

Les polymères à mémoire de forme

Bernard Sillion

Summary

Shape memory polymers

A shape memory effect (SME) is the ability for a material to be deformed in a temporary stable shape and to have its initial shape restored by heating above a « switching transition ». A shape memory polymer (SMP) must exhibit a sharp transition between a glassy domain and a rubbery plateau. The glassy modulus has to be at least 100 times higher than the rubbery one. The transition between the glassy and rubbery domains is the switching temperature. The polymer is deformed above the transition by loading and cooled below the transition. When the load is removed, the temporary shape is stable and the initial shape is recovered by heating above the transition. The values of the rubbery modulus and the transition temperature can be controlled according to three main approaches : entanglement of very high molecular weight chains, physical and chemical crosslinking. Shape memory polymers can withstand very important deformations (up to 600%) but the stored stress is low (1-4 Mpa) compared with the shape memory alloys (deformation 2-5%; stored stress 700 Mpa). Biomedical and technological applications are expected for these materials.

Mots-clés

Polymères à mémoire de forme, polymères réticulés, copolymères à blocs, polymères à chaînes enchevêtrées.

Key-words

Shape memory polymers, cross-linked polymers, block copolymers, chain entanglement.

Après l'Age de pierre, l'Age de fer, l'Age de bronze, sommes-nous entrés dans l'Age des polymères ? [1]

Cette question peut se poser si l'on examine l'évolution de la production de polymères par rapport à celle de l'acier depuis 1970 [2] (figure 1).

Les polymères ont conquis le génie civil et le bâtiment, l'automobile, l'aéronautique et l'espace, les loisirs, le biomédical..., et toute substitution d'un matériau minéral par un polymère a un caractère irréversible.

Cela tient à quelques propriétés essentielles des polymères, leur faible densité et les excellentes propriétés mécaniques

rapportées à l'unité de poids, les diverses possibilités de mise en œuvre, en particulier pour la réalisation et l'assemblage de pièces de forme complexe, ce qui rend l'objet fini moins coûteux après installation. A cela, il convient d'ajouter la résistance à la corrosion et, au moins pour certains (les thermoplastiques), une possibilité de recyclage. Après la mise en évidence par Staudinger du concept de macromolécule, les polymères se sont fortement développés depuis les années 30. Après les découvertes du polyéthylène et du polyamide en 1935 (Nylon de Du Pont), très rapidement après la seconde guerre mondiale, les

industries ont disposé de ce que l'on a appelé les polymères de commodité (polyéthylène, PVC, polystyrène, polyester réticulable...). Ce sont des produits de fort tonnage, mais à relativement faible valeur ajoutée.

Ensuite, pour répondre à des besoins spécifiques, on a vu se développer les polymères dits de spécialités comme certains polyamides, polyesters, polyuréthanes, polyméthacrylates. Avec les industries nouvelles, espace et aéronautique, électronique, biomédical (cristallin artificiel, prothèses...), des polymères à très haute valeur ajoutée ont vu le jour (polyimides, polymères, cristaux liquides, polymères fluorés, polymères biocompatibles...).

Quelles seront les futures demandes et quels seront les futurs matériaux ? En ce qui concerne la demande, on cherche des matériaux adaptatifs, c'est-à-dire capables de recevoir une information et de la transmettre (c'est le rôle d'un capteur), ou de recevoir une information et d'effectuer un

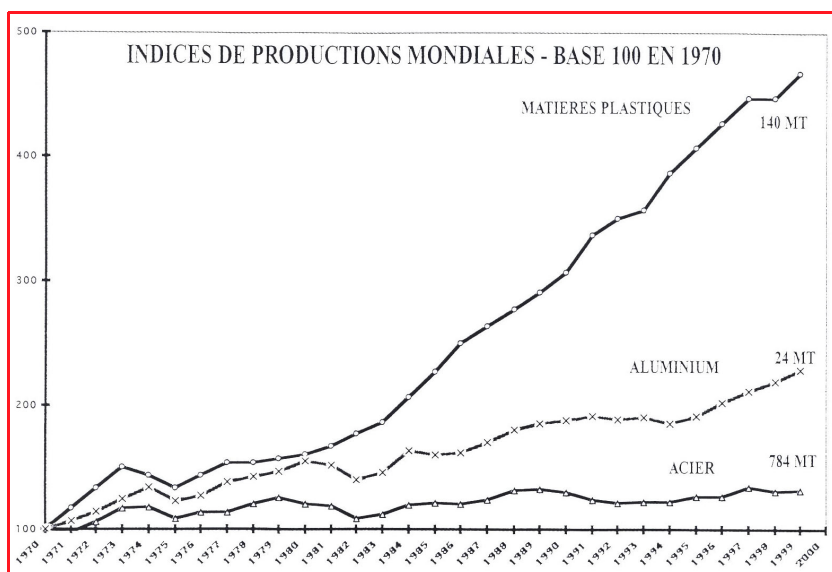


Figure 1 - Indices de productions mondiales comparés. Sources : IISI, Pechiney, Pardos Marketing, SPMP, CIPAD.

travail (c'est l'activateur). Il peut s'agir de convertir de la chaleur en travail, une pression en courant ou l'inverse, de passer de l'opaque au transparent... Certains matériaux polymères adaptatifs existent déjà, par exemple les polymères piézoélectriques (polyfluorure de vinylidène) qui sont utilisés en électronique, ou les gels hydrophiles stimulables, c'est-à-dire modifiant leurs volumes sous diverses sollicitations qui font l'objet de nombreux travaux (voir l'article du Pr. Osada et coll.). Nous allons examiner dans cet article la chimie et les propriétés de polymères à mémoire de forme.

Généralités

L'effet mémoire dans les matériaux

L'effet mémoire est observé lorsqu'un matériau change de forme sous une sollicitation, que cette forme intermédiaire est stable sans contrainte dans un intervalle de température, et que la forme initiale peut être recouverte par chauffage à température supérieure à celle qui limite le domaine de stabilité de la forme transitoire (figure 2).

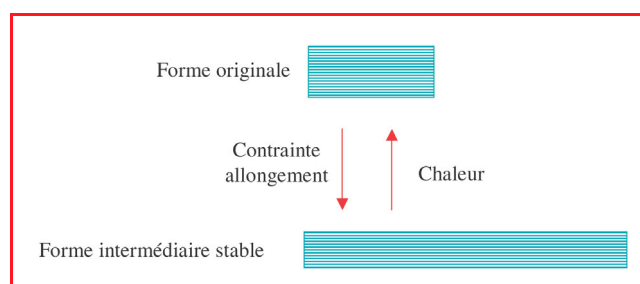


Figure 2 - Schéma représentant l'effet mémoire d'un matériau.

D'une manière générale, l'effet mémoire est lié à l'existence d'une transition de phase réversible dans le matériau. Cette transition doit se manifester dans un court intervalle de température et l'on verra que pour les polymères, c'est la différence entre les modules du matériau dans chacune des phases qui gouverne la rapidité de la transformation.

Dans le cas des alliages de métaux, l'effet mémoire de forme a été observé en particulier avec l'alliage de nickel et titane, commercialisé sous le nom de Nitinol. Le système est intéressant car il est basé sur la stabilité de deux formes cristallines différentes, β austénitique stable à haute température, et α martensitique stable à basse température. La transformation cristalline, activée simplement par variation de température, induit déformation et contrainte. C'est un exemple de mémoire de forme réversible sans sollicitation autre que thermique. On observe cependant un phénomène de fatigue en fonction du nombre de cycle [3] (tableau I).

Cette transformation est caractérisée par quatre températures (figure 3).

Cycle	Déformation (%)	Contrainte (MPa)
1	8	500
100	4	275
10 000	2	140
> 100 000	1	70

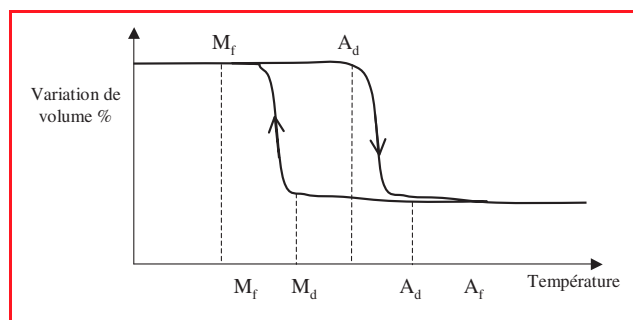


Figure 3 - Représentation du comportement d'un alliage à mémoire de forme : passage réciproque d'une forme austénitique à une forme martensitique.

Les températures de début de transformation, M_d et A_d , respectivement martensitique et austénitique, et les températures de fin de transformation, M_f et A_f , induisent les changements de volume.

En outre, à partir de la phase austénitique au-dessus de A_f , la phase martensitique peut être obtenue par déformation sous contrainte. La déformation est alors réversible à la décharge. Cette déformation supérieure à la déformation élastique des métaux est le phénomène de super élasticité (8 % contre 0,2 %). Le phénomène est utilisé, par exemple, dans la fabrication de monture de lunettes.

L'effet mémoire de forme a été observé dans le cas de verre ou de céramique. On peut, par exemple, imposer une déformation plastique (à 300 °C) à une faible fraction volumique (0,4-0,6 %) de mica dans un verre. L'énergie de déformation emmagasinée par refroidissement sous contrainte est insuffisante pour retrouver la forme initiale à froid, mais suffisante lorsque le matériau est réchauffé sans contrainte. Dans ce cas, l'effet mémoire ne fonctionne qu'une fois et il faut déformer à nouveau le matériau à chaud pour renouveler l'expérience [4].

L'effet mémoire dans les polymères

Rappel de quelques propriétés des polymères amorphes et semi-cristallins

Les polymères amorphes se comportent comme des verres à basse température. Lorsque la température s'élève, un changement d'état réversible se produit à une température caractéristique dite de transition vitreuse qui, pour chaque polymère, dépend de la rigidité des chaînes. Au-dessus de cette température, les polymères amorphes deviennent des liquides très visqueux ; sous l'effet d'une sollicitation mécanique, le matériau va se déformer, mais sa réponse dépend de la nature de la sollicitation et de sa masse molaire. Pour des masses molaires très élevées, l'enchevêtrement des chaînes confère au matériau un caractère viscoélastique, c'est-à-dire que lorsque la sollicitation cesse, une partie de la déformation est recouverte. On peut empêcher l'écoulement du polymère au-dessus de la transition vitreuse en reliant en quelques points les chaînes entre elles par des réactions dites de réticulation (figure 4). Le matériau se comporte alors comme un caoutchouc : soumis à une contrainte mécanique, il se déforme mais retrouve sa forme initiale lorsque la contrainte n'est plus appliquée.

Les polymères semi-cristallins présentent des zones dans lesquelles les chaînes polymères sont organisées. Le polymère à basse température, en-dessous de sa transition

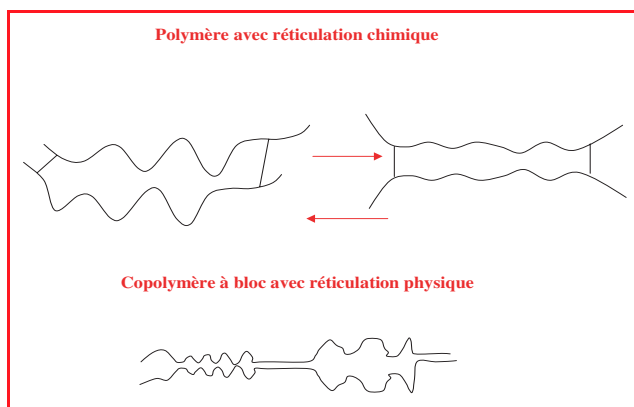


Figure 4 - Schéma de réticulations chimique et physique.

vitreuse, se comporte comme un polymère amorphe. Au-dessus de la transition vitreuse, il est viscoélastique car les zones cristallines s'opposent à l'écoulement jusqu'à la température de fusion des cristallites : on dit qu'il y a réticulation physique. Le comportement de matériaux amorphes, semi-cristallins ou réticulés, peut être résumé par la figure 5 qui montre la variation du module (caractérisant la résistance à la déformation) en fonction de la température.

Les conditions pour obtenir l'effet mémoire avec un polymère

Le polymère doit tout d'abord présenter un état vitreux et un état caoutchoutique, ce qui est général aux polymères, mais la transition entre les deux états doit être rapide, dans un faible intervalle de température et le module de l'état vitreux doit être de 100 à 1 000 fois supérieur au module de l'état caoutchoutique.

Le polymère est déformé dans l'état caoutchoutique à température supérieure à T_2 et inférieure à T_3 en appliquant une contrainte, puis le matériau est refroidi sous contrainte à une température inférieure à la transition T_1 . Le polymère

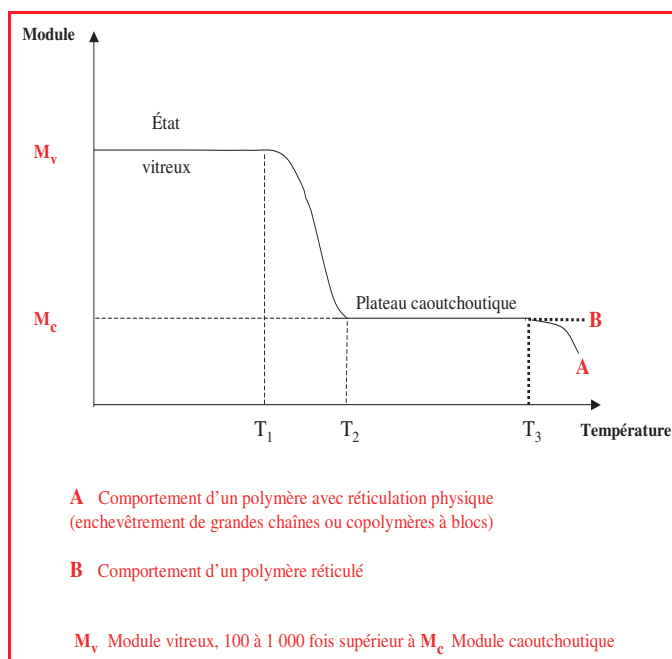


Figure 5 - Variation du module en fonction de la température pour un polymère à mémoire de forme.

peut aussi être déformé au-dessous de sa transition vitreuse, en exerçant une contrainte uniaxiale ou biaxiale dans le cas d'un film. Lorsque la contrainte est relâchée, le matériau conserve sa forme temporaire. La forme initiale est recouverte lorsque le matériau est chauffé sans contrainte au-dessus de la transition T_1 .

Les systèmes polymères pouvant générer un effet mémoire

Examinant la figure 5, il faut considérer la nature de la transition T_1 qui est responsable du passage dans l'état caoutchoutique et contrôlera le retour à la forme initiale après déformation et refroidissement sous contrainte en-dessous de T_1 . Cette transition est responsable de la température d'utilisation du système à mémoire de forme (pour les applications biomédicales par exemple, cathéter ou système de stabilisation des fractures, la température du corps humain sera recherchée).

Cette transition peut être vitreuse ou cristalline, une transition cristalline offre l'avantage de se manifester dans un intervalle très restreint (une dizaine de Kelvin) entre T_1 et T_2 . S'agissant d'une transition thermodynamique de premier ordre, la température de fusion à pression constante sera bien définie pour une chaîne de polymère [5].

La valeur du module vitreux et du module au plateau caoutchoutique est dépendante de la nature de la chaîne polymère. Le comportement du polymère au-delà de T_2 est gouverné par la nature de la réticulation : une réticulation physique sera détruite à température élevée T_3 et le polymère s'écoulera sous contrainte. Avec une réticulation chimique, la transition T_3 n'existera pas. En fait, trois différents moyens peuvent être mis à profit pour obtenir un plateau caoutchoutique utilisé pour l'effet mémoire :

- l'enchevêtrement des chaînes lorsque le polymère thermoplastique possède une masse molaire assez élevée ;
- la réticulation chimique avec des thermoplastiques semi-cristallins ;
- la réticulation physique grâce à des copolymères à blocs.

Quelques exemples de polymères à mémoire de forme

L'enchevêtrement est responsable du plateau caoutchoutique

Le polynorbornène (figure 6)

Ce polymère a été développé en France par CdF chimie et est obtenu par polymérisation par ouverture de cycle qui

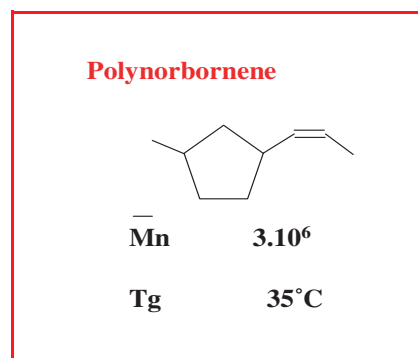


Figure 6 - Polynorbornène.

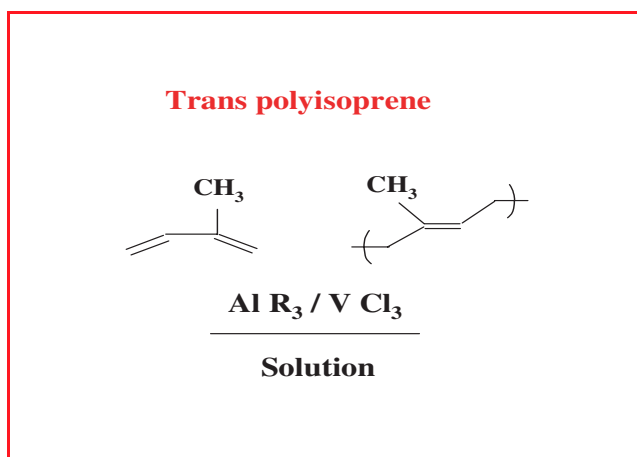


Figure 7 - Transpolyisoprène.

conduit à une masse molaire d'environ 3.10^6 Da. Le polymère peut être obtenu en feuilles par calandrage et moulage par compression à 150°C . La déformation est réalisée à une température en-dessous de la transition vitreuse (35°C). Une déformation de 200 % peut être obtenue ; cette déformation est stable car l'enchevêtrement des très grandes chaînes tient lieu de réticulation physique. La forme initiale est recouverte par chauffage à 40°C [6]. Le produit est commercialisé par Nippon Zeon KK au Japon.

Plateau caoutchoutique contrôlé par réticulation chimique

Le transpolyisoprène (figure 7)

L'isoprène polymérisé à l'aide d'un catalyseur de type Ziegler (trialkylaluminium et chlorure de vanadium) conduit à une structure trans-1,4, avec un taux de cristallinité de 36 % (fusion à 67°C et transition vitreuse à -68°C).

Le polymère est obtenu sous forme de plaques par extrusion à l'état fondu, puis réticulé à l'aide de soufre et de peroxyde. Le matériau réticulé, sous forme de plaques ou de feuilles, est déformé sous contrainte à une température supérieure à la fusion, puis refroidi sous contrainte en-dessous de 67°C . La forme temporaire est stable en-dessous de la température de fusion des cristallites [7] et la forme initiale est recouverte par chauffage au dessus de 70°C .

Les copolymères éthylène acétate de vinyle (figure 8)

Les segments polyéthylènes s'organisent en cristallites dont la température de fusion est proportionnelle à la concentration d'éthylène dans le copolymère. Un copolymère préparé avec 72 % d'éthylène et 28 % d'acétate de vinyle a une température de fusion de 60°C .

Ce copolymère peut être réticulé avec le peroxyde de dicumyle à $170\text{-}180^\circ\text{C}$. Le matériau réticulé subissant une déformation de 95 % au-dessus de 60°C est refroidi sous

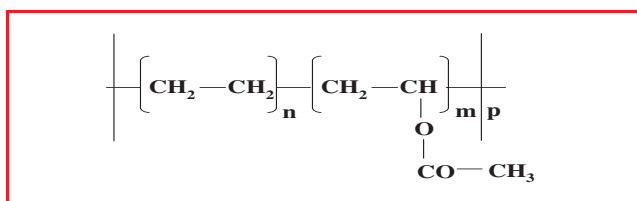


Figure 8 - Copolymère éthylène acétate de vinyle.

contrainte. La forme initiale est recouverte à plus de 90 % par chauffage au-dessus de la fusion des cristallites [8].

Copolymère acrylate de méthyle-acrylate de stéaryle

Le groupe d'Osada au Japon a montré que des gels acryliques hydrosolubles pouvaient présenter un phénomène de mémoire de forme par associations hydrophobes réversibles de chaîne stéaryle [9].

Une démarche semblable dans l'état solide a été réalisée en copolymérisant l'acrylate de méthyle et l'acrylate de stéaryle avec le méthylène bis acrylamide (agent réticulant) (figure 9). Le copolymère réticulé présente une organisation cristalline, due aux chaînes stéaryle, qui fond à 37°C .

Le module vitreux en-dessous de 37°C est 1 000 fois supérieur au module caoutchoutique (10^7 Pa ; 10^4 Pa), et une déformation de 150 % réalisée au-dessus de 37°C est stable en-dessous de la fusion des groupes stéaryle [10] (figure 9).

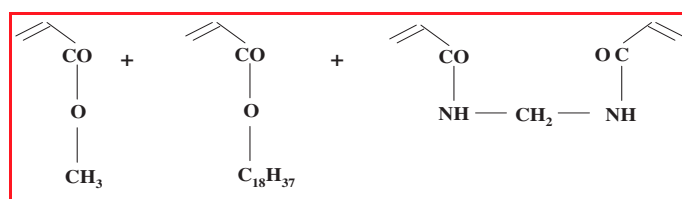
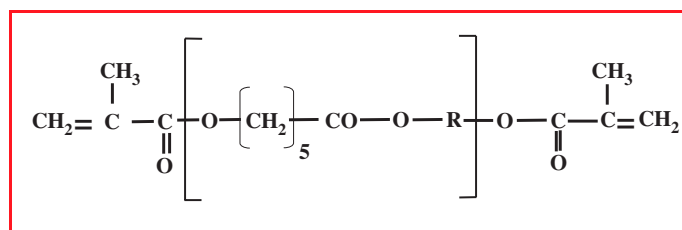


Figure 9 - Constituants du copolymère acrylate de méthyle et de stéaryle réticulé.

Oligo ϵ caprolactone, $\alpha\omega$ diméthacrylate [11] (figure 10)

Des oligocaprolactone $\alpha\omega$ dihydroxylés de masse moyenne en nombre de 2 000 et 10 000 Da sont transformés en diméthacrylates par réaction avec le chlorure de méthacryloyle. Les oligomères sont réticulés par voie photochimique avec l'acrylate de butyle, ce qui permet de faire varier la température de cristallisation des segments polycaprolactone (entre 25 et 50°C), mais aussi le module élastique.

Un facteur 100 est observé entre les modules des états vitreux et caoutchoutiques.

Figure 10 - Oligomère de ϵ caprolactone $\alpha\omega$ diméthacrylate.

La forme temporaire est obtenue par chauffage à 70°C (avec une extension de 200 %) et refroidissement à 0°C . La contrainte emmagasinée est de l'ordre de 0,7 MPa. Deux aspects du vieillissement après des cycles de déformation et récupération de la forme initiale sont pris en considération : la stabilité de la déformation et la capacité de retrouver la forme initiale. Ces facteurs dépendent de la composition chimique, et en particulier du pourcentage d'acrylate de butyle, mais des valeurs de plus de 95 % de stabilité et de recouvrement sont observées après cyclage pour ces polymères.

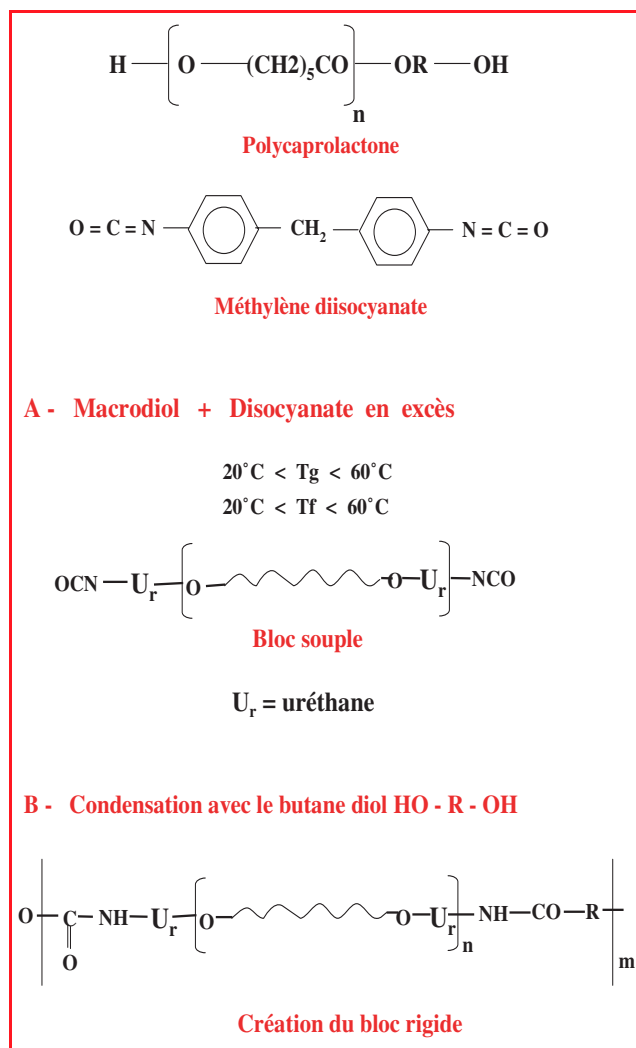


Figure 11 - Chimie simplifiée des polyuréthanes à blocs.

Le plateau caoutchoutique contrôlé par la réticulation physique

Les polyuréthanes

Les polyuréthanes à mémoire de forme appartiennent à la famille des élastomères thermoplastiques. Ils sont obtenus par condensation d'un macrodiol (polyétherdiol ou polyester diol) avec un excès de diisocyanate aromatique. L'augmentation de masse molaire est ensuite réalisée par addition d'un diol de faible masse (butane diol par exemple) (figure 11).

Ces polymères sont caractérisés par deux transitions : celle du macrodiol (transition vitreuse ou cristalline) et celle de la phase rigide polyuréthane du diol de faible masse (respectivement température T1 et T3 de la figure 5 [12]).

Avec des polycaprolactone-diols de masses comprises entre 2 000 et 8 000 Da agissant comme segment souple (températures de fusion entre 44 et 50 °C), le diphenylméthane diisocyanate et le butane diol, comme segment rigide assurant la stabilité de la forme temporaire, on obtient des polyuréthanes pouvant supporter des déformations temporaires de 100 à 600 %.

Si la déformation est réalisée au-dessus de la transition vitreuse, la stabilité de la

forme transitoire et le taux recouvrement de la forme initiale sont supérieurs [13].

En utilisant des polyétherdiols dont la transition vitreuse est de 55 °C, il est possible de préparer, selon la technique classique, des mousses de polyuréthane avec un coefficient d'expansion de 30.

Ces mousses qui possèdent un module d'élasticité de 10⁴ KPa et de 10² KPa respectivement en-dessous et au-dessus de T_g, peuvent subir une compression en volume de 70 % au-dessus de T_g. Cette forme transitoire refroidie sous contrainte est stable à 100 % et la recouvrance de la forme initiale est effectuée à 99 % [14].

Les propriétés de base des polyuréthanes à mémoire de forme (modules, dureté, recouvrance de la forme initiale, stabilité de la déformation) sont gouvernées par deux phénomènes essentiels : la séparation de phase entre les segments simples et rigides et le taux de cristallisation de la phase souple [12].

L'importance de la séparation d'une phase est confirmée lorsqu'on introduit un caractère ionomère à la phase rigide en utilisant un diol porteur de fonction acide (figure 12). L'amélioration de la séparation de phase s'observe par l'augmentation de la température de fusion du bloc polycaprolactone et cela se traduit sur les propriétés par une augmentation du module caoutchoutique, une meilleure recouvrance de la forme initiale et une meilleure résistance au nombre de cycle de charge et décharge [15].

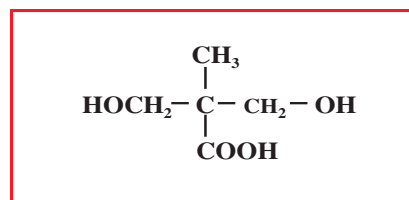


Figure 12 - Diol porteur d'une fonction acide.

Copolyuréthane polyamide

L'approche consiste aussi à augmenter la séparation de phase en augmentant la cristallinité de la phase rigide qui est constituée d'un oligoamide terminé par des fonctions amine (figure 13). Cet oligomère présente une fusion cristalline entre 170 et 180 °C. Le copolymère est formé par jonction avec un polycaprolactone de masse 2 000 ou 4 000 terminé par des fonctions alcool (figure 11). La jonction se fait par réaction des deux blocs avec un diisocyanate.

La ségrégation de phase observée se traduit par une élévation d'un facteur 10 du module caoutchoutique, ce qui assure une plus grande efficacité pour recouvrer la forme initiale [16].

Copolymère styrène bloc transpolybutadiène (figure 14)

La société Asahi Kasei Kogyo KK propose un copolymère à bloc polystyrène dont la transition vitreuse est à 100 °C et à

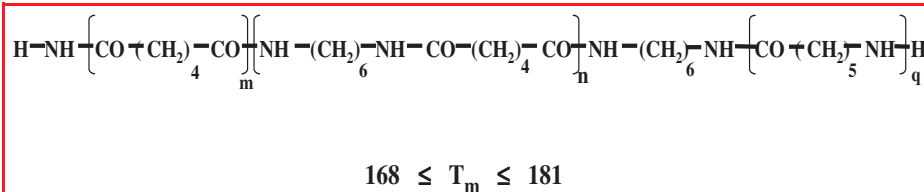


Figure 13 - Polyamide pour la synthèse de copolyuréthane amide.

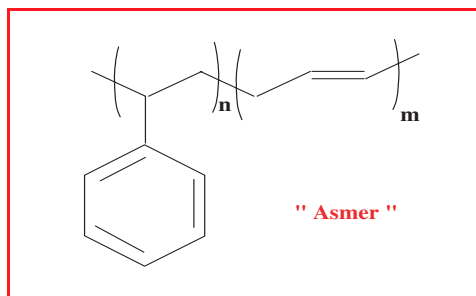


Figure 14 - Copolymère à bloc styrène trans-butadiène.

bloc transpolybutadiène présentant une fusion cristalline à 60 °C. Le polymère est moulé ou extrudé à 120 °C. L'intervalle entre 60 et 100 °C définit un plateau caoutchoutique permettant de donner au matériau une forme temporaire stable en-dessous de 60 °C.

Copolymère à bloc oxadiazole aliphatique et aromatique

La condensation d'acide dodecanedioïque, d'acide isophtalique et de sulfate d'hydrazine produit, conduit en raison de la réactivité différente des deux acides, un copolymère à blocs oxadiazole aliphatique dont la température de fusion est 80 °C, et à bloc oxadiazole aromatique dont la transition vitreuse se situe à 220 °C (figure 15). Le large plateau caoutchoutique entre ces deux transitions permet d'obtenir une déformation de 100 % du matériau, stable en-dessous de 80 °C. La contrainte récupérée lors du retour à la forme initiale est de 1,6 MPa [17].

Applications des polymères à mémoire de forme

L'emballage

Les films transparents des polymères bi-étirés sont utilisés pour l'emballage des fruits et autres produits alimentaires. Le chauffage au-dessus de la transition vitreuse provoque une contraction qui assure une bonne adhérence du film.

Applications biomédicales

Grâce à leurs segments souples polyéther de glycol ou polyester dérivé de la caprolactone, les polyuréthanes peuvent être obtenus avec une transition de l'état vitreux à l'état caoutchoutique proche de 37 °C et divers formulations ont été proposées pour applications biomédicales.

Fixation externe et fractures osseuses

Un copolymère présentant une transition vitreuse légèrement supérieure à 37 °C est chauffé à environ 60 °C, mis en place et refroidi sous traction autour du membre. La forme temporaire assurant la fixation sera sous forme vitreuse et rigide à la température du corps [18]. Un simple chauffage au-dessus de 37 °C lui redonne sa forme initiale et libère le membre.

Applications intracorporelles

Le caractère biocompatible de certains polyesters ou siloxanes constituant de la phase souple permet d'envisager des applications utilisant deux propriétés des polymères à mémoire de forme : la possibilité d'augmentation de volume

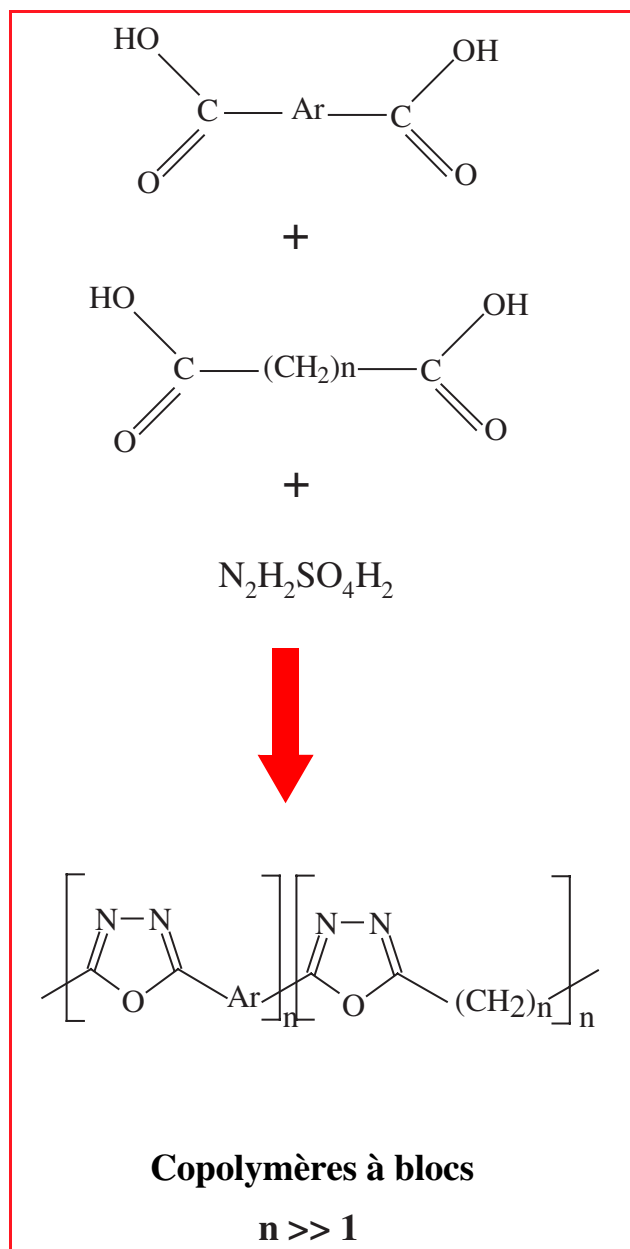


Figure 15 - Copolymères à bloc oxadiazoles.

pour réaliser des stents, ou le passage de l'état rigide à l'état souple à l'intérieur des vaisseaux pour réaliser des cathéters [18-20].

Applications technologiques diverses

L'effet mémoire des polymères a été envisagé pour réaliser des manches d'objets adaptés à des handicapés [21], des joints rétractables...

A côté de l'effet mémoire, la variation de certaines propriétés des polymères telles que la perméabilité de l'eau en-dessous et au-dessus de la transition a été utilisée par une filiale de Mitsubishi pour réaliser des tissus (non commercial Diaplex) thermiques contrôlant le passage de l'humidité [21].

Conclusions et perspectives

Si l'on compare les propriétés de ces matériaux à celles des alliages à mémoire de forme (voir *tableau I*), on remarque que

l'on obtient avec les polymères des déformations importantes jusqu'à 400 %, avec de bonne stabilité de la forme transitoire et une recouvrance élevée (95 à 100 %) de la forme initiale.

Cependant, la contrainte emmagasinée et récupérable est faible (2 à 5 MPa). A l'inverse des alliages, les changements de forme ne sont pas gouvernés par de « simples » réorganisations de forme cristalline et les polymères doivent être re-déformés à chaque cycle. Cependant, les compositions, donc les transitions entre forme temporaire et forme initiale, peuvent être infinies ; ce qui peut permettre d'ajuster une formulation à une application.

Ce qui est important pour le développement de certaines applications de ces matériaux, c'est d'améliorer la vitesse de la transformation entre les deux formes. Sur le plan de la chimie, il faut favoriser l'incompatibilité des deux espèces du copolymère, si le matériau est un copolymère à bloc, ou adapter le degré de réticulation si le matériau est un monophasique.

Ces modifications permettront d'adapter le module vitreux qui contrôle la stabilité de la forme transitoire et le module élastique qui contrôle la rapidité du retour à la forme initiale. Dans le futur, il n'est pas interdit de penser que ces matériaux pourront trouver des applications dans l'exploration spatiale. Un projet de roue en polyuréthane compacté et se déployant sous l'influence de la chaleur solaire a été envisagé [21].

Références

- [1] Hornhogen E., *New Horizon for material*, éd. Techna Srl, **1995**, p. 111.
- [2] *Statistiques du Syndicat des Producteurs de Matières Plastiques*, édition **1999**.
- [3] Van Humbeck J., *Advanced Engineering Materials*, **2001**, 3(11), p. 837.
- [4] Wei Z.G., Sandström R., Miyazaki S., *Journal of Material Science*, 1998, 33, p. 3743.
- [5] Carrega M. et coll., *Matériaux industriels, matériaux polymères*, Dunod, Paris, **2000**.
- [6] Kobayashi T., *Proc. 8th High Tech Seminar*, Japanese Rubber Society, **1992**, p. 12.
- [7] Nakayama K., *International Polymer Science and Technology*, **1991**, 18(3), T/43.
- [8] Li F., Zhu W., Zhang X., Zhas C., Xu M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 71, p. 1063.
- [9] Osada Y., Matsuda A., *Nature*, **1995**, 376, p. 219.
- [10] Kagami Y., Gong P.P., Osada Y., *Macromol. Rapid Commun.*, **1996**, 17, p. 539.
- [11] Lendlein A., Schmidt A.M., Langer R., *Proc. Natl. Acad. Sci., États-Unis*, **2001**, 98(3), p. 42.
- [12] Kim B.K., Lee S.Y., Xu M., *Polymer*, **1996**, 37(26), p. 6781.
- [13] Tobuski H. et al, *J. of Intelligent Material System and Structure*, **1998**, 9, p. 127.
- [14] Tobushi H. et al, *J. of Advanced Sci.*, **2000**, 12, p. 281 (mousses).
- [15] Kim B.K., Lee S.Y., Lee J.S., Baek S.H., Choi Y.J., Lee J.O., Xu M., *Polymer*, **1998**, 39(13), p. 2803.
- [16] Kim B.K., Lee S.Y., Lee J.S., Baek S.H., Choi Y.J., Lee J.O., Xu M., *Polymer Journal*, **2000**, 32, p. 23.
- [17] Briffaud T., Garapon J., Sillion B., *Polyimide and other high temperature polymer*, éd. K.L. Mittal, V.S.P. Utrecht, **2001**, p. 191.
- [18] Tucci V., Gibson B., Dibiasio D., Shivkeimar S., Borah G., Wood R., *Antec* 95, p. 2102.
- [19] White K., Ward R., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1989**, 110, p. 635.
- [20] *Chemical and Eng. News*, 5 février **2000**.
- [21] *Scientific American, Science and Citizen*, mai **2001**.



Bernard Sillion

est rédacteur en chef de *L'Actualité Chimique**.

* SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.
E-mails : ac@sfc.fr
b.sillion@sca.cnrs.fr

Pour en savoir plus sur les polymères

- Odian G., *La polymérisation, principes et applications*, traduction française, Polytechnica, **1994**.
- Oudet C., *Polymères, structures et propriétés. Introduction*, Masson, Paris **1994**.
- Carrega M. et Coll., *Matériaux industriels, matériaux polymères*, Dunod, Paris, **2000**.
- Carrega M., *Les polymères, de la molécule à l'objet*, EDP Sciences, collection Monographie de Matérialogie, Paris, **1999**.