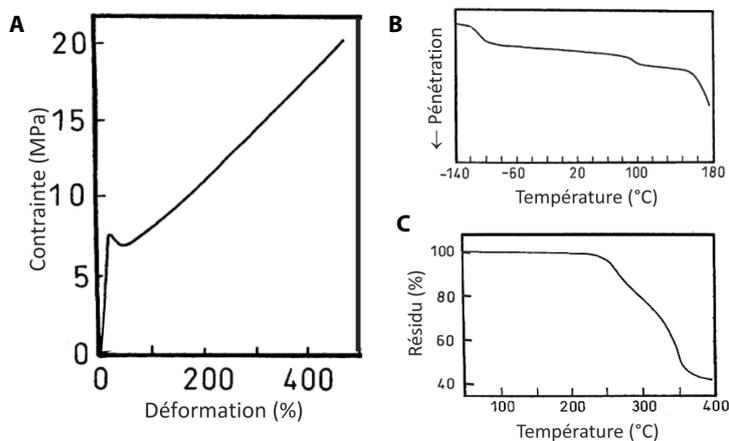


Figure 3 - Silicone-urée thermoplastique idéal. A) Propriétés mécaniques en traction ; B) dureté relative obtenue par test Vicat, c'est-à-dire pénétration d'un stylet calibré dans une plaque silicone selon la température. On remarque deux transitions, entre lesquelles se trouve le plateau caoutchoutique : la transition vitreuse à - 120 °C, et la relaxation des segments durs vers 100 °C ; C) stabilité thermique obtenue par analyse thermogravimétrique, qui est remarquablement stable jusqu'à 250 °C sous atmosphère inerte.

thermoplastique (« thermoplastic silicone elastomer », TPS) sous la marque Geniomer® en 2004. L'un des challenges industriels relevé par Wacker a été de synthétiser des aminosilicones de fonctionnalité (presque) parfaitement égale à 2, grâce à une technique de fonctionnalisation « in house ». A priori, ce sont les seuls élastomères thermoplastiques à base silicone-urée actuellement disponibles commercialement.

Variation autour des copolymères multiblocs à base urée

En procédant à une synthèse en deux étapes avec une première addition de diisocyanates sur le silicone aminé et une post-réaction avec des extenseurs de chaînes de type diamine, il est possible de sélectionner des segments mous de masse molaire plus élevée, tout en conservant des propriétés élastomères. Un taux d'enchevêtrement plus grand permet de diminuer significativement les phénomènes d'hystérèse en traction cyclique, une des faiblesses principales des élastomères thermoplastiques [4, 6]. On observe la même tendance (une faible hystérèse en traction cyclique) avec des silicones multiblocs portant des ponts urée-oxamide, cette fois-ci grâce à une séparation de phase différente et plus franche [7].

D'autres études ont cherché à combiner les copolymères silicone-urée avec d'autres segments mous (poly(oxyde de propylène), PPO, ou poly(oxyde d'éthylène), PEO), soit en copolymérisation en solution à partir des synthons diamines correspondants [8], soit par mélangeage de TPU et TPS commerciaux en extrusion [9]. Dans le premier cas, une meilleure compatibilisation entre segments durs et mous dans les matériaux optimisés permet d'améliorer les propriétés en élongation. Les matériaux obtenus dans le second cas (TPU/TPS 90/10 en poids) contiennent des nodules de silicone de faibles diamètres (inférieurs à 250 nm) qui laissent présumer l'existence de réaction de trans-urésation entre les deux copolymères lors de l'extrusion à chaud. On peut finalement citer la société Multibase, filiale de Dupont, qui propose à la vente différents types de mélanges TPE/silicones (réticulés chimiquement) synthétisés en extrudeuse.

Auto-cicatrisation des copolymères multiblocs (à température ambiante)

Sur la base des travaux préliminaires menés par Yilgör *et coll.*, de nombreuses équipes ont apporté des modifications aux formulations originales pour amener de la dynamique aux élastomères et favoriser ainsi des réparations à température ambiante.

Une stratégie efficace consiste à préparer des multiblocs avec différents précurseurs diisocyanates et/ou différents oligomères silicone. On peut, par exemple, combiner un diisocyanate symétrique très auto-associant (HMDI) à un diisocyanate dissymétrique (isophorone diisocyanate, IPDI, figure 2) pour moduler les forces d'interaction au sein des clusters [10]. On peut également utiliser un mélange de silicones portant des fonctions amine ou alcool en bout de chaînes avec le même diisocyanate (HMDI) pour générer à la fois des segments urée très associatifs et des segments uréthane plus lâches [11]. Les élastomères cicatrisent en quelques jours sans besoin d'un stimulus externe (figure 4A).

Une autre approche consiste à introduire dans un TPS commercial des « stoppeurs », c'est-à-dire des oligomères silicone bis-urée monosubstituées dédiés à casser l'arrangement des édifices supramoléculaires et donc à « dynamiser » le matériau. Une cicatrisation complète a été observée après quelques jours (figure 4B) [12].

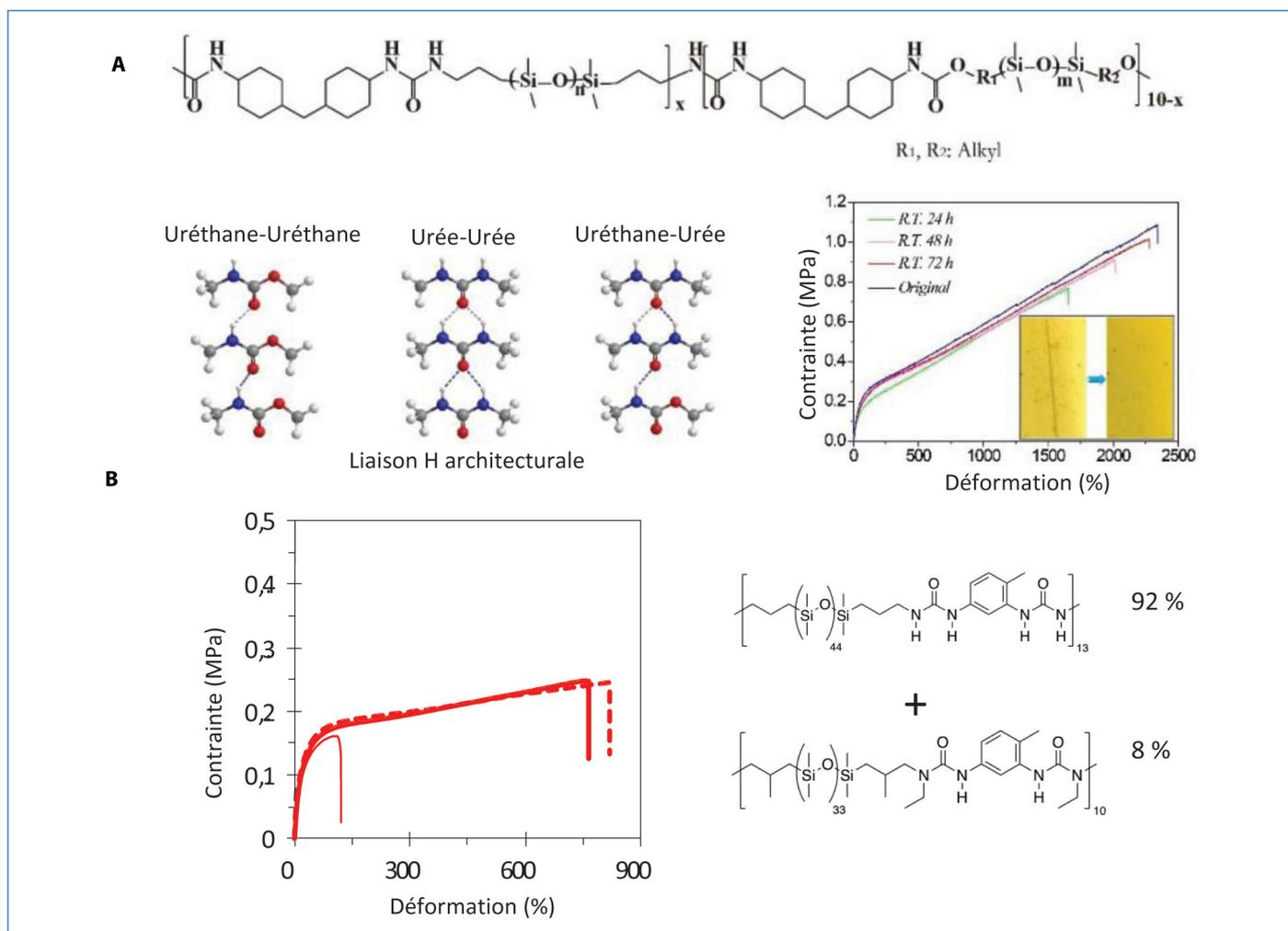


Figure 4 - Nouvelles stratégies pour conférer à des copolymères silicone-urée des propriétés d'auto-réparation. A) Copolymère à bloc mixte urée/uréthane (base HMDI) permettant de moduler les forces d'interaction des blocs durs ; B) ajout d'un « stoppeur » dans un silicone thermoplastique commercial (base toluène diisocyanate, TDI) pour le rendre auto-cicatrisant (pointillé : matériau original ; trait fin : juste après coupure ; trait gras : 48 h après).

Chimies sans isocyanates et auto-cicatrisation

Les précurseurs diisocyanates sont très réactifs et donc potentiellement dangereux et toxiques. Pour éviter leur utilisation, il existe principalement deux moyens de générer des silicones multiblocs comportant des groupements urée sans précurseurs diisocyanate.

La première voie consiste à faire réagir directement l'urée sur des fonctions amine téléchéliques, pour générer des pontages entre chaînes via des groupements urée et d'autres groupements associants de type imidazolidone, monoalkyl et dialkyl urées. Sur la base de cette chimie largement décrite dans la bibliographie, plusieurs groupes ont généré des matériaux, soit à partir de silicones carboxylés en deux étapes [13] – selon la technique décrite par Leibler *et coll.* pour générer des matériaux cicatrisants [14] – ou directement sur des silicones aminés tétrafonctionnels ou difonctionnels avec allongeurs de chaînes (figure 5A) [15]. Dans tous les cas, des élastomères avec des rigidités relativement faibles, mais capables de cicatriser, sont obtenus (module à la rupture inférieur à 1 MPa). Cette chimie reste mal comprise, certains auteurs soupçonnant une réticulation chimique par création de groupements biuret.

Une autre réaction consiste à faire réagir des silicones aminés avec un cyclocarbonate simple pour générer des polysiloxanes téléchéliques dont la fonction hydroxy-uréthane est suffisante pour générer des interactions fortes et une

séparation de phase au sein du matériau (figure 5B) [16]. Ces élastomères cicatrisent également au bout de 24 h à plus de 80 %, même après cinq cycles consécutifs.

Il faut noter que bien avant ces travaux, des silicones modifiés avec des groupements uréido-pyrimidone (UPy) ont été publiés originellement par Meijer *et coll.* [17], suivis par d'autres équipes. Malgré un pontage quadripolaire, il est difficile de générer des matériaux sur la base de ces simples synthons. D'autres groupements latéraux plus associants, tels que des bis-urées ou des benzocarboxamides [18], sont nécessaires pour générer des élastomères.

Vers des associations plus fortes

Interactions ioniques simples

Les associations de types coulombiennes sont hautement polaires et peuvent être de fortes énergies (proches d'une liaison covalente). Cela favorise bien sûr une démixtion importante de clusters vis-à-vis de la matrice et la formation d'élastomères thermoplastiques rigides, respectivement.

La synthèse la plus simple consiste à mélanger un silicone aminé avec des molécules organiques portant plusieurs acides carboxyliques. Le mélange de différents types de silicones à fonctions amine latérales avec principalement de l'acide citrique (trifonctionnel) génère des matériaux souples (σ autour de 0,5 MPa et λ autour de 350 %) [19]. Utiliser l'acide

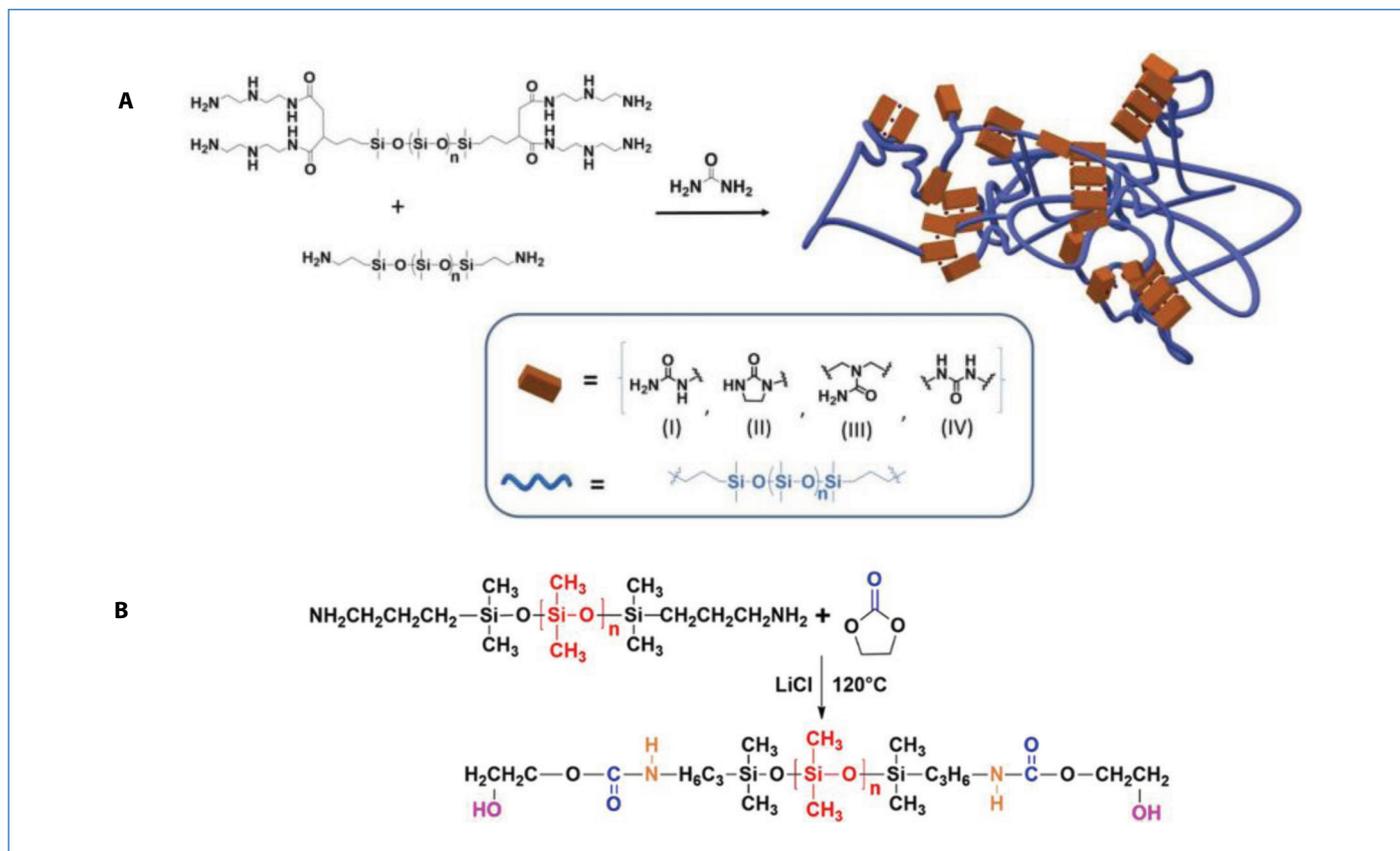


Figure 5 - Synthèse de copolymères silicone-urée sans isocyanate. A) Réaction de l'urée sur différents silicones aminés pour générer une large panoplie de fonctions différentes tout en favorisant l'allongement de chaînes ; B) réaction silicone aminé/cyclocarbonate donnant des polyuréthanes α -hydroxylés qui s'auto-associent spontanément.

oxalique (difonctionnel) et des silicones aminés de fortes masses molaires et hautes fonctionnalités permet d'obtenir des propriétés encore plus intéressantes (σ jusqu'à 4 MPa et λ supérieur à 1 000 %), a priori du fait d'une cristallisation des clusters organiques. Assez étrangement, ces élastomères sont remarquablement stables en analyse thermogravimétrique (ATG) sous azote, ce qui laisse supposer une réticulation covalente catalysée thermiquement (conversion d'une paire d'ions en groupement amide) [20].

Une autre stratégie consiste à mélanger des silicones aminés avec des silicones carboxylés. Dans les deux cas rapportés dans la bibliographie, les propriétés mécaniques de ces élastomères sont relativement faibles (σ de l'ordre de 0,2 MPa), mais ils ont des propriétés diélectriques très intéressantes du fait de la forte conductivité ionique de ces matériaux [21].

La réaction d'aza-Michael n'a, jusqu'il y a peu de temps, pas été utilisée pour générer des matériaux supramoléculaires (cf. une récente revue sur cette réaction appliquée aux silicones [22]). Cette réaction est particulièrement intéressante car elle présente l'avantage de ne pas nécessiter de solvants, et elle est active même à température ambiante et en l'absence de catalyseurs. Le greffage de fonctions amine par de l'acide acrylique génère des silicones portant des fonctions zwitterioniques qui s'associent par interactions ioniques et démixent pour former des élastomères de hautes déformations à la rupture (*figure 6*) [23]. Une multitude de clusters de petites tailles (inférieures à 20 nm de diamètre) ont été mis en évidence par microscopie électronique à transmission et confirmés par diffraction X.

Tous les matériaux cités ci-dessus auto-cicatrisent à température ambiante, tout du moins partiellement.

Interactions avec des métaux

L'addition de sels de métaux (si possible non toxiques) permet d'augmenter les forces d'interactions non spécifiques (agrégats ioniques) et spécifiques (liaisons datives ligand-métal) dans les clusters polaires.

Une première stratégie consiste à introduire au sein d'une matrice silicone portant des fonctions carboxylate des métaux positifs multivalents pour générer des paires d'ions multivalentes (exactement comme dans les peintures acryliques aqueuses). Les silicones porteurs de fonctions acide sont obtenus soit par réaction thiol-ène sur des polydiméthylsiloxane (PDMS) vinylés [24], soit par aza-Michael de l'acide (méth)acrylique sur aminosilicones [25]. Que ce soit une association avec des ions zinc (divalent) ou fer et aluminium (trivalent), les élastomères ainsi obtenus sont rigides (σ de l'ordre de quelques MPa) mais fortement viscoélastiques, comme le montrent des tests de traction cyclique.

Selon une technologie plus poussée, il est possible d'introduire des ligands spécifiques (généralement aromatiques azotés et oxygénés) pour générer des interactions datives fortes avec différents types d'ions [26]. Cependant, dans ce cas, les phases polaires (non ioniques) ne démixent pas systématiquement, ce qui peut générer de faibles propriétés mécaniques aux matériaux associés. De plus, ceux-ci sont pour la plupart (très) colorés, donc pas viables commercialement. On notera tout de même les travaux de l'équipe de Z. Bao avec des élastomères montrant une élongation à la rupture de plus de 10 000 % et la proposition de J.-M. Lehn (dès 2008) de redistribuer le réseau par échange de ligands.

Tous ces matériaux présentent des propriétés de cicatrisation à froid.

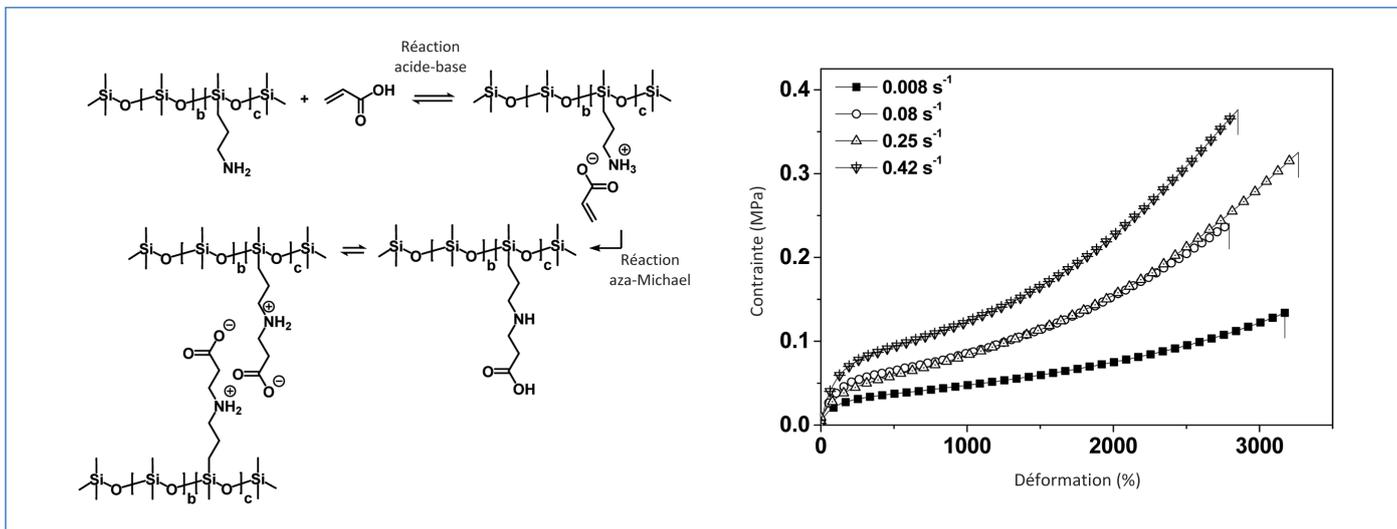


Figure 6 - Interactions ioniques pour générer des matériaux silicones supramoléculaires : silicones zwitterioniques obtenus par aza-Michael pour former des matériaux mous et élastiques, transparents et nano-organisés.

Réticulation par des liaisons covalentes réversibles

Depuis la revue de Engle et Wagener [27] qui présentait déjà en 1993 différents types de liaisons covalentes réversibles thermiquement, de l'eau a coulé sous les ponts, mais ce domaine de recherche connaît un regain d'intérêt qui s'applique également aux matériaux silicones. On peut sérier ces travaux en deux catégories : ceux qui s'appuient sur des liaisons covalentes labiles seules [28], et ceux qui associent un double réseau covalent et supramoléculaire [29]. Les premiers génèrent des matériaux aux propriétés mécaniques généralement assez faibles, alors que les seconds entrent en compétition avec des élastomères conventionnels.

La figure 7 montre quelques chimies mises en œuvre pour créer ces matériaux. Plusieurs études rapportent la génération de dérivés imines (par la réaction aldéhyde aromatique + amine ou carbohydrazide) ou de ponts disulfures. D'autres chimies plus spécifiques, les vinylogues ou boro-oxygène (dérivée de la « Silly Putty »), ont également été rapportées. La réparation des matériaux se fait au cas par cas selon les réseaux formés : cicatrisation à froid ou à chaud, en masse ou dans l'eau, avec ou sans catalyseur, mais toujours en présence d'un excès de fonctions réactives de départ (typiquement les groupements aminés, figure 7). Concernant les doubles réseaux covalents/supramoléculaires, il est intéressant de noter que des silicones polyuréés réticulés par un tricyanurate peuvent être redistribués chimiquement par l'ajout d'un catalyseur à base de zinc.

Pour un compte rendu plus complet de ces différentes stratégies, voir [30].

Futurs défis

Une forte rigidité des matériaux et une propension à l'auto-cicatrisation sont généralement antinomiques dans les matériaux. Une façon de joindre les deux bouts pourrait consister à former un deuxième réseau physique par percolation de charges dans ces matériaux supramoléculaires. Les quelques exemples disponibles dans la bibliographie sur un silicone polyuréé conventionnel [31], un matériau ionique [19] et un réseau covalent réversible [32] montrent que le gain en propriétés mécaniques n'est pas très grand mais réel. Dans le dernier cas par exemple, le module de

cisaillement est multiplié par 5 (de 0,1 à 0,55 MPa) et l'élongation à la rupture presque par 2 (de 110 à 180 %) en introduisant 20 % en poids de kaolin dans l'élastomère [32]. Un autre moyen de renforcer l'élastomère sans perturber le réseau consiste à ajouter des résines silicones qui génèrent des points durs nanométriques (figure 7D).

Également, l'intérêt des élastomères thermoplastiques tient dans leur transformation industrielle relativement simple par extrusion ou injection. L'impression 3D est un « nouveau » procédé de transformation qui intéresse à la fois l'industrie et le milieu académique, et où les élastomères thermoplastiques silicone pourraient avoir un rôle à jouer, par exemple via la technique de dépôt de fil [10b, 33]. Ce mode de transformation demande généralement une mise au point spécifique d'un couple matériau/machine et nécessite une recherche ciblée sur la rhéologie et les propriétés en dynamique des matériaux préparés à façon.

Le mot de la fin

Cette communication avait pour premier but de rendre hommage à Jean-Pierre Pascault, dont la disparation récente nous a tous affectés. Il a beaucoup œuvré dans la recherche académique sur les matériaux polyuréthanes et thermodurs, travaux aujourd'hui largement repris autour de la thématique de matériaux biosourcés. Nous avons eu l'occasion de beaucoup échanger dans le cadre de projets autour de la cicatrisation des silicones, à chaud (isocyanates bloqués) ou à froid (élastomères auto-cicatrisants). Jean-Pierre aimait poser cette question fondamentale de type « l'œuf ou la poule ? » : dans les polyuréthanes, est-ce la séparation de phase qui permet de favoriser les interactions supramoléculaires au sein des clusters, ou l'inverse ? Cette question essentielle reste ouverte...

L'auteur remercie les étudiants des Laboratoires IMP et auparavant IAM qui ont travaillé sur des projets silicones supramoléculaires et/ou cicatrisants avec lui (Étienne Delebecq, Lucile Fauvre, Aymeric Genest, Claire Longuet, Emmanuel Pouget), ses collègues « siliconiers » (Étienne Fleury, Daniel Portinha), ses relecteurs (Frédéric Lortie, Françoise Méchin), ainsi que la société Elkem Silicones et l'ANRT pour leur support financier récurrent sur ces projets (et d'autres !).

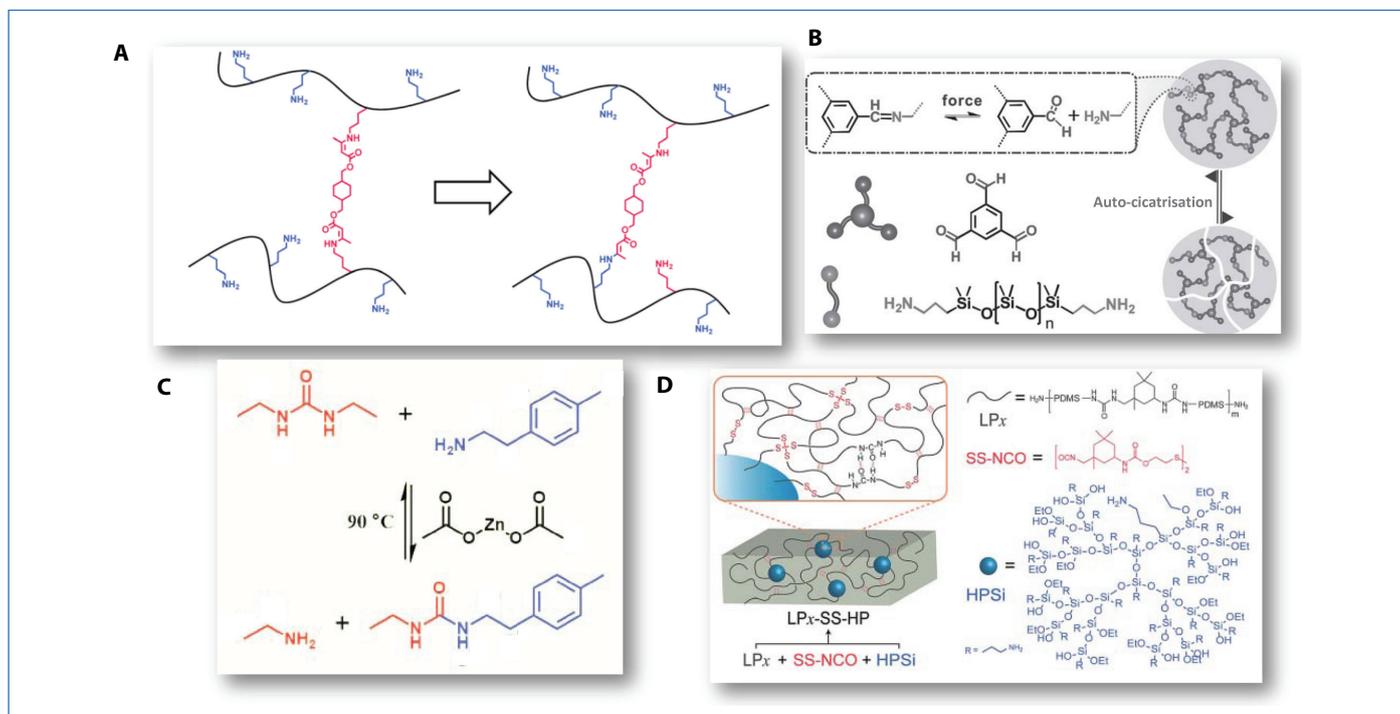


Figure 7 - Quelques chimies covalentes réversibles : A) fonctions vinylogues ; B) fonctions imines aromatiques ; C) redistribution de fonctions urées ; D) ponts disulfures. On notera dans ce dernier cas l'ajout de résines silicones dendritiques pour renforcer le matériau.

[1] J.-M. Francès, Les silicones : état de l'art et nouveaux défis pour leur industrie, *L'Act. Chim.*, **2017**, 422-423, p. 33-40.

[2] E. Yilgör, I. Yilgör, Silicone containing copolymers: synthesis, properties and applications, *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39, p. 1165-95.

[3] I. Yilgör, E. Yilgör, G.L. Wilkes, Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: a comprehensive review, *Polymer*, **2015**, 58, p. A1-A36.

[4] E. Yilgör, G. Ekin Atilla, A. Ekin, P. Kurt, I. Yilgör, Isopropyl alcohol: an unusual, powerful, 'green' solvent for the preparation of silicone-urea copolymers with high urea contents, *Polymer*, **2003**, 44, p. 7787-93.

[5] E. Yilgör, I. Yilgör, Hydrogen bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers, *Polymer*, **2001**, 42, p. 7953-59.

[6] I. Yilgör, T. Eynur, S. Bilgin, E. Yilgör, G.L. Wilkes, Influence of soft segment molecular weight on the mechanical hysteresis and set behavior of silicone-urea copolymers with low hard segment contents, *Polymer*, **2011**, 52, p. 266-274.

[7] D.J. Buckwalter, M. Zhang, D.L. Ingfield Jr., R.B. Moore, T.E. Long, Synthesis and characterization of siloxane containing poly(urea oxamide) segmented copolymers, *Polymer*, **2013**, 54, p. 4849-57.

[8] a) J.P. Sheth *et al.*, Structure-property behavior of poly(dimethylsiloxane) based segmented polyurea copolymers modified with poly(propylene oxide), *Polymer*, **2005**, 46, p. 8185-93; b) I. Yilgör, E. Yilgör, Silicone-urea copolymers modified with polyethers, *ACS Symp. Series*, **2007**, 964, p. 100-115.

[9] F. Fenouillot *et al.*, Coarsening of nanodomains by reorganization of polysiloxane segments at high temperature in polyurethane/ α,ω -aminopropyl polydimethylsiloxane blends, *Eur. Polym. J.*, **2012**, 48, p. 284-295.

[10] a) J. Kang *et al.*, Tough and water-insensitive self-healing elastomer for robust electronic skin, *Adv. Mater.*, **2018**, 30, 1706846; b) D. Döhler *et al.*, Tuning the self-healing response of poly(dimethylsiloxane)-based elastomers, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2, p. 4127-39.

[11] H. Chen *et al.*, Super tough and self-healable poly(dimethylsiloxane) elastomer via hydrogen bonding association and its applications as triboelectric nanogenerators, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12, p. 31975-83.

[12] L. Simonin *et al.*, A macromolecular additive to turn a thermoplastic elastomer into a self-healing material, *Macromolecules*, **2020**, soumise.

[13] a) A. Zhang *et al.*, Novel supramolecular elastomer films based on linear carboxyl-terminated polydimethylsiloxane oligomers: preparation, characterization, biocompatibility, and application in wound dressings, *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, **2014**, 25, p. 1346-61; b) Y. You, A. Zhang, Y. Lin, Crosslinking mechanism of supramolecular elastomers based on linear bifunctional polydimethylsiloxane oligomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133, 43385.

[14] D. Montarnal, F. Tournilhac, M. Hidalgo, L. Leibler, L'oléochimie rencontre la chimie supramoléculaire : le caoutchouc autoréparant, *L'Act. Chim.*, **2011**, 348-349, p. 49-53.

[15] a) J.M. Serrine, S.A. Schexnayder, J.M. Dennis, T.E. Long, Urea as a monomer for isocyanate-free synthesis of segmented poly(dimethyl siloxane) polyureas, *Polymer*, **2018**, 154, p. 225-232; b) P.-F. Cao *et al.*, Superstretchable, self-healing polymeric elastomers with tunable properties, *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 1800741.

[16] Y. Liu *et al.*, A type of hydrogen bond cross-linked silicone rubber with the thermal-induced self-healing properties based on the nonisocyanate reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, p. 21452-58.

[17] a) R.P. Sijbesma *et al.*, Reversible polymers formed from self-complementary monomers using quadruple hydrogen bonding, *Science*, **1997**, 278, p. 1601-04; b) J.H.K. Ky Hirschberg *et al.*, Supramolecular polymers from linear telechelic siloxanes with quadruple-hydrogen-bonded units, *Macromolecules*, **1999**, 32, p. 2696-2705.

[18] a) O. Colombani *et al.*, Attempt toward 1D cross-linked thermoplastic elastomers: structure and mechanical properties of a new system, *Macromolecules*, **2005**, 38, p. 1752-59; b) B.A.G. Lamers *et al.*, Tuning polymer properties of non-covalent crosslinked PDMS by varying supramolecular interaction strength, *Polym. Chem.*, **2020**, 11, p. 2847-54.

[19] F. Ganachaud *et al.*, Matériaux silicones, FR3078335, **2019**.

[20] H. Lu, S. Feng, Supramolecular silicone elastomers with healable and hydrophobic properties crosslinked by "salt-forming vulcanization", *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2017**, 55, p. 903-911.

[21] a) R. Suriano, O. Boumezgane, C. Tonelli, S. Turri, Viscoelastic properties and self-healing behavior in a family of supramolecular ionic blends from silicone functional oligomers, *Polym. Adv. Technol.*, sous presse, **2020**; b) H. Sun *et al.*, Silicone dielectric elastomer with improved actuated strain at low electric field and high self-healing efficiency by constructing supramolecular network, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 384, 123242.

[22] A. Genest, D. Portinha, E. Fleury, F. Ganachaud, The aza-Michael reaction as an alternative strategy to generate advanced silicon-based (macro)molecules and materials, *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 72, p. 61-110.

[23] a) F. Ganachaud, E. Fleury, D. Portinha, A. Genest, E. Pouget, Organopolysiloxanes et leur procédé de préparation, FR3030536A1, **2016**; b) A. Genest *et al.*, Zwitterionic silicone materials derived from aza-Michael reaction of amino-functional PDMS with acrylic acid, *Macromol. Rapid Commun.*, **2020**, sous presse.

[24] a) Y. Lei, W. Huang, Q. Huang, A. Zhang, A novel polysiloxane elastomer based on reversible aluminum-carboxylate coordination, *New J. Chem.*, **2019**, 43, p. 261-268; b) J. Shi *et al.*, Design of a mechanically strong and highly stretchable thermoplastic silicone elastomer based on coulombic interactions, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, p. 5943-51.

[25] a) H. Lu, Z. Hu, D. Wang, K. Chen, S. Feng, Self-recoverable dual-network silicon elastomer applied in cell adhesives, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1, p. 2826-32; b) L. Bai, P. Qv, J. Zheng, Colorless, transparent, and healable silicone elastomers by introducing Zn(II)-carboxylate interactions via aza-Michael reaction, *J. Mater. Sci.*, **2020**, 55, p. 14045-57.

[26] a) C.-F. Chow, S. Fujii, J.-M. Lehn, Metallo-dynamers: neutral double-dynamic metallosupramolecular polymers, *Chem. Asian J.*, **2008**, 3, p. 1324-35; b) C. Li *et al.*, A highly stretchable autonomous self-healing elastomer, *Nature Chem.*, **2016**, 8, p. 618-624; c) X.-Y. Jia, J.-F. Mei, J.-C. Lai, C.-H. Li, X.-Z. You, A highly stretchable polymer that can be thermally healed at mild temperature, *Macromol. Rapid Commun.*, **2016**, 37, p. 952-956; d) J. Pignatelli, Z. Qian, X. Gu, M.J. Ahamed, S. Rondeau-Gagné, Modulating the thermomechanical properties and self-Healing efficiency of siloxane-based soft polymers through metal-ligand coordination, *New J. Chem.*, **2020**, 44, p. 8977-85.

[27] L.P. Engle, K.B. Wagener, A review of thermally controlled covalent bond formation in polymer chemistry, *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1993**, C33, p. 239-257.

[28] a) B. Zhang *et al.*, A transparent, highly stretchable, autonomous self-healing poly(dimethylsiloxane) elastomer, *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38, 1700110; b) X. Li *et al.*, A self-healing polysiloxane elastomer based on siloxane equilibration synthesized through amino-ene Michael addition reaction, *Eur. Polym. J.*, **2018**, 108, p. 399-405; c) J.S.A. Ishibashi, J.A. Kalow, Vitrimeric silicone elastomers enabled by dynamic Meldrum's acid derived cross-links, *ACS Macro Lett.*, **2018**, 7, p. 482-86; d) Z. Feng *et al.*, Multifunctional vitrimer-like polydimethylsiloxane (PDMS): recyclable, self-healable, and water-driven malleable covalent networks based on dynamic imine bond, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58, p. 1212-21; e) Q. Wu *et al.*, Highly stretchable and self-healing "solid-liquid" elastomer with strain-rate sensing capability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2019**, 11, p. 19534-40.

[29] a) N. Roy, E. Buhlerb, J.-M. Lehn, Double dynamic self-healing polymers: supramolecular and covalent dynamic polymers based on the bis-iminocarbohydrazide motif, *Polym. Int.*, **2014**, 63, p. 1400-05; b) T. Stukenbroeker *et al.*, Polydimethylsiloxane quenchable vitrimers, *Polym. Chem.*, **2017**, 8, p. 6590-93; c) Y. Zhang, L. Yuan, G. Liang, A. Gu, 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, p. 23425-34; d) Z. Wang *et al.*, Dynamic covalent urea bonds and their potential for development of self-healing polymer materials, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, p. 15933-43; e) G. Chen *et al.*, Designed preparation of silicone protective materials with controlled self-healing and toughness properties, *Prog. Org. Coat.*, **2020**, 140, 105483.

[30] Z. Wang, X. Lu, S. Sun, C. Yu, H. Xia, Preparation, characterization and properties of intrinsic self-healing elastomers, *J. Mater. Chem. B*, **2019**, 7, p. 4876-4926.

[31] D. Tyagi, I. Yilgör, J.E. Mc Grath, G.L. Wilkes, Segmented organosiloxane copolymers: 2 Thermal and mechanical properties of siloxane-urea copolymers, *Polymer*, **1984**, 25 p. 1807-16.

[32] Y. Spiesschaert, M. Guerre, L. Imbernon, J.M. Winne, F. Du Prez, Filler reinforced polydimethylsiloxane-based vitrimers, *Polymer*, **2019**, 172, p. 239-246.

[33] Z. Liu *et al.*, Self-healing, reprocessing and 3D printing of transparent and hydrolysis-resistant silicone elastomers, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 387, 124142.

François GANACHAUD,

Directeur de recherche au CNRS, Université de Lyon, INSA Lyon
CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères.

* francois.ganachaud@insa-lyon.fr



Chimie "made in France"



Avec deux sites de production et un centre logistique en France, CARLO ERBA Reagents est **votre partenaire de choix** pour vos produits chimiques de **haute qualité** avec un catalogue de **plus de 6000 références** :

- Solvants pour la chromatographie liquide et gaz (HPLC, UHPLC, GC-MS, etc...)
- Standards
- Acides et bases
- Sels et additifs
- Mélanges, solutions titrées
- Du conditionnement flacon jusqu'au vrac
- [...]



Site de production de Peypin (13)



Site logistique de Heudebouville (27)



Site de production et siège social de Val de Reuil (27)

www.carloerbareagents.com

