THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE

L'Ecole Nationale Superieure de Chimie de Montpellier

En Chimie et Physico-chimie des Matériaux

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche UMR 5253

Conception de revêtements polymères autoréparants basés sur la chimie des esters d'hémiacétals.

Présentée par **David Boucher** le 4 décembre 2020

Sous la direction de Claire Negrell et Nadine Pébère

Devant le jury composé de

Mme M. Olivier, Professeur, Université de Mons
M. F. Tournilhac, Directeur de recherche CNRS, ESPCI, Paris
M. B. Nottelet, Professeur, IBMM, Montpellier
Mme C. Bressy, Maître de conférence, MAPIEM, Toulon
M. P. Lucas, Directeur R&D, BS Coatings, Aubevoye
M. J. Madsen, Senior researcher, Université technologique du Danemark
Mme. C. Negrell, Ingénieur de recherche CNRS, ICGM, Montpellier
Mme. N. Pébère, Directrice de recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse
M. V. Ladmiral, Chargé de recherche CNRS, ICGM, Montpellier
M. N. Caussé, Maître de conférence, CIRIMAT, Toulouse

Rapporteure
Rapporteur
Président du Jury
Examinatrice
Examinateur
Examinateur
Directrice
Co-Directrice
Co-Encadrant
Co-Encadrant



Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés en étroite collaboration entre l'équipe Ingénierie et Architecture Macromoléculaire (IAM) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) et l'équipe SURFaces : réactivité-protection (SURF) du Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) de Toulouse, grâce au financement de l'Institut Carnot Chimie Balard Cirimat.

Je tiens donc tout d'abord à remercier l'Institut Carnot Chimie Balard Cirimat pour avoir financé ces travaux de recherche.

J'adresse ensuite mes remerciements à ma directrice de thèse Claire Negrell. Ces trois années passées à travailler ensemble ont été très enrichissantes et m'ont beaucoup apporté, tant sur le plan professionnel que personnel. J'ai découvert une personne pleine de ressources, très inspirante, dynamique, attentionnée et ayant toujours les mots qui poussent ses thésards à aller de l'avant. Je remercie également ma co-directrice de thèse Nadine Pébère, qui a consacré beaucoup de temps à mes travaux et a fait preuve d'une grande disponibilité tout au long de cette thèse. Je remercie mon co-encadrant Vincent qui m'a lui aussi beaucoup apporté. Outre ses compétences scientifiques, sa capacité d'écoute, la considération et le dévouement dont il fait preuve pour ses étudiants sont à mettre à l'honneur. Il m'aura encouragé à accomplir bien des choses, tant sur le plan professionnel que personnel, tout au long de ces trois ans. Je remercie également mon co-encadrant Nicolas Caussé pour son engagement dans ce projet. Ensemble, mes encadrants ont permis la construction de ce projet et, par leurs conseils tout au long de son déroulement, m'ont aidé à le mener au mieux, tout en me laissant une large plage d'autonomie dans le choix des actions à mener et des directions à prendre. Individuellement, ils m'ont chacun permis de développer des compétences dans leurs domaines de spécialité respectifs et ont rendu possible l'aspect « multidisciplinaire » de cette thèse.

Je remercie chaleureusement Jeppe Madsen qui a généreusement accepté de m'accueillir au sein du Danish Polymer Centre de l'Université Technique du Danemark pour une collaboration, puis qui s'est grandement investi dans une importante partie de ces travaux de thèse par la suite. C'est également une personne avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Je remercie aussi Anne Ladegaard Skov, responsable du Danish Polymer Centre, pour son accueil au sein de sa structure, ainsi que Qian Huang et Liyun Yu pour leur gentillesse, leur aide et leurs conseils concernant les travaux que j'y ai menés. Je remercie l'ensemble du personnel du Danish Polymer Centre pour leur

accueil. Je présente aussi mes remerciements à l'i-site Montpellier Université d'Excellence (MUSE) qui a rendu possible et financé cette collaboration.

Je remercie M. François Tournilhac, directeur de recherche CNRS à l'ESPCI, ainsi que Mme. Marie-Georges Olivier, professeur à la faculté polytechnique de Mons, pour avoir généreusement accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également M. Benjamin Nottelet, professeur à l'université de Montpellier, et Mme Christine Bressy, maître de conférence à l'université de Toulon, pour avoir accepté d'examiner ces travaux.

J'exprime également mes remerciements à M. Patrice Lucas, Directeur R&D chez BS Coatings, qui a été de très bon conseils lors de mon stage de fin d'études, tant dans le domaine scientifique que pour ma recherche de thèse et qui a su se montrer disponible à plusieurs reprises au cours de cette thèse afin de répondre à nos questions.

Pendant cette thèse, j'ai eu la chance de partager mon bureau avec des gens formidables : Juliette, Yvan, Anne-Sophie, Baptiste, Guilhem et Léo qui ont permis une ambiance rendant les heures passées au bureau des plus agréables.

J'ai aussi pris plaisir à partager ma cellule (labo) avec Clément, Jenn, Vincent, Camille et Léo, même s'ils ont eu à subir, certains pendant 3 ans, mon irascibilité lorsque je ne trouvais plus de ballons propres dû à un entassement de vaisselle dans l'évier.

Bien évidemment cette thèse ne s'arrête pas à mes encadrants, mon bureau et ma cellule, et je remercie donc l'ensemble des doctorants et post-doctorants d'IAM que je n'ai pas encore cités jusque-là. Soit Romain, Marc-Adrien, Fabien, Florian, Céline, Mélanie, Benjamin, Maxinne, Roberto, Samantha, Andréa et Maxime qui ont largement participé à l'ambiance conviviale et délicieuse dont j'ai pu profiter toute ma thèse. Cette ambiance s'est construite grâce à une forte cohésion d'équipe non seulement au travail, mais également en dehors à travers des randonnées, des séances de sport, des voyages, des soirées et bien évidement les incontournables apéro-plages après de bonnes journées de labeur. Des moments forts ont pu être partagés pendant certaines de ces activités et je ne saurais résumé tout ce que vous avez pu m'apporter en quelques lignes. Je vous en remercie du fond du cœur. Je n'oublie bien sûr pas Laurent, Eline, Agathe, Mendes et Damien qui ne font pas « officiellement » partie de l'équipe, mais qui ont partagé un grand nombre de ces moments avec nous. Je remercie aussi Tobias, Nina, Benoît, Thomas, Tarek et Anthony que j'ai croisé moins souvent mais qui ont aussi fait partie de cette agréable aventure.

Puisque, comme vous vous en doutez à la lecture de ce manuscrit, l'équipe IAM n'est pas composé uniquement de doctorants et post-doctorants, je remercie également les permanents de l'équipe : Abdou, Julien, Patrick, Sylvain, Ghislain, Rémi, Christine et Bruno qui ont toujours su se montrer disponibles pour discuter et partager leurs connaissances scientifiques.

Je remercie Pierre et Laura, qui m'ont aidé et pris sous leurs ailes lors de mes différents séjours au CIRIMAT, ce qui m'a permis de me sentir intégré au groupe de doctorants et post-doctorants local. Je remercie d'ailleurs l'ensemble du groupe de doctorants et post-doctorants du CIRIMAT pour tous les agréables repas partagés en leur compagnie ainsi que pour tous les évènements auxquels j'ai pu être convié en dehors du travail.

Pour m'avoir permis de réellement décompresser et oublier mes soucis, et pour tous les fous rire partagés, je remercie l'équipe des « petits poulets » montpelliérains.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et mes amis de longue date, qui ont participé à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui, et qui m'ont apporté leur soutien sous quelque forme que ce soit.

Sommaire

Liste des abréviations	Xiii
Introduction	1
Chapitre I	5
Synthèse bibliographique	5
1. Revêtements autoréparants	7
1.1. Méthodes de caractérisation	8
1.1.1. Observations visuelles de la fermeture d'une blessure	8
1.1.2. Observations de la récupération des propriétés barrière	9
1.2. Systèmes extrinsèques	11
1.2.1. Encapsulation d'agent réparant	12
1.2.2. Fibres creuses	14
1.2.3. Intégration d'un thermoplastique	16
1.2.4. Conclusions	18
1.3. Systèmes intrinsèques	19
1.3.1. Phénomènes physiques	19
1.3.1.1. Effet mémoire de forme	19
1.3.1.2. Liaisons physiques réversibles	21
1.3.2. Phénomènes chimiques	22
1.3.2.1. Réseaux covalents adaptables dissociatifs	22
1.3.2.2. Réseaux covalents adaptables associatifs (vitrimères)	24
1.3.3. Conclusions	28
1.4. Conclusions sur les revêtements réparants	29
2. Etat de l'art sur la fonction ester d'hémiacétal	30
2.1. Méthodes de synthèse	30
2.1.1. Ester d'hémiacétal linéaire	30
2.1.2. Ester d'hémiacétal cyclique	31

2.	1.3. Conclusions	32
2.2.	Réactivité de la fonction	32
2.:	2.1. Réactivité chimique	32
2.:	2.2. Réactivité en température	33
	2.3. Conclusions	
2.3.	Applications	37
	3.1. Protection de fonction acide	
2	3.2. Amorçage de polymérisation	
2.4.	Conclusions sur les esters d'hémiacétals	
	es huiles époxydées pour la protection contre la corrosion	
3.1.	Revêtements obtenus à partir d'huile époxydée	
3.2.	Revêtements obtenus à partir d'huiles époxydées acrylées ou méthacrylées	
3.3.	Conclusions	
	onclusions générales	
	II	
1	et caractérisation d'un agent réparant composé de fonctions esters d'hémiacétal	
-	onthèse et optimisation	
1.1.	Synthèse d'un ester d'hémiacétal	
1.2.	Synthèse de diesters de dihémiacétals	
2. E	tude du comportement thermique des diesters de dihémiacétals	
2.1.	Analyse dynamique	56
2.2.	Analyse isotherme	58
3. E	tude de la réactivité du DBES avec des fonctions époxydes « milieu » de chaîne	61
4. C	ompatibilité des fonctions esters d'hémiacétals avec les fonctions acides et amir	ies 65
4.1.	Compatibilité avec les acides	65
4.2.	Compatibilité avec les amines	67
5. C	onclusions	70
6. Pa	artie expérimentale	71

6.1.	Matériel	71
6.2.	Caractérisations	71
6.3.	Méthodes : Synthèse et Calculs	72
Chapitre I	II	77
Elaboratio	on et caractérisations thermique et électrochimique d'un revêtement l	oio-sourcé
autoréparant		77
1. Sy	rnthèse et caractérisation d'une huile de lin époxydée acrylée	79
1.1.	Synthèse de l'huile époxydée acrylée	80
1.2.	Caractérisation de l'huile époxydée acrylée	81
2. Aş	gents de formulation	83
2.1.	Synthèse d'un promoteur d'adhérence	83
2.2.	Compatibilité du promoteur d'adhérence avec les esters d'hémiacétals	86
3. Fo	ormulation	88
3.1.	Formulation en phase solvant	88
3.2.	Formulation via l'utilisation de diluant réactif	89
4. Ca	aractérisation des propriétés de la matrice et impact de l'agent réparant	91
4.1.	Détermination de la température de transition vitreuse	92
4.2.	Caractérisation des propriétés barrière	93
4.3.	Evolution des propriétés barrière en présence de défauts	98
5. Ré	éparation de la matrice via l'utilisation de l'agent réparant	102
6. Co	onclusions	103
7. Pa	artie expérimentale	105
7.1.	Matériel	105
7.2.	Caractérisation	105
7.3.	Méthodes	106
Chapitre I	V	113
_	et caractérisation d'un réseau covalent adaptable via la réaction d'écl	
·	us d'hámis sátals	112

1. Ca	ractérisation du mécanisme d'échange des fonctions esters d'hémiacétals es
présence d'a	ncides carboxyliques11
2. Syr	nthèse du réseau covalent adaptable et caractérisation de ses propriétés d
structure	11
2.1.	Synthèse du réseau covalent adaptable et des systèmes « références »11
2.2.	Caractérisation de la structure des copolymères
3. Ca	ractérisation des propriétés thermiques12
3.1.	Mesure de la température de transition vitreuse
3.2.	Détermination du taux de dégradation des fonctions esters d'hémiacétals es
fonction	de la température13
4. Et	ude de comportement rhéologique des polymères13
4.1.	Remise en forme des échantillons
4.2.	Mesure du module de relaxation
4.3.	Mesures oscillatoires et équivalence temps/température
4.4.	Essais de fluage
5. Te	sts de solubilité en absence d'acide trifluoroacétique
6. Co	onclusions
7. Pa	rtie expérimentale14
7.1.	Matériel14
7.2.	Caractérisations14
7.3.	Méthodes
Conclusion	ns générales15
Références	s:16
Annexes	18
ANNE	EXE 1:18
ANNE	EXE 2:20
ANNF	EXE 3:

Liste des abréviations

%m: Pourcentage massique

%mol: Pourcentage molaire

ATG: Analyse thermogravimétrique

BEA: 1-Butoxyéthyl acrylate

BEN: 1-Butoxyéthyl nonanoate

CPE: Elément à phase constante

DBEdP: Dibutoxyéthyle dérivé du Pripol 1012

DBEF: 1,4-Dibutoxyéthyl fumarate

DBES: 1,10-Dibutoxyéthyl sébacate

DP : Degré de polymérisation

DSC: Calorimétrie différentielle à balayage

GPC: Chromatographie par perméation de gel

MEB: Microscopie électronique à balayage

Mn: Masse molaire en nombre

NaCl: Chlorure de sodium

PAc: Echantillon polymère « acide »

PDyn: Echantillon polymère « dynamique »

PMEH: Echantillon polymère « mono ester d'hémiacétal »

PRét: Echantillon polymère « réticulé »

Re: Résistance d'électrolyte

REH: Revêtement contenant l'agent réparant

REHT: Revêtement contenant l'agent réparant et traité thermiquement

RF: Revêtement formulé ne contenant pas d'agent réparant

RFT: Revêtement formulé ne contenant pas d'agent réparant et traité thermiquement

RMN: Résonnance magnétique nucléaire

R_{pore}: Résistance des pores

Rt: Résistance de transfert de charge

SIE: Spectroscopie d'impédance électrochimique

Introduction

Les revêtements organiques (revêtements à matrice polymère) sont une des solutions principales pour lutter contre la corrosion des substrats métalliques. Pour être efficace, le revêtement organique doit posséder deux propriétés importantes : adhérer au substrat¹ et présenter des propriétés barrière aux espèces aggressives². Néanmoins, ces revêtements peuvent subir des dégradations mécaniques et ces blessures peuvent parfois altérer leur efficacité protectrice, ce qui mène généralement à une dégradation prématurée de la pièce métallique revêtue.

Afin d'éviter ces dégradations prématurées, il peut être intéressant d'intégrer des propriétés d'auto-cicatrisation aux revêtements de protection pour augmenter leur durabilité. En effet, le décapage, l'application d'un nouveau revêtement ou tout simplement le remplacement des structures métalliques corrodées, génèrent des coûts supplémentaires estimés à 2,5 milliards de milliards de dollars par an d'après NACE international impact study en 2015.³ De plus, l'autoréparation des revêtements présente un avantage environnemental non négligeable lié à la réduction des déchets produits. Elle peut se faire par l'ajout de fonctions chimiques capable de réparer la matrice polymère, afin de permettre au revêtement de retrouver une cohésion filmogène et de récupérer ses propriétés de protection face aux espèces agressives. 4-6 Cette capacité de réparation est apportée au revêtement soit grâce à des fonctions chimiques fixées sur la matrice polymère et qui permettent la réorganisation du réseau sous influx (thermique, UV, exposition à l'eau, etc.), soit grâce à des molécules libres polymérisables. Dans ce dernier cas, les molécules réactives peuvent aisément être intégrées dans un revêtement ayant déjà fait ses preuves en terme de propriétés de protection, mais elles nécessitent d'être protégées pour ne pas être consommées avant l'apparition d'une blessure dans le revêtement. Pour cela, les molécules réactives sont placées dans des réservoirs (sous forme de capsules ou de fibres), constitués d'un corps creux et d'une paroi polymère, avant d'être dispersées dans la matrice. La réparation de la matrice procède par la libération des molécules actives lorsque la formation d'une blessure vient briser les réservoirs.

Bien que la technique de réparation faisant appel au stockage de molécules réactives dans des réservoirs présente l'avantage de pouvoir permettre une réparation autonome, elle présente également des désavantages. Ces solutions montrent parfois une faible longévité (migration à travers les parois des réservoirs^{7–9}), et l'intégration de ces réservoirs, mène généralement à une diminution des propriétés mécaniques et barrière de la matrice dans laquelle elles sont intégrées.¹⁰

De façon générale, la formation de ces réservoirs est si complexe qu'elle n'est que difficilement et rarement utilisée à l'échelle industrielle. ¹⁰

Le but de ce projet de thèse est d'évaluer un système de réparation de matrice polymère basé sur la fonction ester d'hémiacétal comme alternative à la protection des fonctions réactives par l'utilisation de réservoirs. En effet, la fonction ester d'hémiacétal, issue de la réaction d'un acide carboxylique avec un éther vinylique, peut être dissociée par traitement thermique pour libérer, sur demande, une fonction acide carboxylique. Cette fonction acide carboxylique peut ensuite réagir avec diverses fonctions, comme les fonctions époxydes ou amines. Cette fonction ester d'hémiacétal jouerait donc le rôle de protection chimique de la fonction acide pour la rendre disponible sur demande. Les revêtements les plus fréquemment utilisés pour la protection contre la corrosion sont les revêtements polyuréthanes et époxydes. Ces travaux de thèse se sont donc orientés vers la réalisation de revêtements époxydes.

Cette étude est basée sur l'utilisation de diesters de dihémiacétals dans un revêtement polymère préparé à partir d'huile époxydée, choisie pour sa haute fonctionnalité en époxydes, son hydrophobie et son impact environnemental réduit. Cette matrice sera volontairement très peu réticulée pour présenter des propriétés d'écoulement (par phénomène de relaxation des chaines sous influx thermique).

Ces travaux ont été menés au sein des équipes IAM de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier et SURF du Centre Interuniversitaire de Recherche et Ingénierie des Matériaux de Toulouse dans le cadre du projet ANR N°16 CARN 0008-01 financé par l'institut Carnot Chimie Balard Cirimat, ainsi qu'au sein du Danish Polymer Centre de l'université technologique du Danemark dans le cadre du projet de soutien à la mobilité MUSE Explore#2 porté par Montpellier Université d'Excellence.

Le manuscrit se divise en 4 chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique. Dans une première partie, les méthodes d'autoréparation de revêtements protecteurs et les techniques permettant de caractériser leur efficacité sont présentées, notamment en mettant en avant les systèmes intrinsèques et extrinsèques. La seconde partie s'intéresse à la chimie des esters d'hémiacétals : de la synthèse, aux propriétés et différentes utilisations de ces fonctions. Pour finir, un état de l'art sur les revêtements de protection contre la corrosion à base d'huiles époxydées est présenté.

Le second chapitre porte sur la synthèse de différents diesters de dihémiacétals, ainsi que sur la caractérisation de leurs températures de dissociation. Cette étape, permet de déterminer le diester de dihémiacétal qui semble le plus adapté à cette étude et que l'on nommera « agent réparant ». Une fois cet agent réparant choisi, la réactivité de la fonction acide, libérée lors de la dissociation, avec des fonctions époxydes est étudiée à la température de dissociation. De plus, la réactivité de l'agent réparant avec les acides et les amines (durcisseurs standards des fonctions époxydes) est examinée. Ce sont les résultats de cette étude de réactivité qui nous permettent ensuite de définir la méthode de polymérisation du revêtement.

Le troisième chapitre discute de l'élaboration et de la caractérisation d'un revêtement à base d'huile époxydée. La synthèse d'une huile époxydée acrylée et d'agents de formulation qui visent à améliorer l'adhésion et l'aspect de surface de la matrice sont décrits. Les propriétés thermiques et barrière du revêtement obtenu, ainsi que l'impact de l'intégration de l'agent réparant dans le revêtement, sont caractérisées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Par les mêmes techniques, la capacité de l'agent réparant à post-réticuler la matrice sous traitement thermique est démontrée. Pour finir, sa capacité à s'autoréparer sous influx thermique lors de la formation d'une blessure est étudiée.

Le dernier chapitre de ce manuscrit porte sur la conception d'un matériau vitrimère à base de styrène capable de réparation intrinsèque via une réaction d'échange de fonctions esters d'hémiacétals. Le but de ce chapitre est de réaliser une preuve de concept et ne s'intéresse donc pas directement aux revêtements. Il est, dans un premier temps, composé d'une étude cinétique de la réaction d'échange, puis les propriétés thermiques et structurales du matériau sont étudiées par DSC, analyses thermogravimétriques (ATG), résonnance magnétique nucléaire (RMN) et chromatographie par perméation de gel (GPC). Finalement, une étude rhéologique permet de mettre en évidence la capacité de réparation du matériau.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Sommaire:

1.	Revêter	ments autoréparants	7
	1.1. Mé	éthodes de caractérisation	8
	1.1.1.	Observations visuelles de la fermeture d'une blessure	8
	1.1.2.	Observations de la récupération des propriétés barrière	9
	1.2. Sys	stèmes extrinsèques	11
	1.2.1.	Encapsulation d'agent réparant	12
	1.2.2.	Fibres creuses	14
	1.2.3.	Intégration d'un thermoplastique	16
	1.2.4.	Conclusions	18
	1.3. Sys	stèmes intrinsèques	19
	1.3.1.	Phénomènes physiques	19
	1.3.1.	1. Effet mémoire de forme	19
	1.3.1.	2. Liaisons physiques réversibles	21
	1.3.2.	Phénomènes chimiques	22
	1.3.2.	Réseaux covalents adaptables dissociatifs	22
	1.3.2.	2. Réseaux covalents adaptables associatifs (vitrimères)	24
	1.3.3.	Conclusions	28
	1.4. Co	onclusions sur les revêtements réparants	29
2.	Etat de	l'art sur la fonction ester d'hémiacétal	30
	2.1. Mé	éthodes de synthèse	30
	211	Ester d'hémiacétal linéaire	30

2.	.1.2.	Ester d'hémiacétal cyclique	31
2.	.1.3.	Conclusions	32
2.2.	Réa	ctivité de la fonction	32
2.	.2.1.	Réactivité chimique	32
2.	.2.2.	Réactivité en température	33
2.	.2.3.	Conclusions	36
2.3.	App	olications	37
2.	.3.1.	Protection de fonction acide	37
2.	.3.2.	Amorçage de polymérisation	40
2.4.	Con	iclusions sur les esters d'hémiacétals	41
3. I	Les huile	es époxydées pour la protection contre la corrosion	42
3.1.	Rev	êtements obtenus à partir d'huile époxydée	43
3.2.	Rev	êtements obtenus à partir d'huiles époxydées acrylées ou méthacrylées	43
3.3.	Con	iclusions	46
4. (Conclusi	ons générales	46

Ce chapitre sera divisé en trois parties. La première détaillera les méthodes d'autoréparation existantes ayant été intégrées dans des matrices de protection contre la corrosion déjà performantes ou appliquées en tant que telles, ainsi que la manière dont elles ont été caractérisées. La seconde partie présentera les méthodes de synthèse, la réactivité et les applications des fonctions esters d'hémiacétals. La troisième partie détaillera les matrices fabriquées à partir d'huile époxydée, hautement fonctionnelles, pour la protection contre la corrosion.

1. Revêtements autoréparants

Un revêtement autoréparant est un revêtement qui possède la capacité de se refermer après l'apparition d'une blessure. Il existe de nombreux travaux sur ce sujet, tous domaines confondus. Ces travaux peuvent êtres classifiés de différentes façons, dont leur domaine d'application. Ici nous nous intéresserons particulièrement aux travaux portant sur l'autoréparation de revêtements de protection contre la corrosion.

Outre le domaine d'application, il est possible de classifier ces systèmes de différentes façons : comme par exemple l'utilisation ou non d'un stimulus (température, pression, pH, présence d'oxygène...) pour activer la fonction d'autoréparation, la capacité ou non de subir plusieurs cycles blessure/réparation au même endroit, ou encore le fait que le processus de réparation soit autonome (s'effectue sous les conditions d'usage) ou nécessite un stimulus apporté par une action humaine (chauffage). Cependant, la classification prédominante que l'on retrouve dans les revues scientifiques sépare les techniques d'autoréparation selon l'origine de la réparation : 1) intrinsèque à la matrice (fonction réparante due à une structure chimique particulière de la matrice), ou 2) extrinsèque à la matrice (intégration dans la matrice de molécules réparatrices). ⁴⁻⁶ Dans cette partie, nous commencerons par détailler les méthodes les plus utilisées, permettant d'observer la réparation d'un revêtement de protection. Nous respecterons ensuite le découpage extrinsèque/intrinsèque en nous intéressant aux techniques d'autoréparation extrinsèque pouvant être intégrées dans un système déjà performant et en indiquant leur mode de fonctionnement. Pour avoir une vision globale des méthodes de réparation, nous évoquerons également ensuite les techniques d'autoréparation intrinsèques qui ne nécessitent pas, quant à elles, l'ajout d'agent réparant.

1.1. Méthodes de caractérisation

1.1.1. Observations visuelles de la fermeture d'une blessure

Afin de s'assurer qu'une blessure réalisée intentionnellement sur un revêtement est bien comblée, la microscopie optique¹¹ ou la microscopie électronique à balayage (MEB)^{11,12} sont généralement utilisées. Ces techniques permettent notamment d'obtenir la taille (longueur et largeur) de la blessure ainsi que sa forme et son aspect de surface. Elles permettent aussi d'indiquer, après le processus de réparation, si le revêtement est bien refermé et peuvent, à nouveau, donner des informations sur la taille de la blessure en cas de réparation incomplète. *Luo et Matther*¹¹, ont montré par MEB que l'intégration de fibres thermoplastiques dans une matrice époxyde permet de fermer complètement une rayure de 50 µm réalisée avec une lame de rasoir. Ils montrent également que la même taille de rayure, effectuée cette fois avec une pointe conique plutôt qu'une lame, est moins bien réparée, due à une perte de matière lors de la formation de l'entaille (Figure 1).

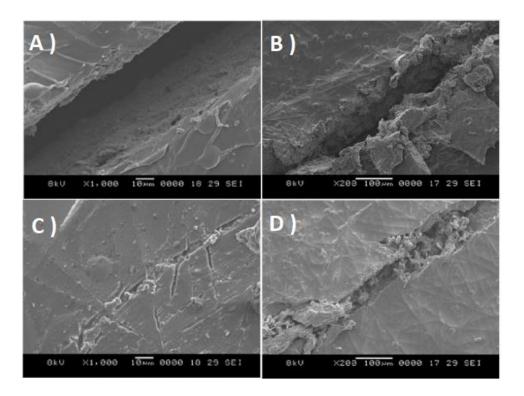


Figure 1: Images MEB présentant A) un revêtement entaillé par un scalpel B) un revêtement entaillé par un cône C) un revêtement entaillé par un scalpel après le processus de réparation et D) un revêtement entaillé par un cone après le processus de réparation, d'après les travaux de Luo et Matther.¹¹

Il est également possible de mélanger avec l'agent réparant (isolé dans des capsules ou des fibres) un agent fluorescent. ¹³ Ce dernier a pour but de migrer en même temps que l'agent réparant et sa présence dans la blessure est ensuite mise en évidence par microscopie à fluorescence. Cela

est également possible avec l'utilisation de pigment comme l'ont montré l'étude de *Behzadnasah et al.*¹⁴ qui ont mélangé des pigments (dioxyde de titane) avec l'agent réparant dans des microcapsules. Après blessure, l'agent réparant s'écoule dans cette dernière, entraînant les pigments avec lui. Cela se traduit par l'apparition d'une coloration au sein de la rayure, ce qui indique que l'agent réparant s'y est bien écoulé (Figure 2).

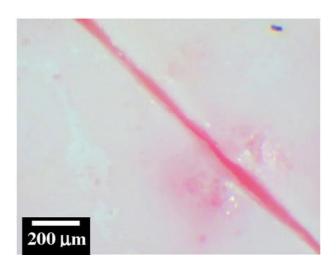


Figure 2: Photo tirée des travaux de Behzadnasab et al.¹⁴ et représentant une fissure colorée par l'accumulation d'agent réparant, chargé en dioxyde de titane.

Les techniques précédemment citées présentent l'inconvénient de ne pas donner d'information sur la profondeur qui permettrait une réelle évaluation du volume de blessure réparée. Cependant, le but de ces observations est rarement d'être quantitatif, mais cherche plutôt à démontrer que le fond de la fissure est rempli de matière, puis d'accompagner ces observations d'analyses permettant d'évaluer la récupération des propriétés barrière tels que nous les verrons dans la partie suivante.

1.1.2. Observations de la récupération des propriétés barrière

Dans le domaine de la protection contre la corrosion, il est important de s'assurer que les propriétés barrière du revêtement ont été restaurées à la fin de l'étape de réparation. Les techniques les plus répandues pour cela sont les techniques de corrosion accélérée (tests normalisés très utilisés dans l'industrie). Ces tests consistent à effectuer une blessure (généralement sous forme de croix) dans un revêtement sur substrat métallique, puis de l'exposer à un milieu hautement corrosif (brouillard salin ou immersion dans l'eau salée, par exemple) et d'observer les phénomènes de corrosion après quelques jours d'exposition. Pour un système autoréparant, la présence de corrosion est déterminée visuellement et comparée à celle d'un revêtement non entaillé ou d'un revêtement entaillé ne présentant pas de propriétés de réparation. Les timportant de s'assurer que les propriétés de réparation.

qualitatives et ne permettent pas de quantifier l'efficacité de la récupération des propriétés barrière (Figure 3).

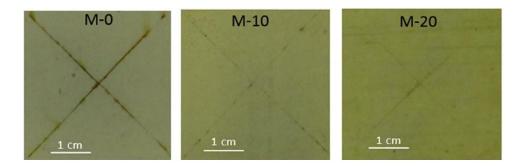


Figure 3 : Photos tirées des travaux de Ebrahiminiya et al. ¹⁵ et représentant un test de corrosion accélérée ou le comportant de l'échantillon M-0 servant de référence est comparé à celui des échantillons possédant des propriétés de réparation M-10 et M-20.

Des techniques électrochimiques, plus quantitatives, sont souvent utilisées afin de caractériser la restauration des propriétés barrière d'un revêtement après l'application d'une blessure. Parmi ces techniques, on retrouve le test de polarisation potentiodynamique qui consiste à mesurer la densité de courant traversant le revêtement en fonction du potentiel appliqué. De manière similaire, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) mesure, en fonction de la fréquence, la résistance d'un revêtement exposé à un milieu corrosif (Figure 4). En mesurant la résistance d'un revêtement après réparation, et en la comparant à celle d'un revêtement intact, elle permet de déterminer l'efficacité de la réparation. La résistance d'un revêtement intact, sur un système époxyde contenant des capsules de polyurée-formaldéhyde chargées en huile de lin insaturée, que les deux techniques de caractérisation électrochimiques étaient équivalentes dans la quantification de la qualité de la réparation.

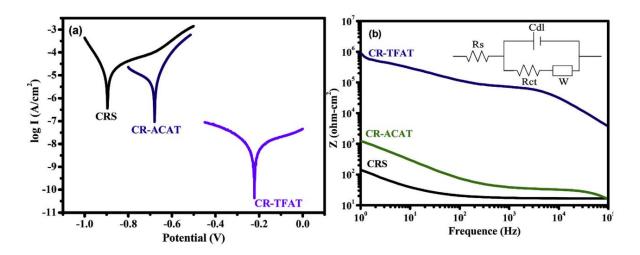


Figure 4: Présentation par Chuo et Liu,¹⁷ de résultats obtenus a) par polarisation potentiodynamique et b) par SIE pour un acier laminé à froid (CRS), un revêtement entaillé ne

possédant pas de propriétés de réparation (CR-ACAT) et un revêtement entaillé possédant des propriétés de réparation (CR-TFAT).

Les techniques électrochimiques citées précédemment, donnent une réponse globale du système sur l'ensemble de la zone étudiée. Afin d'obtenir une mesure plus précise, certaines études utilisent la technique de balayage par une électrode vibrante (SVET) afin d'observer point par point la densité de courant traversant le métal revêtu, ce qui permet de cartographier en deux dimensions la densité de courant à chaque point de la surface. *Garcià et al.*¹⁹ utilisent cette technique pour déterminer l'efficacité d'un silyl ester réactif en présence d'eau pour la réparation d'une matrice époxyde (Figure 5).

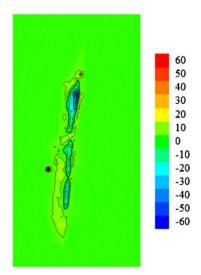


Figure 5 : Cartographie de la densité de courant traversant le revêtement obtenue par Garcià et al. 19 via la technique de balayage par électrode vibrante sur une surface de 2x4 mm.

1.2. Systèmes extrinsèques

Les techniques d'autoréparation extrinsèques, consistent à disperser dans la matrice un agent réparant ayant la capacité de migrer vers une blessure afin de la combler avec du matériau polymère et de récupérer ainsi les propriétés barrière du revêtement. L'agent réparant consiste le plus souvent en un monomère protégé par une membrane polymérique (capsule ou fibre creuse). Il peut également consister en un matériau thermoplastique (pouvant être fondu à des températures supérieures à la température d'usage) dispersé dans la matrice.

1.2.1. Encapsulation d'agent réparant

L'encapsulation d'un agent réparant est une technique qui consiste à isoler l'agent réparant dans une capsule (sphère creuse de polymère réticulée) qui sera intégrée dans une matrice polymère. Cette technique a été développée en 2001 par White et al.²⁰ et consistait à l'origine en l'incorporation de dicyclopentadiène dans des capsules d'urée-formaldéhyde par émulsion puis en leur dispersion dans une matrice époxy-amine. Lors de la formation d'une blessure dans la matrice, la capsule se brise ce qui permet à son contenu de se déverser dans la blessure et le dicyclopentadiène entre en contact avec un catalyseur (également préalablement dispersé dans la matrice) permettant l'homopolymérisation du dicyclopentadiène par ouverture de cycle pour reformer une matrice polymère. La technique a depuis connu de nombreuses variations dans la nature des monomères utilisés^{5,21} et dans l'amorçage de la polymérisation de ces derniers. Grâce à cette variation, il existe désormais des systèmes ne nécessitant pas la présence de catalyseur, mais un apport d'eau (humidité)²² ou une exposition aux UV²³ pour amorcer la polymérisation. Il est également possible d'amorcer la réticulation par la rencontre de deux monomères différents encapsulés et dispersés séparément dans la matrice. 8,24 Dans la majeure partie des cas, la membrane des capsules est formée à partir d'urée-formaldéhyde. Cependant, elle peut également être formée de divers autres matériaux comme notamment de polymères formo-phénoliques, ²⁵ époxy-amine ²⁶ ou encore d'éthyl cellulose¹⁶ et la taille des capsules peut varier de quelques micromètres de diamètre (microcapsules) à quelques nanomètres (nano-capsules). Cette technique ne permet localement qu'une unique réparation. Les capsules présentes dans la zone à réparer y ayant déjà déversé leur contenu une fois, elles ne pourront pas le faire une seconde fois. Les matrices dans lesquelles elles sont dispersées sont, le plus souvent, des matrices époxydées.²⁷

Dans le cadre de la protection contre la corrosion, on retrouve peu d'études présentant des systèmes utilisant deux capsules²⁸ (contenant deux monomères différents ou un monomère et un catalyseur) ou utilisant une résine encapsulée et un catalyseur dispersé dans la matrice²⁹ comme le faisaient *White et al.* pour amener la réparation lorsqu'ils développèrent la technique sur des matériaux massiques. La grande majorité des études met en avant l'utilisation d'agents réparants capables de réticuler en présence d'eau ou d'oxygène. Parmi ces agents réparants, on trouve les diisocyanates^{22,30} (Schéma 1) ou les alkoxysilanes³¹ capables de polymériser en présence d'eau ainsi que les huiles dites « sèches »³² (huiles portant des insaturations) capables de polymériser par réaction avec l'oxygène (Schéma 2).

Schéma 1: Réaction induite par l'eau entre deux fonctions isocyanates.

Schéma 2 : Amorçage possible de la polymérisation radicalaire d'une chaine grasse insaturée par l'oxygène.³³

De manière générale, les études intégrant des capsules dans un revêtement de protection contre la corrosion utilisent des matrices polyuréthane ou époxy-amine qui sont aujourd'hui reconnues comme des systèmes efficaces pour la protection des métaux. Dans ces études, l'épaisseur des revêtements varie de 20 à 600 µm^{18,34} et la caractérisation des propriétés de cicatrisation se fait via la formation d'une blessure manuelle à l'aide de lames de scalpel ou de rasoir. La taille et la morphologie des blessures sont rarement renseignées, mais dans la majorité des cas, la blessure étudiée traverse toute l'épaisseur du revêtement et atteint le substrat. Les largeurs de blessures renseignées sont généralement comprises entre 20 et 100 µm. 35-38 Bien que certaines études, comme celle de Zhang et al.36, par exemple, observent l'efficacité de la réparation par comparaison de la protection barrière de leurs revêtements avant et après blessure par SIE (Figure 6), dans ce contexte de protection contre la corrosion, les études portent généralement plus sur l'aspect qualitatif de la cicatrisation (récupération de propriétés barrière ou non) que sur l'aspect quantitatif (volume réparé ou qualité de la récupération des propriétés). A notre connaissance, il n'existe pas d'étude concernant l'impact de la largeur des entailles sur la qualité de la réparation. Il est donc impossible de dire si une blessure de 100 µm sera réparée aussi efficacement qu'une blessure de 20 µm et inversement. Il est cependant observé de manière générale que plus la quantité de capsules incorporées dans le revêtement est élevée, plus la réparation sera efficace. Néanmoins, l'incorporation des capsules mène à une diminution du module élastique et de la contrainte à la rupture du revêtement.¹⁴ Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la capacité de réparation et les propriétés mécaniques du revêtement.

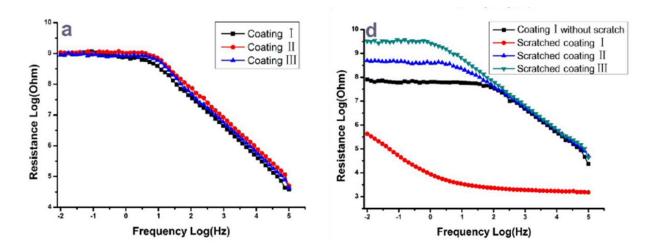


Figure 6: Diagrammes d'impédance tirés des travaux de Zhang et al.³⁶ qui présentent les propriétés d'impédance de revêtements époxy-amine chargés en capsules contenant des monomères époxydes a) avant blessure et d) après blessure et 25 jours d'immersion dans une solution de NaCl 12 % (le revêtement I ne possédant pas de propriétés réparantes).

Bien que ce manuscrit ne traite pas des inhibiteurs de corrosion, il est intéressant de noter que quelques études portent sur l'intégration à la fois d'inhibiteurs de corrosion et d'agents réparants dans une même capsule.^{39,40} Il existe également quelques études récentes qui détaillent l'encapsulation d'un agent réparant isolé cette fois non pas dans une capsule de type organique mais plutôt de type inorganique (silice⁴¹ ou halloysite⁴²) puis à les disperser dans la matrice.

1.2.2. Fibres creuses

La technique d'autoréparation par l'utilisation de fibres consiste à charger un agent réparant dans une fibre creuse que l'on recouvre d'une matrice polymère. L'agent réparant, ainsi isolé de la matrice, peut s'écouler dans la blessure pour y polymériser (généralement par rencontre avec un autre monomère) lorsque cette blessure mène à la fracture de la fibre. Cette technique, considérée comme biomimétique, ⁴³ se divise en trois grandes variantes. ⁴⁴ Elle diffère de la technique d'encapsulation par la plus grande quantité d'agent réparant qu'elle intègre, ²⁷ ce qui offre la possibilité d'effectuer plusieurs cycles de réparation au même endroit. La première variante, appelée « hollow fibers system », consiste à remplir d'agent réparant des fibres creuses, de taille et forme prédéterminées, avant de les intégrer dans une matrice polymère. ⁴⁵ La seconde variante, appelée « vascular system », consiste à imprimer un réseau tridimensionnel de fibres par impression 3D et de le remplir d'agent réparant. Cette variante est peu adaptée aux systèmes de protection contre la corrosion à cause de la difficulté de mise en œuvre du réseau imprimé sur un métal. ⁴⁶ La troisième et dernière variante, appelée « core-shell fibers system », consiste en l'élaboration par électrofilage de fibres polymères de longueur indéterminée, contenant l'agent réparant. ⁴⁷ Ces fibres sont le plus souvent enroulées autour de la pièce ou entremêlées sur la surface de sorte à produire un réseau

enchevêtré (Figure 7). Cette variante est la seule ayant été intégrée dans des études de protection contre la corrosion.

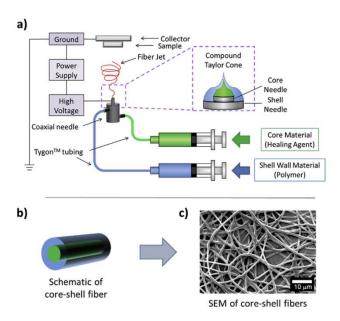


Figure 7: Fabrication d'un réseau enchevêtré de fibres par électrofilage d'après Doan et al.48

Cette technique se décline, comme pour les microcapsules, en système à fibres uniques⁴⁹ (avec catalyseur ou influx externe) et systèmes à deux types de fibres, l'un contenant la résine et l'autre le durcisseur.⁵⁰ Le diamètre des fibres peut varier de quelques nanomètres à plusieurs centaines de microns mais il est important de noter que, malgré les nombreuses études sur ce sujet, aucun système comportant des fibres de plusieurs microns n'a été utilisé pour la protection contre la corrosion.²⁷ Nous ne nous intéresserons donc ici qu'à des systèmes incorporant des fibres de diamètres nanométriques, obtenues par électrofilage.

Toutes les études incorporant ce type de fibres pour la production de revêtement autoréparant protecteur contre la corrosion utilisent des siloxanes en tant qu'agent réparant. Ces derniers peuvent réagir entre eux en présence⁴⁸ ou absence⁵¹ de catalyseur pour former du polydiméthylsiloxane (PDMS) permettant la récupération des propriétés barrière. Il est aussi possible que l'un des monomères (résine ou durcisseur) soit dispersé sous forme de gouttelettes dans la matrice tandis que le second est contenu dans une fibre⁵². Cela permet de remédier au besoin d'une quantité bien supérieure en monomère (dispersée dans la matrice) que de durcisseur (stocké dans les fibres). Les parois des fibres contenant l'agent réparant peuvent être composées de alcool polyvinylique,⁴⁸ de polyacrylonitrile⁵³ ou de polyvinylpyrrolidone.¹³ Il est admis de manière générale que l'utilisation de nanofibres permet la réparant contenue dans les fibres ainsi que la possibilité pour ce dernier de migrer par capillarité dans la nanofibre. Néanmoins, aucune étude

sur les systèmes de protection contre la corrosion incorporant des nanofibres contenant un agent réparant, ne donne d'indications sur la taille des blessures réparées. L'épaisseur des revêtements utilisés est par contre indiquée aux environs de 20 à 30 µm ce qui correspond aux revêtements contenant des capsules les moins épais. Cette technique est aussi présentée comme plus simple à mettre en place que l'encapsulation car elle ne nécessite pas d'étape de stabilisation de l'émulsion, ¹³ mais nécessite l'utilisation d'une électrofileuse et l'application du réseau de fibre sur la pièce avant l'application de la peinture.

1.2.3. Intégration d'un thermoplastique

Cette technique consiste à intégrer un thermoplastique dans une matrice thermodurcissable. Pour ce faire, il est possible de fabriquer des fibres thermoplastiques par électrofilage, de les déposer directement sur le métal puis de les recouvrir d'une matrice époxydée thermodurcissable par « spincoating ». Après réticulation du revêtement, un réseau de fibres thermoplastique est ainsi obtenu au sein de la matrice. Un autre moyen d'intégrer un thermoplastique est de mélanger un polymère de courtes chaines avec la matrice non-réticulée (sous forme de mélange de monomères), d'étaler le mélange puis de la faire réticuler. Dans ce dernier cas, si le thermoplastique choisi ne présente pas une bonne affinité pour la matrice réticulée, il est possible d'observer un phénomène de séparation de phase induite par la polymérisation. 55

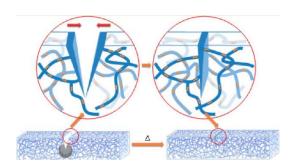


Figure 8 : Figure tirée des travaux de Luo et al.¹¹, représentant la réparation d'un revêtement contenant des fibres thermoplastiques électrofilées et présentant des propriétés mémoire de forme.

Le but ici est de réparer la matrice en faisant passer le thermoplastique solide à l'état fondu par un traitement thermique, ce qui lui permet de s'écouler dans les blessures à haute température et de les combler en reprenant une forme solide lorsque la température diminue à nouveau. Une étude de *Birjandi Nejad et al.*⁵⁶ a montré pour un système époxy-amine à « mémoire de forme » contenant 9 %m de polycaprolactone (structure en Figure 9) en tant que thermoplastique, que la fabrication de fibres thermoplastiques par électrofilage ou par séparation de phase induite n'a pas d'influence sur l'efficacité de la réparation. Bien qu'elle n'indique pas la taille des blessures réparées, elle indique

cependant que ce système est capable de réaliser jusqu'à 5 cycles blessure/réparation au même endroit. De leur côté, *Luo et al.*¹¹ ont démontré qu'un revêtement époxy-amine à « mémoire de forme » de 200 µm d'épaisseur, et contenant 12 %m de fibres de polycaprolactone électrofilées, est capable de refermer une blessure de 50 µm à l'aide d'une simple chauffe de 10 minutes à 80 °C (Figure 8).

Figure 9 : Structure de la polycaprolactone.

Yuan et al.55 ont également montré la réparation d'un revêtement époxy-amine à « mémoire de forme » contenant des chaines de polycaprolactones reliées entre elles par des fonctions uréthanes pour atteindre des tailles de chaines allant de 3000 g/mol à 19000 g/mol. Sur des blessures de 50 um de large sur un revêtement témoin (sans thermoplastique), ils démontrent un écoulement de la matrice sous influx thermique, dû à l'effet mémoire de forme, permettant de réduire de 30 µm la largeur de la blessure. Ils montrent ensuite la fermeture de blessures de 20 µm de large par microscopie, puis observent par électrochimie une récupération de la résistance du revêtement. Cependant, les entailles réalisées sur les formulations contenant les thermoplastiques étant d'une largeur (20 µm) inférieure à la capacité d'écoulement de la matrice (30 µm), il nous semble donc impossible de déterminer si la récupération de la résistance découle de la présence du thermoplastique ou simplement de la capacité d'écoulement de la matrice. Ce point semble aussi avoir été négligé dans l'étude de Luo et al. 11, mais celle de Birjandi Nejad et al. 56 indique, suite à une caractérisation des échantillons par voltampérométrie à balayage linéaire, que la matrice qui ne contient pas de thermoplastique récupère, après écoulement de la matière dans la blessure, une haute résistance au passage du courant. Cela suggère que l'effet mémoire de forme se suffit à luimême. Cependant, cette étude indique également que les échantillons contenant un thermoplastique montrent, après écoulement de la matière dans la blessure, une meilleure résistance que l'échantillon sans thermoplastique, ce qui laisse à penser qu'il y a une meilleure fermeture de la fracture en présence de thermoplastique. Néanmoins, cette étude ne semble pas comparer la résistance initiale des deux échantillons (avant blessure) avec celle des échantillons réparés. Dans une autre étude, Wang et al.⁵⁷ réalisent des revêtements de 50 µm à partir de matrice époxy-amine à « mémoire de forme » contenant environ 15 %m de microparticules d'huile de carnauba en dispersion. Des entailles de 40 µm de large sont ensuite réalisées via l'utilisation d'une lame de rasoir et la réparation est observée par microscopie électronique à balayage et analyses électrochimiques. Le système témoin (sans particules de cire), présentant une capacité à s'écouler de 35 µm, ne montre pas de fermeture de l'entaille ou de récupération des propriétés barrière, mais le système contenant de la cire montre un écoulement de la cire dans l'entaille résiduelle et une récupération totale des propriétés barrière observée par microscopie électrochimique à balayage (Figure 10) qui, comme la SVET, permet la cartographie de la densité de courant traversant la surface de l'échantillon.

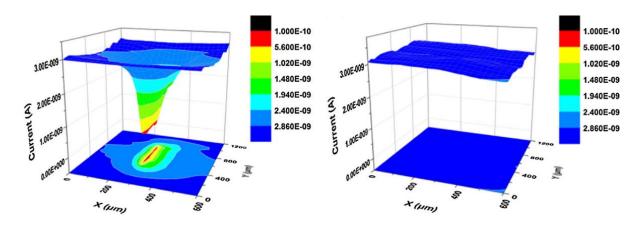


Figure 10 : Mesures de microscopie électrochimique à balayage réalisées par Wang et al.⁵⁷ sur le système contrôle après écoulement (à gauche) et le système contenant de la cire après écoulement (à droite).

1.2.4. Conclusions

Il existe trois grandes méthodes de réparation extrinsèque d'un revêtement de protection contre la corrosion. Le stockage d'un agent réparant dans des capsules polymères ou dans des nanofibres recouvertes par le revêtement sont des techniques dites « autonomes », car l'agent réparant s'écoule dans la blessure dès son apparition et est généralement capable de réagir sans intervention humaine (réaction avec un durcisseur, l'oxygène, l'humidité de l'air...). La technique utilisant des fibres thermoplastiques semi-cristallines est, quant à elle, dite « non autonome » car elle nécessite un apport de chaleur afin que les fibres fondent et s'écoulent dans la blessure. Parmi ces techniques, l'encapsulation d'agent réparant est de loin la plus documentée.

La plupart des publications sur ce sujet donnent peu d'informations sur la taille des blessures réparées. Néanmoins, les publications qui en font état indiquent qu'il est possible de réparer des blessures de quelques dizaines de microns à une centaine de microns de large. De manière générale, plus la quantité d'agent réparant intégrée sera grande et plus la taille des entailles pouvant être réparée sera grande. Mais cela se fera au détriment des propriétés mécaniques de la matrice qui décroissent avec l'augmentation de la quantité d'agent réparant.

1.3. Systèmes intrinsèques

Les systèmes d'autoréparation intrinsèques s'opposent aux systèmes extrinsèques par le fait qu'ils ne nécessitent pas l'ajout d'un agent réparant dans la matrice. En effet, pour les systèmes intrinsèques la matrice est elle-même conçue de façon à pouvoir s'écouler afin de refermer des blessures tout en conservant un réseau réticulé à la fin de l'étape de réparation. Ces systèmes sont régis par des phénomènes physiques et/ou chimiques qui découlent de la présence, dans leurs structures, de liaisons physiques, de deux phases possédant d'importantes différences de Tg, de liaisons covalentes réversibles ou de liaisons covalentes échangeables. Le principal avantage de ces approches par rapport à la réparation extrinsèque est qu'en théorie, l'échantillon devrait être capable de subir une infinité de cycles blessure/réparation.

1.3.1. Phénomènes physiques

1.3.1.1. Effet mémoire de forme

L'effet mémoire de forme, que nous avons rapidement évoqué dans la partie précédente, est défini par *Lutz et al.*⁵⁸ comme la capacité d'un matériau à récupérer d'une déformation sous influx thermique sans mettre en jeu la moindre réaction chimique. Ce phénomène est rendu possible par l'élaboration d'un système complexe comportant plusieurs températures de transition vitreuse et de fusion, ce qui permet, à une température fixée, d'apporter de la mobilité à certaines parties du matériau tandis que d'autres conservent leur état rigide.⁵⁸

Jorcin et al.⁵⁹ ont réalisé un tel système en utilisant un copolymère de polycaprolactone et de polyuréthane linéaire comportant différentes fractions massiques de polyuréthane (12, 30 et 40 %m, Figure 11). Ce polymère dissous dans un solvant (5 %m dans du DMSO) dans lequel est ensuite rajouté 0.5 %m d'inhibiteur de corrosion (nitrate de cérium III) est étalé sur aluminium avec une épaisseur de 10 μm avant de réticuler par l'effet de liaisons physiques (hydrogène et dipôle-dipôle) lors de l'évaporation du solvant. Le revêtement obtenu est ensuite entaillé par une lame de cutter et est chauffé à 80 °C pendant 24h pour initier la réparation. Cette chauffe permet d'apporter de la mobilité au système en faisant passer les fragments de polycaprolactone à l'état fondu tout en conservant les fragments de polyuréthane sous forme cristalline (Tf = 173 °C). Suite à l'analyse des revêtements avant entaillage, après entaillage et après chauffe à 80 °C par spectroscopie d'impédance électrochimique « Odd Random Phase Multisine », ils en viennent à la conclusion que seule la formulation contenant 12 %m de polyuréthane présente suffisamment de mobilité pour combler l'entaille et récupérer les propriétés barrière initiales. Une étude très similaire a été réalisée

par *Gonzales-Garcia et al.*⁶⁰ démontrant, par MEB, la réparation de la même matrice polymère, mais avec une phase polyuréthane ne représentant pas plus que 8 %m du polymère, à se refermer.

$$\begin{array}{c|c} O & O & O \\ \hline \\ & & \\$$

R₁ = groupe cyclohexaneméthylène R₂ = groupe tetraméthylène

Figure 11 : Structure du copolymère de polycaprolactone et polyuréthane utilisés par Jorcin et al. 59

Lutz et al.⁵⁸ ont développé un système similaire à partir de copolymère polycaprolactone/polyuréthane mais dont les chaines sont, cette fois ; terminées par une fonction acrylate servant à réticuler la matrice par UV. En parallèle, ils produisent le même polymère intégrant un dimère d'alcool gras (Pripol 2033, Figure 12) dans sa structure, afin d'observer l'influence de l'ajout d'un espaceur flexible entre les nœuds de réticulation physiques sur les propriétés de réparation. Les prépolymères sont ensuite mélangés à de l'acrylate d'isobornyle servant de diluant réactif et contenant un amorceur UV. Puis le mélange est appliqué sur acier galvanisé et polymérisé de façon covalente par UV. Les analyses thermomécaniques des matériaux massifs indiquent que la température de fusion de la partie polycaprolactone est diminuée (<50 °C) par la présence de l'espaceur et les observations de microscopie sur des entailles de 50 μm sur les revêtements montrent une fermeture partielle des entailles à 60 °C et une fermeture totale des entailles en cas de chauffe au-dessus de la Tg des segments acrylés (>90 °C). Les analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique montrent cependant qu'une fermeture partielle de l'entaille via une chauffe à 60 °C est suffisante pour observer une récupération quasi complète des propriétés barrière du revêtement.

Figure 12 : Structures des monomères Pripol 2033 et acrylate d'isobornyle utilisés par Lutz et al. 58

1.3.1.2. Liaisons physiques réversibles

Plusieurs études ont porté sur l'utilisation de liaisons physiques (dites faibles) pour l'autoréparation de revêtements protecteurs. Fan et al.⁶¹ ont étudié un système composé d'une alternance de couches de thermoplastiques de polyacide acrylique et de polyéthylènimine dont la cohésion est apportée par la présence de liaisons hydrogène et dont ils ont démontré l'efficacité de réparation en présence d'eau. Néanmoins, si l'on s'attarde sur les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus dans cette étude (après application de la matrice sur du magnésium), on remarque que bien que le revêtement démontre une protection effective pendant deux heures, après 4h d'analyse, le revêtement ne montre plus d'effet protecteur.

Syed et al.⁶² ont réalisé un revêtement multicouche en vue de protéger un substrat contre la corrosion. Cette étude se différencie de la précédente par le fait que les différentes couches sont constituées de polyélectrolytes et sont appliquées sur acier inoxydable. Par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), ils démontrent que plus le nombre de couches réalisées est élevée et plus la résistance du revêtement sera grande. L'efficacité de réparation du revêtement est ensuite analysée par SIE en entaillant le revêtement et l'exposant directement à la solution de NaCl. Cette analyse démontre une augmentation de l'impédance dans le temps dû à la fermeture de la blessure (l'eau permettant de dissocier les liaisons ioniques et d'apporter de la mobilité au système). Il faut noter que la durée des essais est de 5h seulement. Néanmoins, la revue de Abu-Thabit et al.⁶³ indique un grand nombre de publications présentant l'autoréparation de revêtements de protection constitués de multicouches de polyélectrolytes et ne semble pas soulever la stabilité dans le temps comme une problématique, ce qui laisse à penser que la réparation est probablement stable.

Tout comme Fan et al.⁶¹, Xu et al.⁶⁴ ont travaillé sur un système basé sur la réversibilité des liaisons hydrogène. Néanmoins, dans cette étude, ils partent de prépolymères linéaires urée/uréthane à Tg très basse (-43 °C), et terminés par des fonctions isocyanates, auxquels ils ajoutent 1 %m de feuilles de nitrure de carbone. Ces charges, permettent la réticulation du système, non seulement par la formation de liaisons hydrogène entre les charges et les fonctions urées et uréthanes portées par les chaines polymères, mais également par la formation de liaisons covalentes entre les fonctions isocyanates portées en bout de chaine par les polymères et les charges (la réaction n'est cependant pas explicite ici). La capacité d'autoréparation (à température ambiante) de la matrice a majoritairement été caractérisée par étude mécanique, mais des revêtements de 125 µm d'épaisseur ont également été déposés sur aluminium et les propriétés barrière de ces revêtements mesurées par SIE. Il en ressort que, contrairement au système témoin ne comportant pas de charges et réticulé uniquement de manière physique, le système comportant des charges

maintient ses propriétés barrière même après 20 jours d'exposition à une solution de NaCl. L'ajout de ces charges permet donc de diminuer suffisamment l'affinité du système avec l'eau afin qu'il conserve sa cohésion et ses propriétés barrière tout en permettant la réparation.

1.3.2. Phénomènes chimiques

1.3.2.1. Réseaux covalents adaptables dissociatifs

Les réseaux covalents adaptables réversibles, ou dissociatifs, sont des réseaux chimiquement réticulés dont les nœuds de réticulation peuvent être temporairement supprimés par l'effet d'un stimulus extérieur. Cela implique l'utilisation de liaisons covalentes réversibles comme celles issues d'addition nucléophile entre isocyanate et imidazole, ⁶⁵ les cyclo-additions, ⁶⁶ les disulfides ⁶⁶ et bien d'autres réactions. ⁶⁵ Les stimuli utilisés consiste la plupart du temps en une exposition en température ou à des rayonnements (UV ou IR, par exemple). ^{65,66}

Le mécanisme de réparation de ces réseaux étant relativement simple à mettre en place d'un point de vue chimique et ne nécessitant qu'un influx thermique ou UV pour se dérouler, de nombreuses études ont porté sur l'application de tels réseaux sous forme de revêtements, comme le met en évidence la revue de Vauthier et al.⁶⁷ qui se concentre sur les revêtements basés sur la réaction de Diels-Alder. Dans le cadre de la protection contre la corrosion, nous pouvons citer quelques exemples de travaux récents tels que ceux de Chuo et Liu¹⁷ qui ont réalisés des revêtements de protection incorporant des fonctions Diels-Alder permettant une réticulation réversible (Schéma 3). Pour cela, des monomères porteurs de 3 et 4 fonctions furanes et un monomère porteur de 3 fonctions maléimides ont été mélangés puis appliqués sur de l'acier laminé à froid avec une épaisseur de 50 µm avant de provoquer thermiquement la réticulation du mélange. La résistance à la corrosion d'échantillons non endommagés est obtenue par polarisation potentiodynamique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Les échantillons subissent ensuite deux cycles pendant lesquels ils sont entaillés (sur 5 à 10 µm de large) à l'aide d'une lame de couteau et chauffés à 140 °C pendant 1 h, pour favoriser la dissociation des nœuds de réticulation, puis à 80 °C pendant 24 h pour les réassocier. L'efficacité de la réparation est observée par microscopie et mesurée par mesure de polarisation potentiodynamique après chaque étape d'entaillage et à la fin du processus de chauffe. Les résultats montrent que sur ces revêtements, même après deux cycles entaillage/réparation, les propriétés de protection contre la corrosion sont conservées.

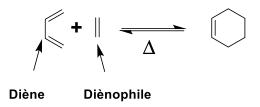


Schéma 3 : Réaction de Diels-Alder (de gauche à droite) et de retro-Diels-Alder (de droite à gauche).

Wan et Chen⁶⁸ ont, quant à eux, travaillé sur une matrice polyuréthane comportant un effet de mémoire de forme (grâce à la présence de segments de polycaprolactone) dans laquelle ils ont intégré des liaisons disulfures. Ils en démontrent la capacité de réparation par microscope polarisant et expliquent que le phénomène de réparation se fait en 2 temps. Dans un premier temps, l'effet mémoire de forme permet de rapprocher les bords de l'entaille et, dans un second temps, les échanges disulfures permettent de relier les deux bords de l'entaille. Ils indiquent que cette matrice est intéressante pour la protection contre la corrosion mais ne caractérisent pas ses propriétés. Zhao et al.⁶⁹ ont également présenté un système pouvant être intéressant pour la protection contre la corrosion et se réparant grâce à l'action d'échange de liaisons disulfures. Cette matrice obtenue à partir de prépolymère linéaire composé d'unités polyuréthane, polyéthylène glycol, disulfure et terminé par des fonctions méthacrylates réticulables sous UV, est amphiphobique et autoréparante sous influx thermique, mais ses performances de protection n'ont pas été étudiées. Li et al.⁷⁰ ont quant à eux démontré l'efficacité de ces échanges sur une matrice fabriquée à partir de prépolymère/dendrimères multifonctionnels comportant des segments polyuréthane, polyéthylène glycol et des liaisons disulfures dont la structure est représentée sur la Figure 13. Les prépolymères sont ensuite mélangés avec 1 % m de photoamorceur (benzyl diméthyl cétal) avant d'être étalés sur plaque de fer avec une épaisseur de 200 µm et réticulés sous UV. Le revêtement est ensuite entaillé avec une lame de rasoir et chauffé à 50 °C pendant 4h. La récupération des propriétés barrière du revêtement est démontrée par exposition à un brouillard salin (échantillons exposés à une atmosphère riche en sel par vaporisation d'une solution salée) ainsi que par mesure de l'intensité de courant pouvant traverser le matériau. Ces mesures montrent une importante récupération des propriétés barrière ce qui n'est pas le cas du système témoin (sans liaison disulfure). Les auteurs suggèrent que le mécanisme d'échange serait provoqué par un mécanisme de substitution thioldisulfure dû à la présence de thiols n'ayant pas réagi. Néanmoins, au vu de l'absence d'autres arguments dans le sens d'un échange associatif, et du fait que dans l'étude de Wan et Chen⁶⁸ des échanges de liaisons disulfures sont observés à 65 °C (soit à seulement 15 °C de différence) en absence de thiols, cette étude a été classée dans les systèmes dissociatifs.

Figure 13: Prépolymères utilisés dans l'étude de Li et al.70

1.3.2.2. Réseaux covalents adaptables associatifs (vitrimères)

Le concept de matériau vitrimère, aussi appelé réseau covalent adaptable associatif, fut inventé en 2011 par l'équipe de Ludwick Leibler et définit un matériau capable de récupérer d'une déformation via un mécanisme mettant en jeu une réaction d'échange. La différence principale de ce concept avec celui des réseaux covalents réversibles est la réaction d'échange mise en jeu (de type substitution) qui permet de rendre le matériau liquide tout en conservant le nombre de nœuds de réticulation constant (Figure 14) et leur donne la propriété théorique de rester insolubles, même à la température de remise en forme. Du fait de la conservation d'un nombre de nœuds de réticulation constant, le caractère vitrimère d'un matériau est généralement mis en évidence par l'évolution linéaire de la viscosité ou du temps de relaxation du matériau dans un plan d'Arrhenius.

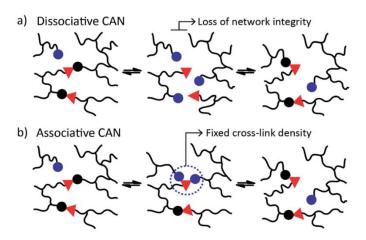


Figure 14 : Illustration des mécanismes d'échanges a) des réseaux covalents réversibles et b) des vitrimères par Denissen et al.⁷²

Très récemment, des études ont porté sur l'application de matrices vitrimères pour la réalisation de revêtements de protection autoréparants. Parmi ces dernières, nous pouvons citer les travaux de l'équipe de Jiwen Zang^{74,78} portant sur le développement d'un réseau époxy-acide dont la mobilité est apportée par des réactions de transestérification (Schéma 4). Afin de s'affranchir de la présence de catalyseur nécessaire aux réactions de transestérification, les auteurs ont travaillé avec un large excès de fonctions hydroxyles susceptibles d'engager les réactions d'échange via l'élaboration d'un prépolymère époxydé hyperbranché. Ce prépolymère est obtenu par réaction d'un monomère époxydé (DER 331) avec du triméthylolpropane (TMP) selon un ratio 2:1 afin de s'assurer de la présence de fonctions époxydes non-ouvertes en bouts de chaines (Schéma 4). Le prépolymère ainsi réalisé est ensuite réticulé par réaction de l'anhydride succinique avec les fonctions époxydes en bouts de chaines.

(a)
$$R_1$$
 R_2 R_3 R_4 R_4 R_5 R_6 R_6 R_7 R_8 R_8

Schéma 4 : Représentations par Han et al. 78 a) de la réaction de transestérification et b) de la synthèse du prépolymère hyperbranché.

Dans leur première étude, 74 les auteurs démontrent tout d'abord les propriétés vitrimères de ce système par la mesure du temps de relaxation et par observation de la réparation d'une entaille dans le matériau. Le matériau est ensuite appliqué en couche de 80 µm sur plaque d'étain et la récupération des propriétés barrière est mesurée par entaillage du revêtement (environ 200 µm de large), chauffe à 150 °C, immersion dans de l'eau contenant 5% de NaCl et mesure, par voltampérométrie, de l'intensité de courant pouvant traverser le matériau. Le résultat est comparé à celui obtenu avec un même échantillon n'ayant pas été chauffé et n'étant donc pas réparé. L'expérience montre une intensité de courant traversant le matériau, très nettement inférieure pour l'échantillon chauffé (0.12 mA/cm²) que pour celui non chauffé (250 à 340 mA/cm²) ce qui démontre la capacité du revêtement à refermer une blessure et à récupérer ses propriétés barrière. Dans leur seconde étude, les auteurs ont étudié l'influence de la distance entre les nœuds de réticulation par incorporation de monomère diépoxydé (DER 331) lors de la réticulation via l'action de l'anhydride succinique. Différents ratios (en masse) prépolymère/DER 331 ont été testés et leurs impacts sur le temps de relaxation investigués. Cette étude démontre que l'éloignement des nœuds de réticulation réduit le temps de relaxation, ce qui est expliqué par une augmentation de la flexibilité des chaines entre les nœuds de réticulation. Néanmoins, au-delà d'une certaine quantité de DER 331 ajoutée, une augmentation du temps de relaxation est de nouveau remarquée. Cela est expliqué par le fait que l'ajout de DER 331 diminue le rapport de fonctions hydroxyles (fonctions susceptibles d'engager une réaction d'échange dont le prépolymère est riche) sur fonctions esters

(fonctions susceptibles de subir l'échange) et tend à le rendre insuffisant pour initier efficacement les réactions d'échange. Pour un temps de relaxation court et donc un écoulement rapide du matériau, il est essentiel d'optimiser le rapport de fonctions initiant l'échange/fonctions subissant l'échange. Le matériau issu du mélange prépolymère/DER 331 pour lequel le temps de relaxation est le plus court a été appliqué sur étain, entaillé par une lame de rasoir (sur environ 100 μm de large), chauffé à 160 °C pendant 1 h, immergé dans une solution de NaCl à 5% pendant 360 h puis la densité de courant traversant le matériau fut mesurée. Le matériau chauffé, montre après réparation une récupération de 90 % de ses propriétés barrière par rapport à un matériau non chauffé. Dans une autre étude, ⁷⁹ l'équipe de Jiwen Zang développe également un vitrimère basé sur la réaction de transestérification, fonctionnant sans ajout de catalyseur, grâce à l'incorporation de glycérol dans la structure de la matrice. Cette étude similaire aux précédentes, ne sera pas détaillée ici.

Ezazi et al.⁸⁰ ont développé un revêtement vitrimère partiellement bio-sourcé et superhydrophobe, réalisé en faisant réagir de l'acide citrique avec de l'huile de soja époxydée et du 3-perfluorooctyl-1,2-époxypropane (Figure 15). Les auteurs ont démontré sa capacité de réparation sur substrat de cuivre, après entaillage du revêtement (sur 45 μm de large et 70 μm de profondeur), par microscopie optique

Figure 15 : Structures du 3-perfluorooctyl-1,2-époxypropane, de l'acide citrique et de l'huile de soja époxydée.

Huile de soja époxydée

Certaines études ont également porté sur l'utilisation de la métathèse d'imines (Schéma 5) pour l'autoréparation de matrices de protection. *Mo et al.*⁸¹ ont élaboré une matrice à partir de polyimides linéaires portant des fonctions amines secondaires au sein de leurs chaines. Ces polyimides sont

ensuite mélangés à du bisphénol A époxydé qui réagit avec les amines secondaires afin de réticuler le système. Cette matrice a été appliquée sur acier au carbone et plusieurs taux de réticulation ont été étudiés (30, 50, 70 et 100 % des fonctions amines consommées). Ils indiquent que lorsque le taux de réticulation augmente, l'énergie thermique devant être apportée au système pour provoquer sa réparation/remise en forme en 1h augmente également. Une bonne récupération des propriétés barrière a été observée par voltampérométrie linéaire à balayage. Cependant après 7 jours d'immersion dans une eau contenant 3,5 %m de NaCl, une forte corrosion du substrat est observée.

Schéma 5 : Réaction de métathèse d'imines, d'après Ciaccia et Di Stefano81

$$H_2O + N^{R_1}$$
 $R_2 + H_2N^{R_1}$

Schéma 6 : Réaction de dégradation des imines en présence d'eau, d'après Ciaccia et Di Stefano^{§2}

Bien que leur matériau ne puisse pas être considéré comme un matériau véritablement vitrimère puisque réticulé physiquement plutôt que par des liaisons covalentes, il est intéressant de noter que *Chen et al.*⁸³ ont présenté un système à base de prépolymères de polydiméthylsiloxane reliés les uns aux autres par des liaisons uréthanes (qui permettent la réticulation du système par liaisons hydrogène) et des liaisons imines (pouvant être échangées). Dans ce système, ils démontrent l'efficacité de la réparation provoquée par les réactions de métathèse d'imines à des températures inférieures à la température de dissociation des liaisons hydrogène (le réseau étant donc toujours réticulé physiquement) par observation microscopique et par immersion dans une solution de NaCl (lorsqu'il est appliqué sur acier au carbone).

1.3.3. Conclusions

Il existe donc deux grandes familles de matrices d'autoréparation intrinsèques. D'un côté, celles qui répondent à des phénomènes physiques comme l'effet mémoire de forme ou la réversibilité de liaisons physiques et qui nécessitent de présenter un réseau plutôt lâche avec un faible taux de réticulation covalente et des Tg relativement basses pour permettre au réseau d'être malléable. Et d'un autre côté, celles qui dépendent de liaisons covalentes dynamiques, qu'elles soient réversibles ou échangeables, dont le taux de réticulation n'influe pas sur la capacité à se réparer (mais influe

sur la vitesse) et peuvent donc ainsi présenter des réseaux plus denses, ce qui, de manière générale, permet l'obtention de meilleures propriétés barrière (à matrice de nature équivalente).

Excepté l'effet « mémoire de forme », qui est limité par la capacité de relaxation des chaines, ces méthodes de réparation ne semblent pas théoriquement limitées en terme de tailles de blessures pouvant être réparées tant qu'il y a suffisamment de matière pouvant s'écouler. Néanmoins, la mobilité qui découle des liaisons dynamiques lors de l'étape de réparation, peut également être vue comme un désavantage lorsque les surfaces ne sont pas des objets plan (phénomènes de coulage - > variation de l'épaisseur), notamment dans le cas des liaisons réversibles pour lesquelles l'intégrité du réseau est le plus souvent détruite lors de l'étape de réparation.

1.4. Conclusions sur les revêtements réparants

Ce chapitre a montré que la réparation d'un revêtement de protection pouvait être caractérisée par observation microscopique, qui met évidence la fermeture d'une blessure, et par étude électrochimique des propriétés du revêtement, qui met en évidence une récupération des propriétés barrière.

Il existe deux familles de matériaux autoréparants. D'un côté, il y a ceux pour qui la réparation est dite « extrinsèque », qui nécessitent l'ajout d'un agent réparant dans une matrice. La technique d'encapsulation d'agent réparant, est la plus proposée dans la littérature. Les systèmes extrinsèques ne nécessitent pas, dans la plupart des cas, d'action humaine (telle qu'une exposition à une source de chaleur) pour initier la réparation. Ils possèdent cependant quelques inconvénients, dont la nécessité de protéger l'agent réparant dans un réservoir, ce qui se révèle contraignant pour le milieu industriel, ou bien le fait que ces méthodes ne permettent qu'un nombre limité de cycles blessure/réparation. D'autre part, il y a les matériaux dont la réparation est dite « intrinsèque », c'est-à-dire que la matrice est réfléchie de façon à ce que sa structure/nature permette de refermer une blessure sans avoir à y ajouter d'agent réparant et dont la quantité de cycles blessure/réparation théorique qu'ils peuvent subir semble être infini. Ces systèmes présentent également l'avantage important de ne pas nécessiter une quelconque protection physique et sont, dans la plupart des cas, assez simples à fabriquer. Ils présentent par contre le désavantage d'être très rarement « autonomes ».

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons à une alternative à la protection des fonctions réparantes par leur stockage dans un réservoir. Cette alternative qui n'a jamais, à notre connaissance, été rapportée dans la littérature et qui pourrait être classée parmi les systèmes

extrinsèques, consiste à utiliser la protection chimique réversible d'une fonction chimique pour incorporer un agent réparant, pouvant être activé sur demande, dans un système de protection contre la corrosion.

2. Etat de l'art sur la fonction ester d'hémiacétal

Parmi les fonctions existantes, qui permettent de protéger une fonction active, la fonction ester d'hémiacétal a particulièrement retenu notre attention. La possibilité de provoquer sa dissociation en une fonction acide et une fonction éther vinylique lors d'un influx thermique (Schéma 7) est en effet intéressante dans le contexte de l'autoréparation. Cette réaction a été utilisée pour la formulation de systèmes époxy-acide et permet de libérer, sur demande, la fonction acide par un influx thermique afin de la faire réagir avec les fonctions époxydes et mener à la polymérisation du système. De plus, les systèmes époxydes sont, avec les systèmes polyuréthanes, parmi les revêtements de protection contre la corrosion les plus répandus. La fonction ester d'hémiacétal semble donc une solution intéressante afin d'inclure une fonction de réparation dans un système époxyde. Dans cette partie, nous effectuerons un état de l'art sur la chimie de la fonction ester d'hémiacétal découpé en trois sous parties : dans un premier temps, nous décrirons les différentes méthodes permettant la synthèse de ces fonctions. Puis, dans un second temps, nous présenterons les propriétés de ces fonctions, notamment en termes de réactivités chimique et thermique. Et enfin, nous discuterons des applications ayant été rapportées et découlant de ces propriétés et structures.

Schéma 7: Equilibre d'association/dissociation d'un ester d'hémiacétal.

2.1. Méthodes de synthèse

2.1.1. Ester d'hémiacétal linéaire

La technique de synthèse des fonctions esters d'hémiacétals la plus courante consiste à faire réagir un acide carboxylique avec un éther vinylique par l'attaque nucléophile de l'acide sur le CH de la fonction vinyle (Schéma 8) en présence d'acide pour catalyser la réaction. ^{85,86} Il a été démontré par *Nakane et al.*, ⁸⁷ sur un mélange sans solvant, que la catalyse de la réaction par un acide phosphorique possédant un pKa supérieur à 2, évite la polymérisation cationique des éthers

vinyliques et permet d'atteindre un taux de conversion plus élevé qu'avec des catalyseurs acides nitrique, sulfurique ou chlorhydrique de pKa inférieurs à 2.

Schéma 8 : Synthèse d'un ester d'hémiacétal à partir d'acide carboxylique et d'éther vinylique.

Une méthode de synthèse moins courante des esters d'hémiacétals a été détaillée par Högherg et al.⁸⁸ Cette méthode consiste à transformer un acétate vinylique en acétaldéhyde via l'action de lipases (enzymes qui captent la fonction acide acétique). L'acétaldéhyde est ensuite transformé en fonction hémiacétal par l'attaque nucléophile d'un alcool et l'hémiacétal formé subit immédiatement une acétylation par les lipases ayant captées l'acide (Schéma 9). Cependant, cette synthèse est complexe et présente le plus souvent un rendement faible (70 % dans le meilleur des cas). Ce rendement s'explique par la présence d'alcool, comme nous le verrons dans la partie 2.2.1. Néanmoins, cette méthode est annoncée comme étant énantiosélective, ce qui n'est pas le cas de la méthode chimique.

Schéma 9: Formation d'un ester d'hémiacétal via l'utilisation de lipases d'après Högberg et al.88

2.1.2. Ester d'hémiacétal cyclique

Les études les plus récentes (après 2013) portent, pour la plupart, sur des esters d'hémiacétals cycliques. Pour synthétiser ce genre de molécules, la technique la plus couramment utilisée est de partir d'un cycle portant une fonction cétone et un oxygène porté par le carbone en position béta de la fonction cétone (exemple : 2-méthyldihydrofuran-3-one ou 2-méthoxycyclohexanone), et d'effectuer une oxydation (ou réarrangement) de Baeyer-Villiger par l'action d'acide métachloroperbenzoïque (mCPBA). ^{89–94} L'attaque du peracide sur la fonction cétone provoque un réarrangement qui libère de l'acide chlorobenzoïque (Schéma 10) et un ester d'hémiacétal cyclique.

Schéma 10 : Réarrangement de Baeyer-Villiger menant à la formation d'un ester d'hémiacétal cyclique.89-94

Il existe également une seconde voie permettant l'obtention un ester d'hémiacétal cyclique. Cette voie, assez peu documentée, consiste à faire réagir les fonctions hydroxyles d'un acide hydroxylé avec une cétone ou un aldéhyde^{95,96} (Schéma 11). Néanmoins, ce procédé mène également à la formation d'eau qui, nous le verrons dans la partie 2.2.1., a des conséquences sur la stabilité des fonctions esters d'hémiacétals. Il est donc nécessaire d'extraire l'eau pendant l'étape de synthèse.

$$\begin{array}{c} H \downarrow O \\ R_1 \end{array} \begin{array}{c} + \\ R_2 \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \\ O \\ H \end{array} \begin{array}{c} + \\ H_2 O \\ R_1 \end{array} \begin{array}{c} + \\ H_2 O \\ R_1 \end{array}$$
 Aldéhyde Acide hydroxylé
$$\begin{array}{c} Ester \ d'hémiacétal \\ cyclique \end{array}$$

Schéma 11 : Formation d'un ester d'hémiacétal cyclique par réaction d'un acide hydroxylé avec un aldéhyde. 95,96

2.1.3. Conclusions

Il y a donc quatre façons différentes de synthétiser des esters d'hémiacétals. Elles différent en fonction de l'architecture recherchée (linéaire ou cyclique) et parmi elles, deux se distinguent particulièrement par un plus grand nombre de publications les décrivant : l'addition d'un acide sur un éther vinylique pour former un ester d'hémiacétal linéaire et le réarrangement de Baeyer-Villiger pour former un ester d'hémiacétal cyclique. Les propriétés de ces fonctions et les intérêts des formes cycliques et linéaires seront discutés dans la partie suivante.

2.2. Réactivité de la fonction

2.2.1. Réactivité chimique

A l'instar des acétals ou des hémiacétals, les esters d'hémiacétals sont sensibles aux réactions de substitution par les alcools. Cette substitution, qui mène à la formation d'une fonction acétal

(Schéma 12), a été décrite par *Kruse et al.*⁹⁷ et confirmée par *Gallucci et Going.*⁸⁵ Dans cette même étude, *Gallucci et Going.*⁸⁵ ont détaillé la réaction d'hydrolyse d'un ester d'hémiacétal en présence d'eau. L'eau se comportant comme un alcool se substitue à l'acide pour donner un hémiacétal. Ce dernier se dissocie immédiatement en acétaldéhyde et en alcool (Schéma 12). L'alcool ainsi libéré peut ensuite réagir sur un autre ester d'hémiacétal pour former un acétal et un acide.

B)
$$R_1$$
 R_2 R_3 R_4 R_4 R_5 R_4 R_5 R_6 R_7 R_8 R_8 R_8 R_8 R_8 R_8 R_9 R

Schéma 12 : A) Réaction de substitution d'un alcool sur un ester d'hémiacétal, B) Réaction d'hydrolyse d'un ester d'hémiacétal.

Gallucci et Going⁸⁵ ont également étudié la stabilité chimique des fonctions esters d'hémiacétals en présence d'acides. Pour cela, un ester d'hémiacétal a été formé par réaction de l'acide acétique sur un éther vinylique puis cet ester d'hémiacétal a été placé en contact avec du HCl anhydre (pKa = -4) ou de l'acide trifluoroacétique (pKa = 0,3). Dans le cas du mélange avec HCl, l'acétal, sur lequel du chlore s'est substitué à l'acide acétique, a été isolé (Schéma 13). Dans le cas de l'acide trifluoroacétique, une réaction similaire semble avoir lieu, mais les auteurs n'ont pas réussi à isoler et à identifier les produits de réaction. Les deux acides utilisés sont des acides forts et cette étude démontre donc qu'une fonction ester d'hémiacétal est sensible aux réactions de substitution lorsqu'elle est en contact avec un acide très fort comme HCl.

$$R_1$$
 O CI + HO

Ester d'hémiacétal Chloro-acétal Acide acétique

Schéma 13 : Substitution de l'acide acétique par de l'acide chlorhydrique dans une fonction ester d'hémiacétal.

2.2.2. Réactivité en température

En plus de mettre en évidence les réactions de substitution subies par un ester d'hémiacétal en présence d'acide, d'alcool et d'eau, l'étude de *Gallucci et Going*⁸⁵ a été la première à décrire les phénomènes de thermolyses auxquelles ils sont sujets. Ces auteurs ont montré, grâce à deux esters d'hémiacétals formés à partir d'éther 2-phénoxyéthylvinylique et d'acide acétique ou décanoïque,

qu'une chauffe à 200 °C à reflux mène à la dissociation de l'ester d'hémiacétal pour reformer l'acide et l'éther vinylique (Schéma 7). Ce phénomène de dissociation a ensuite été confirmé par diverses études. 98-107 Il est intéressant de noter que dans l'étude de Gallucci et Going, 85 les deux esters d'hémiacétals ne se dissocient pas à la même vitesse pour une même température d'exposition. Cela indique que l'énergie thermique nécessaire à la dissociation d'un ester d'hémiacétal est dépendante de sa structure. Ce phénomène a été étudié par la suite par Endo et Otsuka⁸⁶ qui ont mis en évidence par thermogravimétrie l'influence de la structure de diacides engagés dans des fonctions esters d'hémiacétals sur la température de dissociation de ces dernières (Schéma 14). Ils concluent que, sur des diacides composés d'une chaine carbonée saturée, la température de dissociation augmente au fur et à mesure que le nombre de carbones (1 à 8 dans cette étude) augmente entre les deux fonctions acides. Ils montrent également que le passage d'une chaîne saturée à un système aromatique conjugué (passage d'un acide cyclohexane-1,4-dicarboxylique à un acide téréphtalique) diminue la température de dissociation de la fonction ester d'hémiacétal. Egalement, ils énoncent que la conformation de l'acide a également un effet sur la température de dissociation car ils déterminent une température de dissociation de 145 °C pour l'acide fumarique contre 190 °C pour l'acide maléique. Les auteurs expliquent l'ensemble de ces phénomènes par les effets électroniques inductifs et mésomères induits par l'augmentation de la taille de la chaine et la présence d'aromaticité.

HO
$$R_1$$
 OH + 2 R_2 R_2 R_3 Diester de dihémiacétal

Schéma 14 : Formation d'un diester de dihémiacétal à partir d'un diacide.

Aucune étude similaire, portant sur l'influence de la structure d'un monoacide plutôt que d'un diacide n'a, à notre connaissance, été publiée à ce jour. Cependant, une étude d'Otsuka et al. 103 a démontré l'influence de la structure de l'éther vinylique impliqué dans la formation d'une fonction ester d'hémiacétal sur sa température de dissociation. Pour cela, ils ont fabriqué des esters d'hémiacétals à partir de différents éthers vinyliques et d'acide méthacrylique qu'ils ont ensuite polymérisé pour former un polymère linéaire. Les auteurs concluent que la température de dissociation est dépendante de l'effet inductif du groupement porté par l'éther vinylique. Plus son effet inductif sera donneur et plus la température de dissociation sera basse (Figure 16).

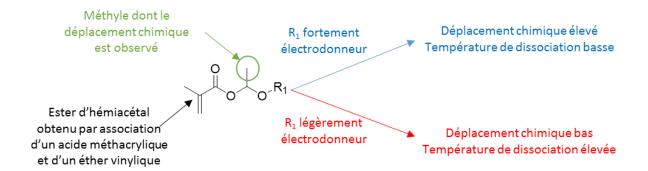


Figure 16 : Vision schématique de l'effet inductif du groupement porté par l'éther vinylique intégré dans la fonction ester d'hémiacétal.

Certaines études ont également montré une influence de l'environnement. Otsuka et al.¹⁰⁴ ont réalisé une copolymérisation radicalaire d'un monomère portant une fonction ester d'hémiacétal, issue de l'association d'un acide méthacrylique et d'un éther vinylique, et ont étudié l'influence du co-monomère utilisé sur la température de dissociation. Il ressort de cette étude que plus le co-monomère utilisé est polaire, et plus la température de dissociation de l'ester d'hémiacétal sera basse. Une seconde étude¹⁰² a confirmé ces résultats tout en incriminant également la mobilité des comonomères utilisés et en démontrant l'influence du ratio de monomère ester d'hémiacétal sur comonomère dans le polymère final (Ratio A/B Figure 17) sur la température de dissociation. Plus ce ratio sera faible et plus la température de dissociation sera élevée.

Figure 17 : Représentation d'un copolymère obtenu par polymérisation d'un acide méthacrylique transformé en ester d'hémiacétal et d'un monomère vinylique.

La température de dissociation des esters d'hémiacétals peut aussi être influencée par la présence d'un catalyseur dans le milieu. Cela a été démontré dans un premier temps par *Nakane et al.*⁸⁷ qui mettent en évidence une augmentation de 25 à 75-95% de la quantité d'ester d'hémiacétal se débloquant à 120°C pendant 30 min lorsqu'il est mis en contact avec un acide sulfonique ou un acide de Lewis.

Certaines publications^{91–93,108} décrivent la réaction de catalyse de la dissociation de l'ester d'hémiacétal par un acide de Lewis comme un phénomène réversible qui mène, non pas à la formation d'un éther vinylique et d'un acide, mais à une paire d'ions (Schéma 15).

D'un autre côté, *Neitzel et al.*^{89,94} indiquent que l'utilisation d'une base de Lewis mène quant à elle à la régénération d'un acide et la formation d'une paire d'ions entre la fonction vinyle non régénérée et la base de Lewis (Schéma 15).

A)
$$R_1 \longrightarrow 0$$
 $R_2 \longrightarrow 0$ R

LA = acide de Lewis et LH = base de Lewis

Schéma 15 : Vision schématique de la dissociation d'un ester d'hémiacétal selon que l'on utilise un acide ou une base de Lewis : A) formation d'une paire d'ions entre l'acide et le vinyle due à l'utilisation d'un acide de Lewis B) régénération de l'acide et formation d'une paire d'ions entre la base de Lewis et le vinyle.

2.2.3. Conclusions

Dans cette partie, nous avons vu que les fonctions esters d'hémiacétals sont sensibles à la présence d'eau ou d'alcool. En présence d'alcools, les fonctions esters d'hémiacétals réagissent avec ces derniers de façon à libérer l'acide impliqué dans la fonction et former un acétal. En présence d'eau, les fonctions esters d'hémiacétals réagissent de façon à libérer l'acide impliqué dans la fonction et former un alcool et de l'acétaldéhyde. Aussi, en présence d'acides forts, ces fonctions subissent des réactions de substitution qui mènent au remplacement de l'acide impliqué dans la fonction par l'acide fort.

Ces fonctions sont également sensibles aux influx thermiques qui mènent à leur dissociation en acide et éther vinylique. Il a été démontré que l'énergie thermique devant être apportée pour mener à cette dissociation, est dépendante, non seulement de la structure de l'acide impliqué dans la fonction, de celle de l'éther vinylique mais également, de la polarité de l'environnement (dans le cas d'un copolymère portant ce type de fonctions). Cette température peut également être influencée par un paramètre extérieur qui consiste à ajouter un catalyseur dans le milieu (acide de Lewis ou acide sulfonique).

Dans la partie suivante, nous présenterons les différentes utilisations qui peuvent être faites de ces fonctions, et en quoi leur réactivité, notamment thermique, peut être utile.

2.3. Applications

Les propriétés de dissociation et d'hydrolyse de la fonction ester d'hémiacétal ont été exploitées pour deux grands domaines d'applications : la protection temporaire d'une fonction acide et l'amorçage de polymérisation, qui seront détaillés ici.

2.3.1. Protection de fonction acide

L'une des applications de la fonction ester d'hémiacétal est la formation de polymères amphiphiles (à la fois hydrophile et hydrophobe). Cela fut réalisé pour la première fois par Ruckenstein et Zhang⁹⁸ qui ont bloqué la fonction acide de l'acide méthacrylique via la formation d'une fonction ester d'hémiacétal de façon à faciliter la copolymérisation anionique de cet acide avec du styrène ou du méthacrylate de méthyle afin d'obtenir un copolymère à blocs. Le copolymère obtenu a ensuite été hydrolysé en milieu acide ce qui a permis le déblocage des fonctions esters d'hémiacétals pour obtenir un polymère amphiphile (le bloc formé par le polystyrène étant hydrophobe et le bloc de poly(acide méthacrylique) libéré de sa fonction ester d'hémiacétal étant hydrophile).

Komatsu et al.^{100,102,106} ont également travaillé sur des copolymères composés d'acide méthacrylique bloqué par une fonction ester d'hémiacétal et des comonomères vinyliques, réticulés par UV. Cependant, ils utilisent la réversibilité des fonctions esters d'hémiacétals non pas pour former des polymères amphiphiles, mais pour faire réagir les fonctions acides libérées avec des fonctions époxy portées par l'un des co-monomères,¹⁰⁰ ou portées par un monomère difonctionnel dispersé dans la matrice. Ils permettent donc ainsi d'obtenir une post-réticulation de la matrice polymère (Schéma 16).

Schéma 16: A) Post-réticulation par réaction avec un monomère difonctionnel en époxyde B) post réticulation par réaction avec un comonomère portant une fonction oxétane (cycle à 4 liaisons contenant un oxygène).

Plusieurs autres études^{84,87,101,107,109} ont démontré la possibilité d'utiliser la fonction ester d'hémiacétal pour protéger des fonctions acides et les libérer sur demande via un influx thermique afin de les faire réagir avec des fonctions époxydes. Parmi ces études, certaines 87,109 décrient la faible stabilité au stockage des formulations époxy-acide (non réticulées) à cause des réactions époxyacides, certes lentes à température ambiante, mais qui font augmenter la viscosité du mélange jusqu'à sa prise en masse. Cela empêche la préparation de telles formulations trop de temps avant leur mise en œuvre. Dans ce contexte, Yamamoto et Ishidoya¹⁰⁹ montrent, par suivi de viscosité du mélange dans le temps, que la conversion des fonctions acides en fonctions esters d'hémiacétals permet une stabilité du mélange avec des fonctions époxydes bien supérieure au mélange où les fonctions acides n'ont pas été converties. Ils parviennent donc à augmenter sensiblement la stabilité du mélange, sans pour autant empêcher la réaction sur demande des fonctions acides et époxydes, grâce à la capacité des fonctions esters d'hémiacétals à se dissocier sous influx thermique. Egalement, la plupart des acides carboxyliques multifonctionnels étant des solides à haut point de fusion, solubles uniquement dans les alcools, il est difficile de les utiliser pour réaliser des formulations homogènes avec une matrice époxydée par exemple. Pour dépasser ce problème, Kovash et al.84 ont utilisé la réaction d'un acide avec un éther vinylique pour convertir plusieurs diacides carboxyliques, solides à température ambiante, en diesters de dihémiacétals liquides. Cette étape de conversion permet l'obtention d'un mélange homogène avec une matrice époxydée, tout

en conservant la possibilité de faire réagir les fonctions acides grâce à la dissociation thermique des fonctions esters d'hémiacétals.

Jusqu'à cette étude de *Kovash et al.*, tous les travaux portant sur la dissociation des esters d'hémiacétals en acide et en éther vinylique suivi de la réaction de l'acide libéré avec des fonctions époxydes, ^{87,99–102,106,107,109} indiquaient que l'éther vinylique libéré réagissait avec les fonctions hydroxydes formées lors de l'ouverture du cycle (Schéma 17). Cependant, *Kovash et al.* montrent l'absence de cette réaction dans leurs travaux. Ce résultat peut très probablement être corrélé à l'absence de catalyseur de zinc dans cette étude, contrairement aux études précédentes.

Ester d'hémiacétal Fonction époxyde
$$\begin{array}{c} O \\ R_1 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} O \\ R_2 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} A_3 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} A_3 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} A_4 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} O \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} A_3 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} A_4 \\ \hline \end{array} \begin{array}{c} A$$

Schéma 17: Réaction de dissociation d'une fonction ester d'hémiacétal et d'addition de l'acide libéré sur une fonction époxyde (1), suivie de l'addition de l'hydroxyde formé sur l'éther vinylique résiduel (2).

Nakane et al.⁸⁷ montrent que les acides de Lewis permettent non seulement la catalyse de la dissociation de l'ester d'hémiacétal en acide carboxylique et en éther vinylique, mais également la catalyse de la réaction de l'acide libéré avec les fonctions époxydes. Par la suite une série d'études ont porté sur le développement d'acides de Lewis basés sur des complexes de zinc permettant d'optimiser la catalyse de ces réactions. ^{99,101,106,107}

Matsukawa et al.^{110–112} ont démontré que les fonctions esters d'hémiacétals peuvent également permettre de déréticuler un réseau. Ils montrent qu'un réseau formé par polymérisation sous UV de monomères difonctionnels, polymérisables et porteurs de fonctions esters d'hémiacétals peut être dégradé par une hydrolyse en température (Schéma 18). L'eau va réagir avec les fonctions esters d'hémiacétals pour libérer la fonction acide et former un alcool et de l'acétaldéhyde. L'influx thermique, dans ce cas, sert à accélérer la réaction de l'eau avec les fonctions esters d'hémiacétals et non à initier une dissociation thermique de la fonction.

Schéma 18 : Réaction d'hydrolyse d'un réseau polymère réticulé par des fonctions ester d'hémiacétal d'après Matsukawa et al.¹¹⁰⁻¹¹²

2.3.2. Amorçage de polymérisation

Récemment, les fonctions esters d'hémiacétals ont surtout été utilisées en tant qu'amorceur de polymérisation. *Ouchi et al.*¹⁰⁸ ont placé un chloroacide (acide (2-chlorophényl)acétique) en présence d'éther vinylique (large excès) pour former des esters d'hémiacétals linéaires. Ils ont ajouté ensuite un acide de Lewis dans le milieu pour permettre la dissociation de l'ester d'hémiacétal en une paire d'ions (carbocation d'éther vinylique + carboxylate) qui amorce la polymérisation cationique de l'éther vinylique en excès. Le polymère obtenu a ensuite été placé dans du méthacrylate de méthyle (en excès) en présence de complexe de ruthénium qui amorce à son tour à partir de la liaison carbone-chlore la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle. Cette technique permet la formation d'un polymère dibloc à base d'éther vinylique et de méthacrylate de méthyle clivable au niveau de la jonction entre les deux blocs (Schéma 19).

Schéma 19 : Formation d'un polymère dibloc par combinaison des polymérisation cationique d'éther vinylique et d'ATRP de méthacrylate de méthyle.

Kammiyada et al. ont réalisé une série d'études^{91–93} portant sur l'amorçage de la polymérisation cationique d'éther vinylique par l'action d'un ester d'hémiacétal cyclique. De la même façon, la fonction ester d'hémiacétal intégrée dans le cycle est dissociée en une paire d'ions en présence

d'acide de Lewis ce qui amorce la polymérisation cationique. Le polymère cyclique ainsi obtenu peut subir une hydrolyse acide pour donner un polymère linéaire (Schéma 20).

Schéma 20 : Polymérisation d'un éther vinylique amorcée par un ester d'hémiacétal cyclique et son hydrolyse acide.⁹¹

Neitzel et al.^{89,94} ont indiqué qu'il était possible d'utiliser des esters d'hémiacétals cycliques en tant que monomères. Ils homopolymérisent par voie cationique du 2-méthyl-1,3-dioxane-4-one (MDO) en présence d'un complexe de zinc comme catalyseur et d'un alcool benzylique en tant qu'amorceur, puis expliquent que cela mène à l'obtention d'un polyester ou d'un poly(esteracétal) (ou poly(ester d'hémiacétal)) en fonction de la concentration de catalyseur utilisée (Schéma 21).

Schéma 21: Homopolymérisation du 2-methyl-1,3-dioxane-4-one (MDO) d'après Neitzel et al.89,94

L'obtention de poly(esteracétal) est également possible par polyaddition de diacide et de diéther vinylique comme l'ont démontré *Otsuka et al.*⁸⁶ L'avantage de ce type de polymère est que sa capacité à se dissocier en température pour reformer des fonctions acide et éther vinylique rend possible le recyclage du matériau polymère et la réutilisation des monomères impliqués dans sa fabrication.

2.4. Conclusions sur les esters d'hémiacétals

La fonction ester d'hémiacétal est utilisée pour amorcer une polymérisation radicalaire ou pour protéger une fonction acide. Dans ce rôle de protection, elle permet d'améliorer la miscibilité des acides avec les phases organiques, essentiellement pour le développement de polymères amphiphiles. Elle permet également de rendre stable un acide en présence de fonctions époxydes tout en laissant la possibilité de le rendre à nouveau disponible par activation thermique. Cette

dernière propriété a d'ores et déjà été utilisée pour le développement de réseaux réticulés époxyacide ou pour la post-réticulation sur demande de polymères linéaires, mais n'a jamais été intégrée dans un système pour amener à la réparation d'une matrice endommagée. Pour utiliser ces fonctions esters d'hémiacétals en tant qu'agent réparant, il est nécessaire d'utiliser une matrice contenant des fonctions réactives avec les acides. C'est pourquoi, dans la partie suivante, nous nous intéresserons particulièrement aux matrices époxydées utilisées dans le domaine de la protection contre la corrosion.

3. Les huiles époxydées pour la protection contre la corrosion

Dans notre recherche d'une matrice hautement fonctionnelle en époxyde, nous nous sommes intéressés aux huiles naturelles. En effet, grâce à leurs propriétés hydrophobes, un revêtement à base d'huiles possèdera des propriétés barrière conséquentes. En plus de leur hydrophobie, les huiles naturelles semblent des candidates parfaites pour la formation d'une matrice polymère du fait de la possibilité d'époxyder les insaturations naturellement présentes sur les chaines carbonées afin d'obtenir une structure possédant une haute fonctionnalité en époxyde (Schéma 22). 113 Les huiles naturelles sont extraites de plantes, et différentes huiles avec différentes fonctionnalités peuvent être obtenues en fonction de la plante dont elles sont extraites. Ces huiles présentent donc plusieurs avantages : elles sont issues de la biomasse, leur prix est bas, elles sont hydrophobes, il est possible de transformer les insaturations qu'elles portent en fonctions époxydes, et elles présentent différentes fonctionnalités en fonctions de leur origine. Ces fonctionnalités peuvent d'ailleurs s'avérer relativement élevées (en moyenne 4 fonctions par molécules pour de l'huile de soja et 6.5 pour de l'huile de lin). Dans cette partie, nous présentons donc les différents travaux qui ont utilisé les huiles époxydées pour l'élaboration de revêtements de protection contre la corrosion. Dans un premier temps, nous détaillerons les travaux dont la réticulation est directement induite par la réaction des fonctions époxydes et, dans un second temps, nous détaillerons les travaux passant par un intermédiaire acrylé ou méthacrylé qui permettra la réticulation radicalaire par voie thermique ou UV.

Schéma 22 : Réaction d'époxydation d'une huile de soja d'après Santacesaria et al.114

3.1. Revêtements obtenus à partir d'huile époxydée

Thames et al.¹¹⁵ ont étudié la possibilité de préparer un revêtement de protection contre la corrosion par polymérisation cationique d'une huile époxydée. Pour cela ils mélangent une huile de soja époxydée (différents ratios) avec un polyol, du 3,4-époxycyclohexylméthyl 3,4-époxycyclohexanecarboxylate (ECC) et un amorceur de polymérisation cationique activable par UV. Ils comparent ensuite la protection apportée par ces formulations appliquées sur acier, à celle d'une formulation témoin ne contenant que le polyol, l'ECC et l'amorceur, par test de brouillard salin pendant 150h. Ils en concluent que seul l'incorporation de 10% en masse de cette huile époxydée dans la matrice à base d'ECC mène à une augmentation de la protection du substrat. Néanmoins, les différences obtenues entre les échantillons semblent assez faibles.

Ahmad et al.¹¹⁶ ont réalisé des revêtements époxy-amine à partir d'huile d'attier époxydée. Cette huile est mélangée avec des diamines puis ce mélange est appliqué sur des substrats en acier et en aluminium. Les films obtenus sont ensuite réticulés par une chauffe à 180°C. La protection contre la corrosion a été évaluée par le test de brouillard salin pendant 288 h. Les échantillons n'ont pas montré de détérioration du revêtement ou du substrat lorsque des solutions de HCl, NaOH ou NH₄OH à 10 %m ont été vaporisées, mais se sont détériorés en présence d'une solution de NaCl à 3 %. Cependant, la méthode de classification des résultats ne permet pas de connaitre le niveau exact de détérioration du revêtement. Les résultats obtenus en présence de HCl, NaOH ou NH₄OH indiquent néanmoins une bonne protection dans ces milieux.

3.2. Revêtements obtenus à partir d'huiles époxydées acrylées ou méthacrylées

Récemment, des études se sont intéressées à la possibilité de former des revêtements de protection via l'utilisation d'huiles époxydées acrylées ou méthacrylées. 117-119 Pour obtenir ces huiles, il est courant de partir d'huiles époxydées que l'on fait réagir avec de l'acide acrylique ou méthacrylique qui se greffe sur la structure de l'huile par ouverture des fonctions époxydes. 120

Pradhan et al.¹¹⁹ ont étudié la possibilité de fabriquer des revêtements de protection contre la corrosion à partir d'huile de soja époxydée acrylée, dont l'application pourrait être facilitée par l'utilisation d'eau en tant que solvant. Pour cela, ils font réagir l'huile de soja époxydée acrylée avec du Pripol 1009 (dimère d'acide gras). Dans ces travaux, il n'y a pas d'indication sur la fonctionnalité de l'huile utilisée (ni en époxyde, ni en acrylate), ni sur le rapport des masses entre l'huile et le Pripol utilisé ou encore la caractérisation du produit final. Il est donc impossible de dire si le Pripol a été utilisé pour former des dimères (où il fait la jonction entre deux triglycérides) ou s'il a été utilisé pour greffer une fonction acide sur les triglycérides. De plus, le Pripol étant composé d'une chaine grasse de taille importante, il est étonnant que son addition puisse induire une meilleure solubilité dans l'eau. Néanmoins, d'après les auteurs, il semblerait que le produit obtenu soit miscible avec un mélange eau/éthanol (1/1). Le produit a été appliqué et réticulé sur acier doux puis ses propriétés de protection ont été caractérisées par observation de la variation de la masse sèche des échantillons suite à une immersion pendant 7 jours dans différentes solutions salines. Cette méthode de caractérisation n'est cependant pas adaptée à l'étude de l'efficacité de la protection et les conclusions qu'ils en tirent sont donc considérées comme non valables.

Dans leur étude, *Monsaa et Radi*¹¹⁷ utilisent une huile de soja époxydée acrylée (3,4 acrylates par triglycérides) qu'ils mélangent avec du triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) et du 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) qui servent de diluants réactifs (à 15 %m chacun), ainsi que du darocure 1173 servant de photo-amorceur radicalaire (à 5 %m). Ce mélange (Figure 18) est appliqué sur des plaques d'acier et réticulé par UV. Ils comparent ensuite les propriétés de protection de ce mélange avec celles du même mélange auquel ils ont ajouté des inhibiteurs de corrosion (obtenus par réaction de l'huile de palme époxydée avec des acides aminés) par un test d'immersion pendant 28 jours. Bien que l'échantillon témoin montre une corrosion non négligeable après 28 jours, certaines de leurs formulations contenant les inhibiteurs de corrosion, dérivés de l'huile de palme, montrent une bonne protection avec une détérioration du substrat extrêmement faible. Dans une seconde étude, ¹²¹ *Monsaa* a également démontré que l'addition de gomme arabique, servant d'inhibiteur de corrosion, dans une matrice composée d'huile d'olive époxydée, fonctionnalisée par un acide penténoïque et réticulée par UV, a montré de bonnes propriétés de protection contre la corrosion de substrat en acier dans une solution de NaCl à 3,5 %m.

Figure 18: Structures des composés utilisés par Mousaa et Radi¹¹⁷ pour la fabrication de la matrice époxy.

Dans une autre étude, *Zhao et al.*¹¹⁸ ont étudié une matrice composée à 80% en masse d'huile de soja époxydée méthacrylée et de 20 %m de furfuryl méthacrylate (FAM), utilisé comme diluant réactif, dans lequel ils ajoutent 0,5 %m d'oxyde de diphényl (2,4,6-triméthylbenzoyl)phosphine en tant que photo-amorceur (Figure 19). L'ajout de 0,75 %m de nano-feuillets de nitrure de bore permet d'améliorer la protection de l'acier. Ces résultats sont expliqués, dans ces travaux, par une augmentation de la compacité du revêtement en présence de charges et par l'hydrophobicité de ces dernières qui rendent le passage des espèces oxydantes plus difficiles. Une amélioration similaire des propriétés d'un revêtement d'huile de jatropha a été observé par *Aung et al.*¹²² en y ajoutant des nanoparticules d'oxyde de zinc en tant que charges. Les auteurs de cette étude expliquent également ce phénomène par un passage plus difficile des espèces agressives à travers le revêtement, ainsi qu'à une meilleure adhérence du revêtement à l'acier, tous deux induits par la présence des charges.

Figure 19 : Structures des composés utilisés par Zhao et al. 118

3.3. Conclusions

La fabrication de revêtements de protection contre la corrosion à partir d'huiles époxydées est peu reportée. Les propriétés de protection des matrices issues de l'homopolymérisation cationique des huiles époxydées ou d'huile hydrosoluble semblent discutables. Cependant, les revêtements obtenus à partir d'huile époxydée et d'un durcisseur amine¹¹⁶ ou d'huiles époxydées acrylées^{117,118} montrent des propriétés de protection intéressantes. Par conséquent, l'utilisation d'une matrice d'huile époxydée, hautement fonctionnelle, apparait comme un choix pertinent pour l'intégration d'un agent réparant contenant des fonctions esters d'hémiacétals.

4. Conclusions générales

L'autoréparation de revêtements polymères pour la protection contre la corrosion peut être apportées par deux voies principales : 1) par ajout de molécules permettant de refermer la matrice lors d'une blessure, ou 2) par l'utilisation de matrice qui possède elle-même, de manière intrinsèque, des fonctions pouvant provoquer l'autoréparation. L'ajout de molécules réparantes nécessite qu'elles soient isolées du reste du système par une membrane polymère; ceci demande un équipement spécifique, multiplie les étapes, et technique n'est donc que très rarement utilisée dans l'industrie du fait des difficultés de préparation et de mise en œuvre. L'utilisation de matrices qui possèdent des propriétés de réparation intrinsèques est de plus en plus décrite dans la littérature et semble une approche prometteuse. Cependant, le faible panel de matrices disponibles ainsi que le peu de recul obtenu sur ces systèmes les rendent peu attractifs.

Pour s'affranchir des difficultés de protection de l'agent réparant, il semble intéressant de produire des molécules qui permettraient la réparation d'une matrice polymère sans nécessiter la protection physique. Pour cela, nous proposons de remplacer la protection physique (monomères stockés dans des capsules ou des fibres) par une protection chimique (molécule désactivée par la présence d'une liaison chimique réversible). Dans ce contexte, l'incorporation d'une molécule portant des fonctions esters d'hémiacétals pouvant, par dissociation thermique, mener à la formation d'une fonction acide réactive semble une solution appropriée.

L'utilisation de fonctions esters d'hémiacétals dans un système époxyde réticulé nécessiterait la consommation de fonctions époxydes n'ayant pas réagi lors de l'étape de réticulation. Pour cela il est donc nécessaire de partir de molécules possédant une haute fonctionnalité en époxyde. Les huiles insaturées, naturellement hydrophobes, peuvent aisément être transformées pour obtenir des molécules à forte teneur en époxyde. Ces huiles ainsi transformées ont d'ores et déjà montré

quelques résultats convaincants dans la protection contre la corrosion et semblent donc adaptées à notre projet.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation d'un agent réparant composé de fonctions esters d'hémiacétals

Sommaire:

1.	Syn	thèse et optimisation52	1			
	1.1.	Synthèse d'un ester d'hémiacétal	1			
	1.2.	Synthèse de diesters de dihémiacétals	3			
2.	Etu	de du comportement thermique des diesters de dihémiacétals50	6			
	2.1.	Analyse dynamique50	6			
	2.2.	Analyse isotherme	8			
3.	Etude de la réactivité du DBES avec des fonctions époxydes « milieu » de chaîne6					
4.	Cor	mpatibilité des fonctions esters d'hémiacétals avec les fonctions acides et amines65	5			
	4.1.	Compatibilité avec les acides	5			
	4.2.	Compatibilité avec les amines	7			
5.	Cor	nclusions70	О			
6.	Part	tie expérimentale72	1			
	6.1.	Matériel	1			
	6.2.	Caractérisations	1			
	6.3	Méthodes : Synthèse et Calculs	2			

Ce deuxième chapitre s'intéressera à la faisabilité de l'incorporation d'un « agent réparant » sous forme de diester de dihémiacétal dans une matrice époxydée afin d'y induire une post-réticulation sur demande. Pour cela, dans un premier temps, la synthèse de diesters de dihémiacétals à partir de différents diacides sera étudiée. Dans un second temps, ce seront les propriétés de dissociation thermique des diesters de dihémiacétals qui seront étudiées. Cela afin de sélectionner celui qui présentera la température de dissociation la plus faible possible tout en restant raisonnable par rapport aux éventuelles températures d'usage. Sa réactivité avec les fonctions époxydes en milieu de chaîne (fonction époxyde la plus représentée dans les dérivés de la biomasse) sera également évaluée. Pour finir, la compatibilité de cet « agent réparant » avec les fonctions amines et acides, qui sont les durcisseurs les plus utilisés pour les systèmes époxydes, sera déterminée afin d'identifier si ces voies de réticulation permettent de conserver l'intégrité de « l'agent réparant » et sa capacité à agir en tant que post-réticulant.

1. Synthèse et optimisation

1.1. Synthèse d'un ester d'hémiacétal

Parmi les publications portant sur la synthèse de fonctions esters d'hémiacétals, la plupart rapportent des conditions de synthèse sans solvant, utilisant un excès de fonction éther vinylique (par rapport à l'acide carboxylique) et en présence d'acide phosphorique^{84,87,104,105} ou d'acide trifluoroacétique85 en tant que catalyseurs. Nakane et Ishidoya,87 ont comparé la conversion d'acide en ester d'hémiacétal en utilisant les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique et phosphorique comme catalyseur et ont démontré que plus le pKa de l'acide utilisé comme catalyseur était faible, plus ce dernier favorisait l'homopolymérisation de l'éther vinylique. Parmi les acides utilisés dans leur étude, seul l'acide phosphorique, dont le pKa = 2,16, ne provoque pas l'homopolymérisation de l'éther vinylique. Ceci explique que l'acide phosphorique est le catalyseur utilisé dans les études qui ont suivi leurs travaux. Dans le cadre de nos travaux, la synthèse d'un ester d'hémiacétal à partir d'acide nonanoïque et d'éther butylvinylique (Schéma 23) a été réalisée dans des conditions proches de celles présentées par Nakane et Ishidoya.⁸⁷ Cependant, l'acide phosphorique a été remplacé par un phosphate, le mono-n-dodécyl phosphate dont le pKa est de 2.123 Le remplacement de l'acide phosphorique par du mono-n-dodécyl phosphate a été gouverné par la présence de la chaîne carbonée hydrophobe sur ce dernier qui réduit l'apport d'eau à la réaction, mais aussi et surtout, qui augmente largement la solubilité du catalyseur dans le mélange réactionnel.

Schéma 23 : Synthèse du 1-butoxyéthyl nonanoate (ester d'hémiacétal).

En présence d'un excès d'éther butylvinylique (2 par molécule d'acide) et après 6h d'agitation, le taux de conversion de l'acide a été déterminé comme étant de 87% (Figure 20). On relève également la présence, comme indiqué par *Gallucci et Going*, 85 de sous-produits pouvant être issus de la réaction des fonctions esters d'hémiacétals 95 ou de l'éther vinylique 124 avec des molécules d'eau (Schéma 24). Après évaporation de l'éther butylvinylique, le 1-butoxyéthyl nonanoate (**BEN**) représente, en moles, 78 % du total des espèces et l'acide nonanoïque résiduel 12 %. Les sous-produits ont été identifiés comme étant de l'acétaldéhyde et du 1-(1-butoxyéthoxy)butane (acétal) et représentent respectivement environ 4 et 6 % du total des espèces. Ces sous-produits peuvent facilement être détectés par la présence de signaux RMN ¹H caractéristiques : un doublet de doublet à 9,78 ppm et un singulet à 2,19 ppm correspondant respectivement aux CH et CH₃ de l'acétaldéhyde, ainsi qu'un quadruplet à 4,66 ppm correspondant au CH de la fonction acétal du 1-(1-butoxyéthoxy)butane. Afin d'isoler le **BEN**, une purification par chromatographie flash a été réalisée et le spectre RMN ¹H du produit isolé est présenté en Annexe 1, Figure 1.

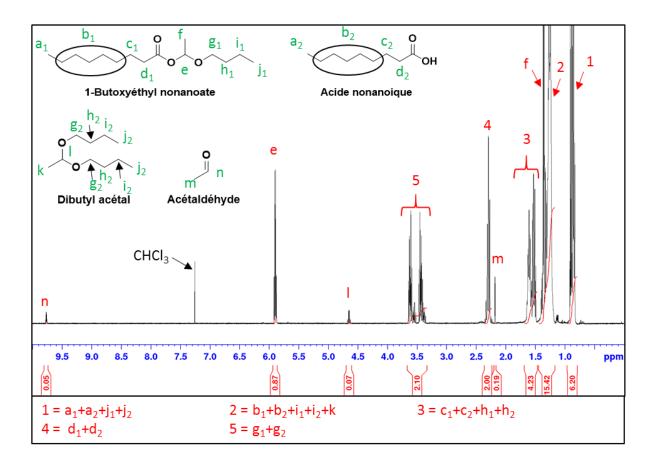


Figure 20 : RMN ¹H du brut réactionnel de la synthèse de 1-butoxyéthyl nonanoate dans le CDCl₃

Schéma 24 : Formation des produits secondaires : 1) hydrolyse de l'ester d'hémiacétal 2) alcoolyse de l'ester d'hémiacétal.

1.2. Synthèse de diesters de dihémiacétals

Le protocole de synthèse utilisé pour la fonctionnalisation de l'acide nonanoïque a ensuite été réutilisé pour convertir de la même façon de l'acide sébacique en 1,10-dibutoxyéthyl sébacate (**DBES**) (Schéma 25). L'acide sébacique étant difonctionnel, la quantité (en mole) de chacun des

autres composants a donc été doublée de façon à présenter 4 équivalents d'éther vinylique et 8.10⁻³ équivalents de catalyseur par équivalent d'acide.

Schéma 25 : Réaction de conversion de l'acide sébacique en 1,10-dibutoxyéthyl sébacate.

Comme la plupart des diacides, l'acide sébacique est un solide, insoluble dans les solvants apolaires. Il a cependant été décrit^{84,87} que les diesters de dihémiacétals, eux, sont non seulement solubles dans les solvants apolaires, mais aussi généralement des liquides (à T et P atmosphériques). La présence ou l'absence de solide dans le milieu réactionnel est donc un bon indicateur de la conversion. Au bout d'une semaine d'agitation, la quantité de solide encore présente dans le milieu réactionnel ne semblait pas avoir évolué. Au vue de la faible affinité du diacide pour les solvants apolaires, de la faible résistance des fonctions esters d'hémiacétals à l'eau contenue dans les solvants polaires et de l'inhomogénéité du milieu, aucune analyse RMN du milieu réactionnel dans sa totalité n'a pu être réalisée pour déterminer le taux de conversion au bout d'une semaine. Cependant, l'absence d'évolution de la quantité de poudre, correspondant au diacide, dans le milieu laisse présager une faible conversion et indique que dans le cas des diacides, doubler la quantité d'éther vinylique et de catalyseur n'est pas suffisant pour obtenir une aussi bonne conversion que dans le cas des monoacides. Cela est facilement expliqué par l'insolubilité du diacide dans l'éther vinylique, problème ayant jusque-là été réglé par l'utilisation de solvant⁸⁶ ou en effectuant la réaction à plus haute température.⁸⁴ Dans notre cas, nous avons voulu étudier l'impact de la quantité de catalyseur (soluble dans l'éther butylvinylique) sur la conversion de diacide en diester d'hémiacétal. La quantité de catalyseur a donc été augmentée de 8.10⁻³ eq pour 1 eq d'acide à 0,01, 0,015 ; 0,02 et 0,04 eq pour 1 eq d'acide. A partir de 0,02 eq, une solution limpide et une conversion de 96 % des fonctions acides a été obtenue au bout de 6h d'agitation (Cf. spectre en Annexe 1, Figure 2). Une solution limpide fut également obtenue pour 0,015 eq après 24h d'agitation mais le taux de conversion n'a pas été mesuré. Grâce à l'action du catalyseur, le diacide a donc été converti en diester de dihémiacétal à température ambiante et sans solvant.

Comme la température de dissociation de l'ester d'hémiacétal est fortement dépendante (Cf. Chapitre 1) de la structure de l'acide, et afin d'obtenir des diesters de dihémiacétals présentant des températures de dissociations différentes, deux autres diesters de dihémiacétals ont été synthétisés selon le protocole utilisant 0,02 eq de catalyseur par eq d'acide :

- Le dibutoxyéthyle dérivé du Pripol 1012 (dimère d'acide gras commercialisé par la société CRODA et dont le spectre RMN est présenté Annexe 1, Figure 3) dont la structure présente une chaîne carbonée plus longue que celle de l'acide sébacique ainsi qu'un cycle aliphatique qui (voir chapitre 1, partie 2.2.2.) devraient amener à une température de dissociation plus élevée que celle du **DBES**. 6 La conversion de ce diester de dihémiacétal, appelé **DBEdP**, fut de 90 % en 6h et son spectre RMN H est décrit en Annexe 1, Figure 4.
- Le 1,4-dibutoxyéthyl fumarate obtenu à partir de l'acide fumarique dont la structure présente une chaîne plus courte que l'acide sébacique, ainsi qu'une insaturation qui (voir chapitre 1, partie 2.2.2.) devraient amener une température de dissociation plus basse que celle du **DBES**. §6 La conversion de ce diester de dihémiacétal, nommé **DBEF**, fut de 99% après 24h d'agitation et son spectre RMN ¹H est décrit en Annexe 1, Figure 5.

Il est intéressant de noter lors de la synthèse du **DBEF** que la présence d'une insaturation, en position alpha de la fonction ester de l'ester d'hémiacétal, fait varier, en RMN ¹H, le déplacement chimique de l'un des pics caractéristiques de l'ester d'hémiacétal (COO-CHCH₃-O) de 5.91-5.92 ppm dans le cas du **BEN**, du **DBES** ou du **DBEdP** à 6 ppm dans le cas du **DBEF**. Les diesters de dihémiacétals obtenus sont montrés sur la Figure 21 et ont été purifiés de la même façon que le **BEN**, exception faite du **DBEF** dont l'étape de purification n'a pas été achevée avec succès. Les spectres correspondants au **DBES** et au **DBEdP** purifiés sont donc présentés respectivement en Annexe 1, Figures 6 et 7.

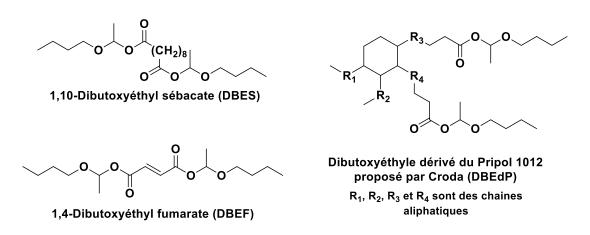


Figure 21 : Structures des différents diesters de dihémiacétals synthétisés.

2. Etude du comportement thermique des diesters de dihémiacétals

Les esters d'hémiacétals se dissocient sous influx thermique pour former l'acide carboxylique et l'éther vinylique correspondants. Nous aimerions utiliser cette propriété afin de les rendre activables à la demande et il est donc important pour cela de déterminer la température à laquelle les diesters de dihémiacétals se dissocient. Pour cela, les diesters de dihémiacétals précédemment synthétisés et purifiés ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique dynamique décrit dans des études antérieures.^{86,103,104}

2.1. Analyse dynamique

En analyse thermogravimétrique dynamique, une rampe de température est appliquée à l'échantillon pendant que l'évolution de sa masse est mesurée. Dans les travaux présentés dans d'autres études, 86,103,104 les fonctions esters d'hémiacétals étant intégrées dans un polymère thermoplastique, l'échantillon montre au moins deux pertes de masse en température : la première correspondant à la dissociation de l'ester d'hémiacétal et l'évaporation instantanée de l'éther vinylique libéré, et la seconde correspondant à la dégradation du reste du polymère. Les acides utilisés ici ne sont pas volatiles puisque dans le cas de l'acide sébacique, sa température d'ébullition est de 295 °C et sa pression de vapeur saturante est de 1,3 hPa à 183 °C. Dans le cas du Pripol, ses caractéristiques ne sont pas connues, cependant étant donné que sa structure comporte un nombre plus élevé de carbones que l'acide sébacique, sa température d'ébullition est estimée bien plus élevée que celle de l'acide sébacique, et sa pression de vapeur saturante est estimée plus faible. D'un autre côté, l'éther vinylique (l'éther butylvinylique) utilisé est lui fortement volatile avec une température d'ébullition de 94 °C et une pression de vapeur saturante de 51 hPa à 20 °C, nous nous attendons donc à observer une première perte de masse due à la dissociation suivie de l'évaporation de l'éther vinylique et une seconde perte de masse due à l'évaporation/dégradation de l'acide. Les courbes obtenues sont représentées Figure 22 et les températures de dissociation (T_{diss}) et de dégradation (T_{deg}) prises à l'onset (déterminées graphiquement (Cf. Annexe 1, Figure 8 et 9)) et au sommet du pic de la dérivée du signal respectivement sont rassemblés dans le Tableau 1. Le DBES est constitué de 2 éthers butylvinyliques de 100,16 g/mol chacun et d'un acide sébacique de 202,25 g/mol, la perte de masse attendue lors de son étape de dissociation est donc de 49,8 % de sa masse initiale. Le **DBEdP** est constitué d'éthers butylvinyliques et de Pripol 1012 dont la masse molaire équivalente par fonction acide a été déterminée comme étant égale à 288 g/équivalent, la perte de masse attendue lors de la dissociation du DBEdP est donc de 26 % de sa masse initiale. Dans le cas du DBES, une perte de masse due à l'évaporation de cyclohexane résiduel (issu de l'étape de purification) est observée avant 100 °C. Une seconde perte de masse, correspondant majoritairement à l'évaporation de l'éther vinylique, est observée entre 116 et 216 °C (216 °C = point le plus bas entre les deux pics de la dérivée) et associée à une perte de 57 % de la masse initiale. Dans le cas du DBEdP, la première perte de masse correspond à une perte de 26% de la masse initiale. Ces pertes de masses observées Figure 22 sont cohérentes avec celles attendues théoriquement, et sont donc considérées comme correspondant à la dissociation des esters d'hémiacétals.

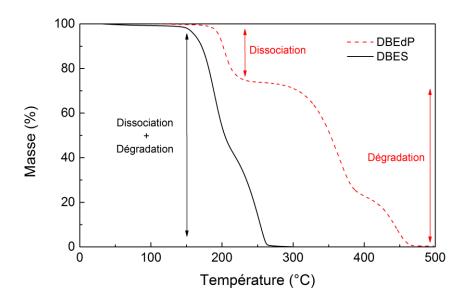


Figure 22 : Analyse thermogravimétrique du dibutoxyéthyle dérivé du Pripol 1012 (DBEdP) et du 1,10-dibutoxyéthyle sébacate (DBES).

Tableau 1 : Températures de dissociation et de dégradation des diesters de dihémiacétals synthétisés.

Echantillon	T _{diss} (onset)	T _{diss} (maximum)	T _{deg} (maximum)
DBES	145 °C	189 °C	255 °C
DBEdP	188 °C	203 °C	364 et 445 °C

Comme attendu⁸⁶ la présence d'un cycle aliphatique dans la structure du **DBEdP**, ainsi que d'une chaîne carbonée plus longue que pour **DBES**, mène à une température de dissociation plus élevée pour **DBEdP** que pour **DBES**. Mais cela entraîne aussi et surtout une température de dégradation bien plus proche de la température de dissociation dans le cas du **DBES** que dans le cas du **DBEdP**. Lors de cette analyse, les deux phénomènes (dissociation et dégradation) ne sont donc pas bien séparés dans le cas du **DBES** et se chevauchent (ce qui est bien visible sur courbe

de la dérivée de m = f(T)). Nous pourrions conclure qu'il serait plus avantageux d'envisager le **DBEdP** en tant qu'agent réparant puisque sa température de dégradation plus éloignée de celle de dissociation permettrait de s'assurer de l'absence de dégradation pendant le traitement thermique menant à la dissociation. Néanmoins, la température de début de dissociation du **DBES** est bien plus basse (à partir de 145 °C) que celle du **DBEdP**, et elle reste pourtant encore bien supérieure aux températures d'usage des revêtements de protection. C'est pourquoi nous envisageons de choisir le **DBES** plutôt que le **DBEdP** en tant qu'agent réparant. Néanmoins, pour cela il est important de vérifier qu'il sera possible de le dissocier sans pour autant le dégrader.

2.2. Analyse isotherme

Afin d'estimer s'il est possible de séparer les phénomènes de dissociation et de dégradation du **DBES** pendant le traitement thermique, différentes analyses thermogravimétriques en isotherme ont été réalisées. Les températures d'étude ont été choisies de manière à ce qu'elles soient proches ou inférieures à la température de l'onset de dissociation du **DBES**. Les températures testées étaient les suivantes : 100, 125, 140 et 150 °C et l'isotherme a été précédé d'une rampe en température de 10 °C/min à partir de l'ambiante. Les thermogrammes sont représentés Figure 23.

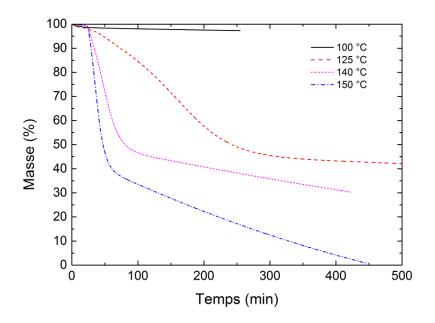


Figure 23 : Analyses thermogravimétriques en isotherme du DBES.

Comme attendu suite à l'analyse dynamique effectuée précédemment, aucune dissociation de la fonction ester d'hémiacétal n'est observée pour l'isotherme à 100 °C. A partir de 125 °C cependant, la dissociation complète de la fonction ester d'hémiacétal est observée aux différentes

températures et est suivie d'une dégradation ou évaporation plus ou moins lente de l'acide. Les courbes obtenues peuvent être découpées en 2 parties comme représentée Figure 24.

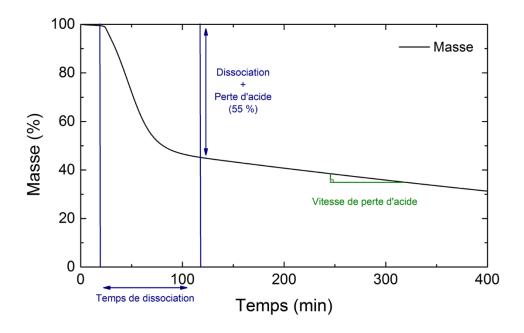


Figure 24 : Découpage en 2 parties de l'analyse isotherme à 140 °C du DBES.

La première partie, de cette courbe, présente une chute rapide de la masse de l'échantillon, attribuée à la dissociation de la fonction ester d'hémiacétal avec évaporation de l'éther butylvinylique, associée à une faible perte d'acide. La seconde partie où nous observons un changement de pente, avec une diminution plus faible et linéaire de la masse de l'échantillon, correspond à la perte d'acide au cours du temps. De la première partie, on peut déterminer le temps nécessaire à la dissociation complète de la fonction ester d'hémiacétal à cette température. Ce temps est obtenu grâce à l'exploitation de la dérivée de la perte de masse (Cf. Annexe 1, Figure 10). On peut aussi y déterminer une perte de masse sur cette période correspondant à l'évaporation de l'éther vinylique + une perte de l'acide libéré, et une vitesse apparente de dissociation. De la seconde partie, on peut déterminer une vitesse de dégradation/évaporation de l'acide par unité de temps (pente de la courbe). Cette perte de masse par unité de temps peut ensuite être extrapolée au temps de dissociation afin d'estimer la perte de masse liée à la dégradation de l'acide pendant cette dissociation. Les valeurs obtenues pour chaque température sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions de dissociation de DBES et de dégradation de l'acide libéré pendant la phase de dissociation en fonction de la température d'isotherme.

Température d'isotherme (°C)	125	140	150
Temps de dissociation (min)	370	95	70
Vitesse de perte d'acide (%/h)	0,7	3,1	6,8
Perte de masse (%) due à la			
dégradation/évaporation d'acide	4,3	4,9	7,9
estimée pendant la phase de	1,5	132	7,52
dissociation *			
Perte d'acide estimé (% molaire) en			
fonction de la perte de masse estimée	8,6	9,8	15,7
pendant la phase de dissociation **			

^{*} Déterminée en multipliant la vitesse de perte d'acide par le temps de dissociation.

Les temps de dissociation relevés entre 125 et 140 °C sont sensiblement différents, le temps de dissociation à 140 °C (95 min) représentant un quart du temps de dissociation observé à 125 °C (370 min), alors que les temps de dissociation à 140 et 150 °C sont relativement proches (95 et 70 min respectivement). La vitesse de dégradation/évaporation de l'acide est environ 4 fois plus élevée à 140 °C qu'à 125 °C et environ 10 fois plus élevée à 150 °C qu'à 125 °C. En comparant les pertes de masse obtenues pendant le temps de dissociation (exemple 55 % à 140 °C) et la perte de masse devant être théoriquement observée de par l'évaporation de l'éther vinylique (49,8 %), on remarque que la différence (5,2 %) correspond à peu près à la perte de masse due à la dégradation/évaporation d'acide estimée pendant le temps de dissociation (4,9%). Ceci valide l'hypothèse d'une faible dégradation/évaporation de l'acide concomitante au phénomène de dissociation. Les valeurs obtenues sont comprises entre 4 et 8 % et correspondent à une perte de 8 à 16 % de la quantité d'acide initiale ce qui est considéré comme faible, surtout à 125 et 140 °C où elles sont inférieures à 10 %. Il est donc possible de dissocier le DBES sans pour autant provoquer une dégradation/évaporation importante de l'acide à ces températures. Au vu de la combinaison entre un temps de dissociation court et une faible perte d'acide, 140°C est considérée comme la température optimale de dissociation du DBES et sera utilisée pour la suite de ces travaux.

^{**} Déterminée en divisant la perte de masse estimée correspondant à la perte d'acide par la proportion massique d'acide (50.2 %).

3. Etude de la réactivité du DBES avec des fonctions époxydes « milieu » de chaîne

Le but de ce projet est d'intégrer un diester de dihémiacétal dans une matrice époxydée et biosourcée pour une application de revêtement de protection contre la corrosion. Il a été énoncé dans le chapitre 1 que les systèmes correspondant au mieux à ces critères sont les matrices à base d'huiles époxydées. Ces matrices, contrairement à la plupart des matrices pétro-sourcées type bisphénol A diglycidyl éther (**DGEBA**), présentent des fonctions époxydes de type « milieu » de chaîne moins réactives que leurs homologues « bout » de chaîne ^{125–127} (Figure 25).

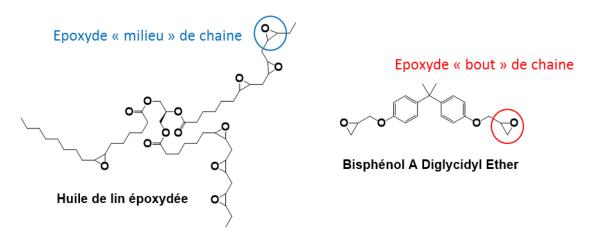


Figure 25 : Comparaison de la structure d'une huile époxydée avec la structure du bisphénol A diglycidyl éther.

Suite à cette constatation, la question suivante s'est posée : ce type de fonctions sera-t-il capable de réagir avec l'agent réparant (**DBES**) à la température à laquelle nous prévoyons de le dissocier et en absence de catalyseur ? Et si oui, en combien de temps ?

Afin de pouvoir apporter les réponses les plus précises possibles à ces questions, une étude modèle a été réalisée. Pour cela, le **DBES** synthétisé et purifié a été mélangé avec de l'oléate de méthyle époxydé synthétisé suivant le protocole proposé par *Decostanzi et al.*¹²⁸ Le mélange a été chauffé à 140 °C pendant 1h30 ou pendant 3h afin de provoquer la dissociation des fonctions esters d'hémiacétals et la réaction de l'acide ainsi libéré avec la fonction époxyde portée par l'oléate de méthyle (Schéma 26).

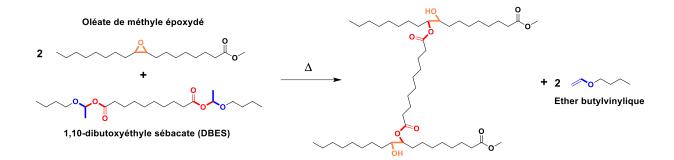


Schéma 26 : Réaction envisagée, en conditions stœchiométriques, du DBES avec l'oléate de méthyle époxydé.

L'oléate de méthyle époxydé a été sélectionné ici comme molécule modèle puisqu'il possède une fonction époxyde « milieu » de chaîne comme dans le cas des huiles époxydées. Cependant, contrairement à ces dernières il est monofonctionnel ce qui permet d'éviter la formation d'un réseau difficilement analysable par RMN lors de la réaction avec le **DBES**. Afin de favoriser le greffage du diacide sur l'oléate de méthyle, ce dernier a été placé en large excès dans le mélange afin qu'au moins 3 fonctions époxydes soient disponibles par fonction acide libérée lors du traitement thermique. Le spectre RMN du mélange correspondant, ainsi qu'un exemple après traitement thermique de 3h à 140 °C, sont présentés en Figure 26. Le spectre de l'oléate de méthyle époxydé est présenté en Annexe 1, Figure 13 pour référence.

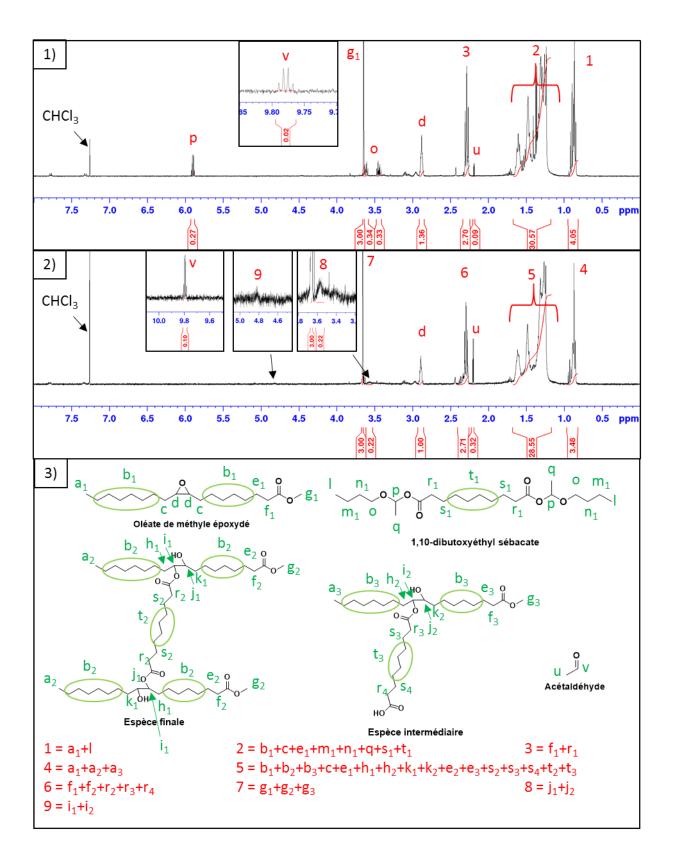


Figure 26 : 1) RMN ¹H du mélange entre l'acide sébacique et l'oléate de méthyle (1:6 mol/mol), 2) RMN ¹H du mélange entre l'acide sébacique et l'oléate de méthyle après 3h de chauffe à 140 °C et 3) structures associées aux produits présents dans le mélange.

Sur la Figure 26, il est possible d'observer la dissociation totale du diester de dihémiacétal révélée par la perte des signaux « p » et « o ». Il est également possible de voir une diminution du signal correspondant aux fonctions esters (f₁+f₂+r₂+r₃) qui est due à l'insolubilité de l'acide dans le chloroforme utilisé pour l'analyse. L'avancée de la réaction est mesurée en fonction de la quantité de fonctions époxydes consommées et de fonctions esters présentes en solution selon les Équations 6 et 7 détaillées dans la partie expérimentale. Il aurait également été possible d'utiliser l'intégration des signaux « i » et « j » respectivement à 4,82 et 3,57 ppm et correspondant aux signaux des protons de l'époxyde après ouverture. Cependant, la faible intensité de ces signaux ainsi que les nombreux couplages mènent à la formation de signaux larges difficiles à distinguer du bruit de fond (« i » est quasi indétectable après 1h30 de réaction, mais bien visible après 3h). Ces signaux i et j ne sont donc pas utilisables. Les consommations moyennes d'acides obtenues pour chaque méthode à 1h30 et 3h de traitement thermique à 140 °C sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Consommation de l'acide en fonction du temps de traitement thermique :

Temps de traitement thermique à 140 °C	1h30	3h
Proportion de fonctions acides ayant réagies (déterminée par la consommation en époxyde)	43 ± 8 %	87 ± 7 %
Proportion de fonctions acides ayant réagies (déterminée par la quantification des esters)	50 ± 7 %	95 ± 5 %

Ces résultats montrent que ces fonctions époxydes en milieu de chaîne ont une réactivité suffisante en l'absence de catalyseur pour réagir avec l'acide libéré lors de la dissociation du **DBES** à 140 °C. Cette réaction n'est cependant pas immédiate et prend un certain temps, mais semble évoluer linéairement d'après la méthode de détermination de la consommation en époxyde. Cette évolution linéaire de la consommation de l'acide peut être expliquée par le large excès de fonctions époxydes (qui devient de plus en plus large au fur et à mesure que l'acide est consommé) permettant de s'affranchir des limitations dues aux difficultés de rencontre entre les espèces.

Par cette expérience, la consommation de l'acide est estimée 29 et 31,5 % par heure, ce qui laisse présager d'une réaction quasi totale de l'acide en moins de 4h de traitement thermique dans

ces conditions. La différence obtenue entre les deux méthodes de calcul pourrait s'expliquer par la solubilité dans le chloroforme deutéré de l'espèce intermédiaire correspondant à la réaction de l'une des deux fonctions de l'acide avec un oléate de méthyle. Nous considérons donc la méthode consistant à mesurer l'évolution de la quantité de fonctions époxydes comme plus précise pour ce suivi.

Suite aux résultats obtenues dans la partie précédente indiquant une dégradation de 9,8 % de l'acide en 1h30 à 140 °C, soit 6,5 % par heure, la dégradation/évaporation maximale de l'acide durant ces 4h de réaction est estimée à 27 %. Au vu du résultat obtenu après 3 h de chauffe, nous pouvons conclure que lorsqu'en présence de fonctions époxydes, le taux d'acide se dégradant ne correspond pas à celui obtenu par analyse thermogravimétrique. Il est fort probable que cette différence s'explique par le fait que l'énergie thermique apportée au système soit consommée pour faire réagir l'acide avec les fonctions époxydes plutôt que pour l'évaporer/dégrader.

4. Compatibilité des fonctions esters d'hémiacétals avec les fonctions acides et amines

Après avoir posé les bases du système envisagé (matrice époxydée bio-sourcée contenant un agent réparant de type diester de dihémiacétal) et s'être assuré de pouvoir synthétiser un agent réparant qui peut être dissocié thermiquement en acide capable de réagir avec une matrice époxydée afin de provoquer une post-réticulation, il a fallu s'assurer que l'agent réparant était suffisamment stable en présence de durcisseurs de la matrice envisagée. Les durcisseurs les plus couramment utilisés sont les composés acides et/ou amines. Nous avons donc choisi, d'étudier la stabilité du 1,10-dibutoxyéthyl sébacate (**DBES**) et du 1,4-dibutoxyéthyl fumarate (**DBEF**) en présence de ces composés à température ambiante.

4.1. Compatibilité avec les acides

Afin d'établir la stabilité du **DBES** en présence d'acide, ce dernier a été mélangé avec de l'acide nonanoïque. Bien que le mélange ait été homogène et translucide au départ, la formation rapide (en 30 min) de cristaux blancs fut observée. Ces cristaux ont été récupérés et analysés par RMN ¹H et le spectre obtenu correspond à celui de l'acide sébacique. La même expérience a été réalisée en parallèle avec le **DBEF** et a montré encore une fois l'apparition de cristaux blancs qui se sont révélés être de l'acide fumarique par analyse RMN ¹H. Afin de comprendre pour quelle raison le diacide contenu dans les diesters de dihémiacétals était libéré, une analyse RMN ¹H du surnageant

a été réalisée. Dans le cas du mélange **DBEF**/acide nonanoïque, nous avons remarqué la présence de 2 signaux correspondant au CH d'une fonction ester d'hémiacétal (Figure 27), l'un à 6 ppm présent en faible quantité et correspondant à la fonction ester d'hémiacétal portée par le DBEF, et l'autre à 5,91 ppm correspondant à la fonction ester d'hémiacétal que l'on peut retrouver dans le **DBES** ou le **BEN** issu de la réaction de l'acide nonanoïque avec un éther vinylique. Le spectre complet de la phase liquide du mélange DBEF/acide nonanoïque est présenté Annexe 1, Figure 14. Ce résultat indique que les esters d'hémiacétals subissent une substitution de l'acide par l'acide nonanoïque, de la même façon que cela avait été démontré par Gallucci et Going⁸⁵ en présence d'acides forts (HCl ou acide trifluoroacétique). Bien que dans leurs travaux, Neitzel et al., 89,94 montrent qu'en présence d'une faible quantité de catalyseur à base de zinc les acides carboxyliques peuvent engager une réaction de substitution menant à l'ouverture d'un ester d'hémiacétal (Schéma 27), cette substitution par des acides faibles n'avait cependant jamais été démontrée en absence de catalyseur. L'acide nonanoïque, l'acide fumarique et l'acide sébacique sont des acides faibles, le fait de voir l'acide nonanoïque se substituer à ces derniers dans la fonction ester d'hémiacétal, sans présence de catalyseur, suggère donc que la force relative de l'acide et la présence de catalyseur ne joue pas de rôles déterminants dans la faisabilité de cette réaction d'échange. Nous suspectons que si la réaction ne présente pas d'équilibre et conduit à la formation quasi-quantitative de BEN, cela est due à l'insolubilité de l'acide sébacique (ou fumarique) qui provoque une séparation de phase. Dans le cas d'une formulation contenant du DBES et un durcisseur acide, cette réaction mènerait à l'obtention d'une matrice inhomogène due à la formation de cristaux. De plus, elle amènerait à l'obtention de durcisseur dont au moins l'une des fonctions acides serait convertie en ester d'hémiacétal ce qui impacterait la densité de réticulation du réseau. Egalement, l'ester d'hémiacétal formé par le durcisseur n'aurait pas les mêmes caractéristiques notamment au niveau de la température de dissociation que l'agent réparant initial et la qualité de la réparation pourrait donc être altérée. L'utilisation d'un durcisseur acide est donc à proscrire en présence de DBES.

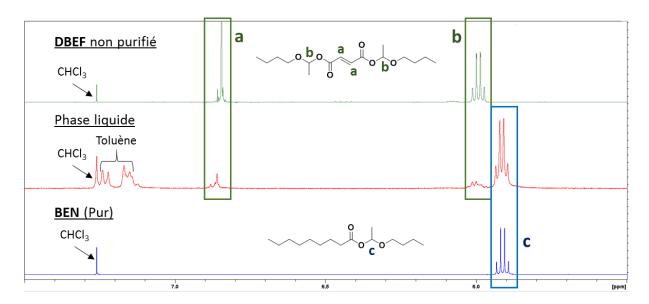


Figure 27 : Comparaison de la RMN¹H de la phase liquide du mélange DBEF/acide nonanoïque avec la RMN¹H du DBEF et du BEN. La présence de toluène dans la phase liquide du mélange DBEF/acide nonanoïque visait à être utilisée comme étalon externe mais n'a finalement pas été nécessaire.

Schéma 27 : Formation de poly(esteracétal) par substitution de l'acide impliqué dans la fonction ester d'hémiacétal en présence de catalyseur en zinc, d'après Neitzel et al.^{89,94}.

4.2. Compatibilité avec les amines

Afin d'établir la stabilité du **DBES** en présence d'amines, le **BEN** a été utilisé en tant que molécule référence et mélangé de façon stœchiométrique avec de la butylamine. L'analyse RMN ¹H de la butylamine dans le chloroforme est présentée en Annexe 1, Figure 15. Après 24h d'agitation à 20 °C, le mélange liquide et translucide a été prélevé et analysé par RMN ¹H dans du chloroforme et les spectres correspondant au mélange à t0 et à 24h d'agitation sont comparés sur la Figure 28. Outre une faible diminution du rapport d'amine sur ester d'hémiacétal (initialement 1/1), après 24h, il est possible de remarquer la présence de signaux n'étant pas présents sur le spectre du mélange initial. Ces signaux sont : un doublet de triplet à 1,91 ppm (p), un triplet à 2,11 ppm (q), un doublet de triplet à 3,21 ppm (r), un triplet de triplet à 3,31 ppm (s), un triplet à 3,61 ppm (t), un signal large à 5,6 ppm (u) et un quadruplet de triplet à 7,66 ppm (v).

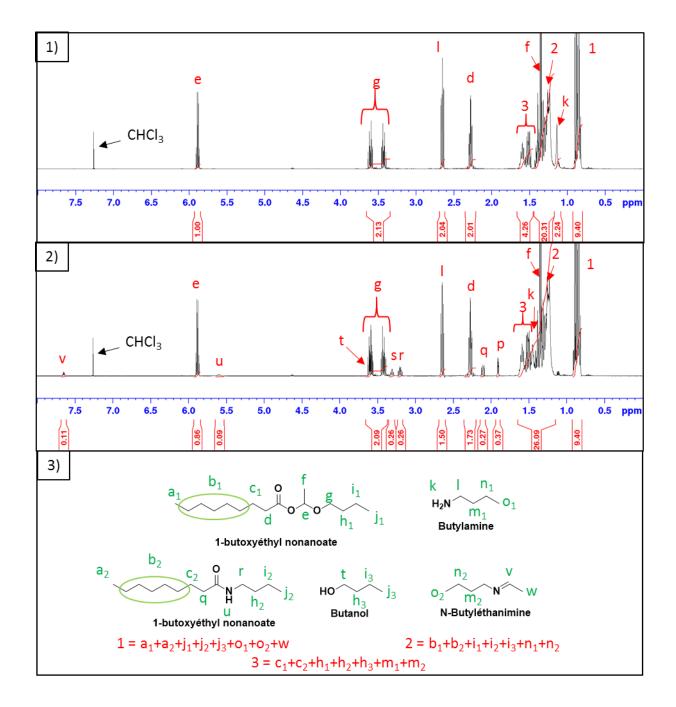


Figure 28 : 1) RMN ¹H du mélange entre BEN et butylamine juste après mise en contact (1:1 mol/mol), 2) RMN ¹H du mélange après 24h d'agitation à 20 °C et 3) structures associées aux produits présents dans le mélange.

Certains de ces pics pourraient être issus de l'addition de l'amine sur le carbone portant la fonction acide (Schéma 28) comme cela arrive avec les anhydrides, ¹²⁹ ce sont des réactions d'amidification ¹³⁰ ou de transamidification. ¹³¹

Aucune trace d'eau n'a été retrouvé lors de l'analyse RMN de l'amine qui a été séchée avant mélange. Cela rend faiblement probable l'hypothèse d'une dégradation de l'ester d'hémiacétal par de l'eau suivie de la réaction de l'amine avec la fonction acide libérée, qui demande par ailleurs l'utilisation d'une chauffe ou d'un catalyseur. ^{129,130} Egalement, la réaction de l'amine avec la fonction

hémiacétal pour former une imine et libérer de l'acide ainsi que du butanol semble peu probable au vu de l'activation thermique importante nécessaire en l'absence de catalyseur. ¹³² Notre hypothèse est donc l'addition directe de l'amine sur le carbone portant la fonction ester de l'ester d'hémiacétal, menant à la formation d'une amide et d'un hémiacétal (instable) se dissociant en acétaldéhyde et butanol. Cette hypothèse permet d'expliquer le triplet à 2,11 ppm (signal q) qui correspondrait alors au CH₂-CH₂-CO-NH-CH₂ ainsi que le multiplet à 3,21 ppm (signal r) qui correspondrait alors au CH₂-CO-NH-CH₂-CH₂. Egalement la présence du signal large à 5,6 ppm (u) semble être caractéristique du NH de la fonction amide. 133,134 Le triplet observé à 3,61 ppm (signal t) correspondrait, quant à lui, au CH2-CH2-OH du butanol libéré suite à l'addition de l'amine sur l'acide. L'absence de signaux correspondant à l'acétaldéhyde serait expliquée par sa haute réactivité avec l'amine¹³⁵ selon la réaction décrite Schéma 29 et justifierait également la présence du quadruplet de triplet observé à 7,66 ppm (signal v) qui correspondrait au N=CH-CH3 ainsi que le doublet de triplet à 1,91 ppm (signal p) qui correspondrait au CH₂-CH₂-N=CH-CH₃. Cette seconde réaction permet également d'expliquer pourquoi il y a plus d'amines consommées que d'esters d'hémiacétals. Seul le signal à 3,31 ppm (s) n'est pas expliqué, mais cette étude a pour but d'observer la stabilité de la fonction ester d'hémiacétal en présence d'amines, nous n'avons donc pas chercher à investiguer plus en détail ce point, et nous concluons que la fonction ester d'hémiacétal n'est pas stable en présence d'amines bien que la réaction soit lente à 20 °C. L'utilisation de durcisseurs amines est donc également à proscrire en présence de DBES.

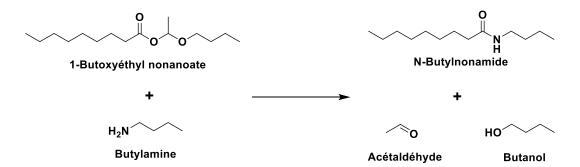


Schéma 28 : Réaction d'addition de la butylamine sur le BEN.

Schéma 29 : Réaction de l'acétaldéhyde avec la butylamine.

5. Conclusions

Dans ce chapitre, différents esters d'hémiacétals et diesters de dihémiacétals ont été synthétisés sans solvant et à basse température (température ambiante), avec un haut taux de conversion (≤ 87%) et en un temps de synthèse relativement court (6h). La plupart de ces produits de synthèse ont pu être purifiés par chromatographie flash. Les températures de dissociation des diesters de dihémiacétals purifiés ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique afin de déterminer le diester de dihémiacétal le plus apte à être utilisé en tant qu'agent réparant de matrice époxyde. L'analyse thermogravimétrique en isotherme du 1,10-dibutoxyéthyl sébacate (**DBES**) purifié, a permis de déterminer qu'il ne se dissociait pas à 100 °C et que 140 °C était la température optimale de dissociation. C'est-à-dire la température à laquelle le diester de dihémiacétal se dissocie tout en conservant un taux de dégradation/évaporation de l'acide libéré pouvant être considéré comme négligeable (<5%). Egalement, son temps de dissociation totale à cette température était de 80 min. Du fait de sa température de dissociation plus basse que celle du **DBEdP**, c'est ce diester de dihémiacétal qui a été choisi afin de servir d'agent réparant.

La réactivité du **DBES** à sa température optimale de dissociation avec de l'oléate de méthyle époxydé en excès, servant de molécule modèle porteuse de fonction époxyde « milieu » de chaîne, a été étudiée par RMN ¹H à différents temps de chauffe. Il a été montré qu'en présence de 3 fonctions époxydes par fonction ester d'hémiacétal, environ 27 % des fonctions acides issues de l'ester d'hémiacétal étaient consommées par heure. La réaction s'effectue donc bien en absence de catalyseur et, dans ces conditions, le temps de réaction pour avoir une consommation quasi totale des fonctions acides est inférieure à 4h.

La stabilité des fonctions esters d'hémiacétals en présence d'acides carboxyliques et d'amines a également été étudiée dans le but de déterminer si ces derniers pouvaient être utilisés en tant que durcisseurs de la matrice contenant l'agent réparant. En présence d'acides carboxyliques, la fonction ester d'hémiacétal subit une réaction de substitution rapide, menant à la cristallisation des diacides sébacique et fumarique dans le cas des diesters de dihémiacétals, ce qui rend difficile la réalisation d'une formulation contenant un monomère époxydé, un durcisseur acide et l'agent réparant envisagé sans provoquer la déprotection de l'agent réparant et la cristallisation du diacide libéré. En présence d'amines, la dégradation de l'ester d'hémiacétal est observée, avec la formation suspectée d'amides et d'imines. Bien que cette réaction soit lente à 20 °C, nous avons pris la décision de ne pas utiliser une formulation contenant un diester de dihémiacétal et une amine, afin d'être sûr de conserver le diester de dihémiacétal pour la réaction de post-réticulation.

Dans la suite de ce manuscrit, le **DBES** utilisé en tant qu'agent réparant sera intégré dans une matrice époxydée. Cette matrice ne pourra être réticulée ni par des fonctions acides, ni par des fonctions amines, et devra être réticulée à une température inférieure ou égale à 100 °C afin d'éviter la dissociation prématurée de l'agent réparant. L'utilisation d'une matrice époxydée réticulant par polymérisation radicalaire de fonctions acrylate sera donc envisagée.

6. Partie expérimentale

6.1. Matériel

L'acide nonanoïque, l'acide sébacique, l'acide fumarique, l'éther butylvinylique et la butylamine ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le mono-n-dodécyl phosphate a été acheté auprès de abcr GmbH et le Pripol 1012 nous a été généreusement fourni par Croda. L'oléate de méthyle époxydé a été obtenu selon le protocole présenté par Decostanzi et al.¹²⁸

6.2. Caractérisations

Analyse RMN

Les analyses RMN ¹H ont été réalisées via l'utilisation d'un spectromètre Bruker Avance de 400 MHz. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : angle d'impulsion = 30°, temps d'acquisition = 4 secondes, délai d'impulsion = 1 seconde et nombre de scans = 4. Les analyses ont été réalisées à température ambiante et les déplacements chimiques ont été reportés en parties par millions (ppm) par rapport à un étalon tétraméthylsilane. Les symboles utilisés pour la multiplicité des spins ont les correspondances suivantes : s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublet, t = triplet, dt = doublet de triplet, q_a = quadruplet, q_i = quintuplet, se = sextuplet, m = multiplet.

Chromatographie Flash

Les purifications par chromatoflash ont été réalisées via l'utilisation d'un appareil REVELERIS® de BUCHI équipé de détecteurs UV et ELSD et de colonnes de silice.

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous air à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Q50 de chez TA. En dynamique l'analyse a été réalisé par application d'une rampe de température de 10 °C/min de 25 à 300 ou 500 °C selon l'échantillon. En mode statique,

la température d'isotherme a été atteinte par l'intermédiaire d'une rampe en température à 10 °C/min.

6.3. Méthodes : Synthèse et Calculs

Synthèse de 1-butoxyéthyl nonanoate

La synthèse du 1-butoxyéthyl nonanoate (**BEN**) a été réalisée en mélangeant 1 g d'acide nonanoïque (1 eq, 6,3 10⁻³ moles) avec 1,3 g d'éther butylvinylique (2 eq, 1,23 10⁻² moles) en présence de 7 10⁻³ g de mono-n-dodécyl phosphate (0,004 eq, 2,5 10⁻⁵ moles) servant de catalyseur (acide phosphonique). Après 6h d'agitation, l'excès d'éther vinylique a été retiré sous vide et une RMN ¹H a été réalisée dans du chloroforme deutéré afin de déterminer le taux de conversion selon l'Équation 1. Le **BEN** a ensuite été séparé des sous-produits de réaction par chromatographie flash en utilisant un mélange d'éluant acétate d'éthyle/cyclohexane 3:97 (v/v).

Taux de conversion de l'acide =
$$\frac{\int -0 - C\mathbf{H}(CH_3) - 0}{\left(\frac{\int H_{\text{en } \alpha \text{ acide/ester}}}{\text{Nombre de } H_{\text{en } \alpha \text{ acide/ester}}}\right)}$$

Avec I = intégration.

Synthèse du 1,10-dibutoxyéthyl sébacate et autres diesters de dihémiacétals

La synthèse du 1,10-dibutoxyéthyl sébacate (**DBES**) a été réalisée en mélangeant 1 g d'acide sébacique (1 eq, 4,9 10⁻³ moles) avec 2 g d'éther butylvinylique (4 eq, 2 10⁻² moles) et en présence de 2,6 10⁻² g de mono-n-dodécyl phosphate (0,02 eq, 9,8 10⁻⁵ moles). Après 6 heures d'agitation, une analyse RMN ¹H a été réalisée dans du chloroforme deutéré afin de déterminer le taux de conversion. Le **DBES** a ensuite été séparé des sous-produits de réaction par chromatographie flash en utilisant un mélange d'éluant acétate d'éthyle/cyclohexane 3:97 (v/v). Le même protocole a été suivi pour la synthèse du **DBEdP** et du **DBEF**. Excepté que pour le **DBEF** qui n'a pas pu être purifié, la détermination du taux de conversion a été réalisé au bout de 24h.

Détermination de la masse équivalente du Pripol 1012 par fonctions acides

Afin de déterminer la masse équivalente du Pripol 1012 par fonctions acides, ce dernier a été mélangé en quantité connue avec de la benzophénone, de masse molaire 182,22 g/mol et intégrant pour 10 protons, dans du chloroforme deutéré avant d'être analysée par RMN ¹H. Pour obtenir la

quantité équivalente de fonctions acides, les intégrations correspondant à un seul proton porté par la benzophénone et par l'acide ont d'abord été obtenues via les équations suivantes :

Équation 2

Intégration pour 1H de benzophénone =
$$\frac{\int_{7,46}^{7,85} - C \textbf{\textit{H}}_{Ar}}{10}$$

Équation 3

Intégration pour une fonction acide =
$$\frac{\int_{2,30}^{2,40} -C\boldsymbol{H}_2 - COOH}{2}$$

La quantité équivalente de fonctions acides et la masse molaire par équivalent de fonction acide pour le Pripol 1012 ont ensuite été déterminées via l'équation suivante :

Équation 4

Masse molaire équivalente du Pripol 1012 par fonctions acides

$$= \frac{\text{Masse de Pripol 1012}}{(\frac{\text{Intégration pour une fonction acide}* n benzophénone}{\text{Intégration pour 1H de benzophénone}})}$$

Cet essai a été réalisé à 3 reprises et la valeur présentée chapitre 2 est une moyenne de ces 3 valeurs. Un exemple concret de détermination de cette masse molaire équivalente est donné en Annexe 1, Figure 16.

Détermination de la quantité de DBES avant réagi avec l'oléate de méthyle époxydé

Le mélange réalisé pour cette réaction modèle est le suivant : 100 mg d'oléate de méthyle époxydé (6 eq, 3,2 10⁻⁴ moles) a été mélangé avec 21 mg de DBES (1 eq, 5,3 10⁻⁵ moles) et agité pendant 10 min afin de préparer le mélange allant subir les traitements thermiques. Avant d'effectuer les traitements thermiques, le mélange a été analysé par RMN ¹H afin de quantifier proprement chaque espèce. Ce mélange initial a ensuite subi des prélèvements qui ont été chauffés pendant 1h30 ou 3h à 140 °C et une nouvelle analyse RMN ¹H a été réalisée à la fin de chaque temps de chauffe. La proportion d'acide ayant réagi a d'abord été déterminée, en utilisant le signal du méthyle de l'oléate de méthyle comme référence (3,66 ppm) qui n'est pas impacté par la réaction et étalonné à 3H, en fonction de la consommation des fonctions époxydes (2,90 ppm) selon les formules :

Équation 5

P_{Epoxyde consommé}

$$= \left(\frac{\int_{2,87}^{2,93} \text{CH}_2 - \text{C}_2 \boldsymbol{H}_2 \text{O} - \text{CH}_2(initiale) - \int_{2,87}^{2,93} \text{CH}_2 - \text{C}_2 \boldsymbol{H}_2 \text{O} - \text{CH}_2(finale)}{\int_{2,87}^{2,93} \text{CH}_2 - \text{C}_2 \boldsymbol{H}_2 \text{O} - \text{CH}_2(initiale)}\right) * 100$$

Équation 6

$$P_{Acide consomm\'e} = P_{Epoxyde consomm\'e} * 3$$

Avec P = proportion. Le rapport entre les fonctions acides et les fonctions époxydes étant de 1 pour 3, la proportion de fonctions acides consommée est obtenue en multipliant par 3 la consommation en fonctions époxydes.

Cette proportion a également été calculée en utilisant l'intégration des fonctions esters (2,30 ppm), en considérant qu'après dissociation l'acide formé étant insoluble dans le CDCl₃ toute intégration plus élevée que celle de l'oléate de méthyle correspond au greffage de l'acide sur l'oléate de méthyle de l'époxyde. Le calcul utilisé est le suivant :

Équation 7

P_{Acide consommé}

$$= \left(\frac{\int_{2,26}^{2,39} \mathrm{CH}_2 - \mathrm{C}\pmb{H}_2 - \mathrm{COOH} \; (Finale) - \int_{2,26}^{2,39} \mathrm{CH}_2 - \mathrm{C}\pmb{H}_2 - \mathrm{COOH} \; (Ol\acute{e}ate \; de \; m\acute{e}thyle)}{\int_{2,26}^{2,39} \mathrm{CH}_2 - \mathrm{C}\pmb{H}_2 - \mathrm{COOH} \; (initiale) - \int_{2,26}^{2,39} \mathrm{CH}_2 - \mathrm{C}\pmb{H}_2 - \mathrm{COOH} \; (Ol\acute{e}ate \; de \; m\acute{e}thyle)}\right) * 100$$

Avec P = proportion.

L'ordre de grandeur est confirmé par comparaison des deux résultats. Cette expérience a été réalisée à 3 reprises et les valeurs présentées chapitre 2 sont des moyennes des 3 valeurs obtenues expérimentalement.

Réactions des diesters de dihémiacétals avec de l'acide nonanoïque

Afin d'établir la stabilité du **DBES** en présence d'acide, 1 g de **DBES** (1 eq, 2,5 10⁻³ moles) a été mélangé avec 0,8 g d'acide nonanoïque (2 eq, 5 10⁻³ moles) dans un tube à hémolyse à 20 °C (température ambiante). L'excès de molécules acides vise à obtenir une quantité équivalente de fonctions acides par rapport à la quantité de fonction ester d'hémiacétal. Ces proportions ont également été appliquées au mélange **DBEF**/acide nonanoïque.

Réaction du 1-butoxyéthyl nonanoate avec la butylamine

Le mélange utilisé pour cette réaction modèle est le suivant : 0,5 g de **BEN** (1 eq, 1,9 10⁻³ moles) a été mélangé avec 0,14 g de butylamine (1 eq, 1,9 10⁻³ moles) dans un tube à hémolyse pendant 24h à 20 °C (température de la pièce) avant d'être analysé par RMN ¹H dans du chloroforme.

Chapitre III

Elaboration et caractérisations thermique et électrochimique d'un revêtement bio-sourcé autoréparant

Sommaire:

1. S	ynthèse et caractérisation d'une huile de lin époxydée acrylée	79
1.1.	Synthèse de l'huile époxydée acrylée	80
1.2.	Caractérisation de l'huile époxydée acrylée	81
2. A	gents de formulation	83
2.1.	Synthèse d'un promoteur d'adhérence	83
2.2.	Compatibilité du promoteur d'adhérence avec les esters d'hémiacétals	86
3. F	o r mulation	88
3.1.	Formulation en phase solvant	88
3.2.	Formulation via l'utilisation de diluant réactif	89
4. C	aractérisation des propriétés de la matrice et impact de l'agent réparant	91
4.1.	Détermination de la température de transition vitreuse	92
4.2.	Caractérisation des propriétés barrière	93
4.3.	Evolution des propriétés barrière en présence de défauts	98
5. R	éparation de la matrice via l'utilisation de l'agent réparant	102
6. C	onclusions	103
7. P	artie expérimentale	105
7.1.	Matériel	105
7.2.	Caractérisation	105
7.3.	Méthodes	106

Ce troisième chapitre présentera tout d'abord l'élaboration et la formulation d'une matrice pouvant être réticulée à une température inférieure à 100 °C, sans utilisation de durcisseur et présentant des fonctions époxydes résiduelles après réticulation. Pour cela, nous nous intéresserons à la synthèse d'une huile époxydée acrylée, pouvant polymériser par polymérisation radicalaire. Sa capacité à polymériser sous UV et ses propriétés thermiques une fois réticulé seront ensuite étudiées. Dans un second temps, la synthèse d'un agent de formulation qui vise à améliorer les propriétés de mouillage et d'adhérence de cette matrice sur substrat métallique sera évoquée. Suite à une étape de formulation, les caractérisations des propriétés thermiques et électrochimiques des revêtements obtenus seront présentées, et l'impact de l'ajout de l'agent réparant sur ces propriétés sera étudié afin de démontrer sa capacité à induire une post réticulation de la matrice. Finalement, la capacité de la matrice ainsi formulée à refermer des blessures, perforantes mais de faible taille, sera étudiée.

1. Synthèse et caractérisation d'une huile de lin époxydée acrylée

Comme indiqué dans les chapitres 1 et 2, les huiles naturelles époxydées présentent plusieurs avantages. Elles sont bio-sourcées, elles possèdent une fonctionnalité suffisante pour présenter des fonctions surnuméraires après réticulation, et sont suffisamment hydrophobes pour être envisagées pour une application de protection contre la corrosion. Ces huiles sont constituées d'un mélange de triglycérides qui comportent une quantité variable de fonctions époxydes par triglycéride, dépendante de sa variété naturelle et de sa provenance. L'huile de lin époxydée, Merginate ELO, contenant environ 5 fonctions époxydes (structure type d'une huile de lin époxydée présentée Figure 29) a été choisie pour cette étude.

Figure 29 : Structure type d'une huile de lin présentant 5 fonctions époxydes.

A notre connaissance, il existe deux techniques pour polymériser des matrices porteuses de fonctions époxydes sans l'utilisation de durcisseurs. La première consiste à provoquer la polymérisation cationique par ouverture de cycles oxiranes, ¹¹⁵ et la seconde à modifier les fonctions époxydes afin de greffer des fonctions de type acrylate ou méthacrylate qui seront polymérisables

via la génération de radicaux.¹³⁶ En plus d'éviter l'utilisation de durcisseurs dans la formulation, ces deux techniques autorisent la polymérisation sous UV, ce qui permet d'effectuer la polymérisation à des températures inférieures à 100 °C. Néanmoins, la technique de polymérisation par ouverture de cycle est difficilement contrôlable et l'amorceur utilisé pour amorcer cette polymérisation libère des espèces ioniques qui peuvent influer sur l'intégrité des fonctions esters d'hémiacétals (dissociation et formation de paires d'ions possibles (Cf. : chapitre 1)) ; cette technique ne sera donc pas utilisée et le greffage de fonctions polymérisables par voie radicalaire lui sera préférée.

1.1. Synthèse de l'huile époxydée acrylée

S'inspirant des travaux de La Scala et al,¹³⁶ une huile époxydée acrylée a été synthétisée, selon la réaction présentée sur le Schéma 30, par addition à 80 °C d'acide acrylique sur une huile de lin Merginate ELO fournie par HOBUM Oleochemical GmbH, et en présence de triphénylphosphine (catalyseur) et d'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation). Cette réaction a été réalisée sur 8h et le taux de greffage a été déterminé par RMN ¹H après purification. Le spectre RMN ¹H ayant servi à déterminer les taux de greffage de fonctions acrylate est présenté en Annexe 2, Figure 2. Les quantités de fonctions époxydes restantes et d'acrylates greffés ont été calculées selon les Équation 8 et Équation 9 (Cf. partie Méthodes) et sont présentées Tableau 4.

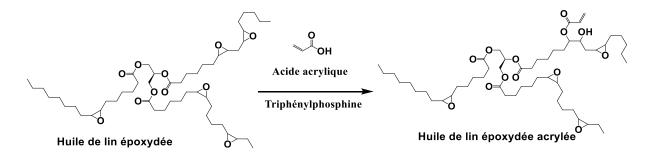


Schéma 30 : Réaction d'acrylation d'une huile de lin époxydée.

Le nombre de fonctions acrylates greffées et le nombre de fonctions époxydes résiduelles sont donc respectivement de 1,3 et 2,9 pour 8 h. Il est possible de remarquer que la perte de fonctions époxydes (initialement égale à 5) n'est pas équivalente au nombre de fonctions acrylates greffées. Ce phénomène est expliqué par l'équipe de Webster via la formation d'oligomères d'huile issus de la réactivité des fonctions hydroxyles, formées lors du greffage des fonctions acrylates, avec les fonctions époxydes. 137,138

Une fonction acrylate réagit avec 2 monomères lors de la polymérisation, il est donc admis que la présence de plus d'une fonction acrylate par triglycéride mènera à la formation d'un réseau réticulé. L'utilisation de cette huile comme matrice, devrait donc permettre l'obtention d'un réseau

faiblement réticulé ainsi que la conservation d'un maximum de fonctions époxydes pouvant servir ensuite pour la réparation. Nous espérons que cette faible densité de réticulation permettra à la matrice de s'écouler sous influx thermique afin de réparer d'éventuels défauts.

Tableau 4 : Comparaison de la fonctionnalité de l'huile avant et après greffage de fonctions acrylates.

Temps de	Nombre de fonctions	Nombre de fonctions	
réaction	époxydes par triglycérides	acrylates par triglycérides	
Etat initial	5	0	
8 h 2,9		1,3	

1.2. Caractérisation de l'huile époxydée acrylée

Après synthèse, la capacité de polymérisation de l'huile époxydée acrylée sous UV a été déterminée par utilisation d'une unité de production UV-curing (Fusion UV) et par analyse du suivi réactionnel par spectroscopie IR avant et après passage sous rayonnement UV. L'analyse IR de l'huile époxydée acrylée avant irradiation UV est présentée Figure 30 et montre la présence de signaux à 1618 et 1635 cm⁻¹ correspondant aux fonctions vinyliques. Afin de quantifier la consommation de ces fonctions, l'aire de ces pics a été mesurée avant et après exposition aux UV (d'une couche d'huile appliquée sur Téflon à l'aide d'un applicateur Baker de 200 μm) et comparée à l'aire relevée sous les pics entre 2650 et 3050 cm⁻¹ correspondant aux liaisons C-H et servant de référence. Les valeurs obtenues sur la couche supérieure du matériau formé (dont l'épaisseur est de 150 μm) en fonction du nombre de passage aux UV sont présentés Tableau 5.

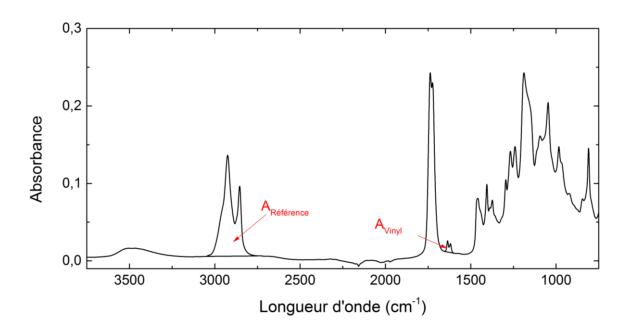


Figure 30 : Spectre IR de l'huile époxydée acrylée avant passage sous irradiation UV.

Tableau 5 : Consommation des fonctions vinyles en fonction du nombre de passages sous rayonnement UV pour un revêtement de 150 µm.

Nombre de passages sous	2	4	6
rayonnement UV	2	4	0
Quantité de fonctions	QQ	96	06
consommées (%)	00	90	90

Le Tableau 5 indique un taux de conversion des fonctions vinyles de l'huile époxydée acrylée élevé après de 2 passages, ce qui dévoile une grande réactivité des fonctions acrylates aux UV. Un maximum de polymérisation d'une valeur de 96% est obtenu après 4 passages sous rayonnement UV. Il faut donc 4 passages pour obtenir un matériau pour lequel quasiment toutes les fonctions acrylates sont consommées. Une analyse complémentaire de la quantité de fonctions consommées sur la face du revêtement à l'interface avec le substrat a été effectuée. Les résultats indiquent que les UV traversent bien le revêtement (dû à sa transparence) et que la réticulation est aussi efficace à cœur qu'en surface.

Après homopolymérisation de l'huile, le matériau a également été étudiée par DSC afin de déterminer sa température de transition vitreuse. Pour cela, le maximum du pic de la dérivée a été obtenu par ajustement de cette dernière avec une gaussienne (Cf. Annexe 2, Figure 3). Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 31 et indique une température de transition vitreuse de -39 °C.

Cette faible température de transition vitreuse confirme la faible densité de réticulation du matériau qui sera utilisé comme matrice.

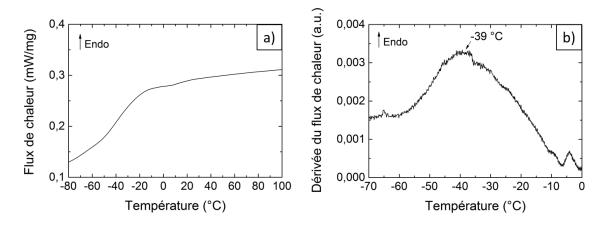


Figure 31 : a) Courbe DSC de l'huile homopolymérisée et b) sa dérivée.

2. Agents de formulation

Afin d'appliquer les revêtements sur substrat métallique, l'huile fonctionnalisée a été appliquée seule pour obtenir le revêtement de référence de l'étude. Malheureusement, les revêtements réalisés à base d'huile époxydée acrylée et réticulés par UV ont présenté une faible adhérence au substrat ainsi que des cratères et divers défauts. Ces défauts traduisent une mauvaise affinité de l'huile pour le substrat. Il a donc été nécessaire de modifier la formulation pour s'affranchir de ces problèmes. Un promoteur d'adhérence a donc été synthétisé afin d'améliorer l'affinité de cette huile fonctionnalisée pour le substrat.

2.1. Synthèse d'un promoteur d'adhérence

Le rôle d'un promoteur d'adhérence est à la fois de créer des liaisons physiques et/ou covalentes avec le substrat, mais aussi de copolymériser avec la matrice pour permettre d'accrocher cette dernière au substrat. Dans notre cas, le promoteur d'adhérence ne devrait, idéalement, contenir ni acide, ni amine, ni alcool réactif puisque ces fonctions pourraient réagir avec les fonctions ester d'hémiacétal portées par l'agent réparant. Néanmoins, ces fonctions étant celles qui vont permettre l'affinité de la molécule avec le substrat, leur utilisation est inévitable.

Au vu de son affinité et son efficacité d'adhésion sur toutes sortes de substrats inorganiques, ¹³⁹ la fonction catéchol (Figure 32) a été choisie comme partie ayant une affinité avec le substrat métallique. Cette fonction contient certes deux groupements hydroxyles en ortho l'une de l'autre sur un cycle aromatique, mais nous espérons que ces dernières seront suffisamment peu réactives

pour ne pas réagir avec l'agent réparant entre l'étape de formulation et celle de l'application. Afin d'amener une affinité pour l'huile, une fonction acrylate, capable de copolymériser avec l'huile sera greffée sur la fonction catéchol.

Figure 32 : Structure d'une fonction catéchol.

Il existe de nombreux travaux détaillant la formation d'acrylates ou méthacrylates porteurs de fonctions catéchols¹⁴⁰ qui peuvent donc copolymériser avec la matrice. Bien que certains travaux évoquent leur synthèse par estérification via la réaction d'un acide porteur d'une fonction catéchol avec un acrylate/méthacrylate porteur d'une fonction alcool.¹⁴¹ La plupart d'entre eux sont synthétisés via une réaction d'amidification entre une amine porteuse de fonction catéchol et un acide acrylique ou méthacrylique, ou bien d'un acide porteur d'une fonction catéchol et une acrylamide ou méthacrylamide primaire.¹⁴⁰ S'inspirant des travaux réalisés par *Patil et al*,¹⁴² nous avons synthétisé une acrylamide porteuse d'un groupement catéchol par une réaction d'amidification entre de la dopamine et un chlorure d'acryloyle. Cette synthèse s'effectue en 3 étapes. Tout d'abord la dopamine est mélangée à du borax en solution basique afin de protéger les fonctions catéchols. Le chlorure d'acryloyle est ensuite ajouté à la solution afin de provoquer la réaction d'amidification, et pour finir, le pH de la solution est ramené à 1 par utilisation d'acide chlorhydrique afin de déprotéger les fonctions catéchol (Schéma 31).¹⁴³

Schéma 31 : Synthèse en 3 étapes du N-(3,4-dihydroxyphénéthyl)acrylamide : 1) Protection de la fonction catéchol, 2) réaction d'amidification et 3) déprotection de la fonction catéchol.

Le spectre RMN ¹H du produit final obtenu est présenté sur la Figure 33 et les déplacements chimiques de chacun des signaux sont présentés en Annexe 2, Informations complémentaires. Ce spectre RMN correspond parfaitement au produit attendu et sa compatibilité avec l'agent réparant est étudiée dans la partie suivante.

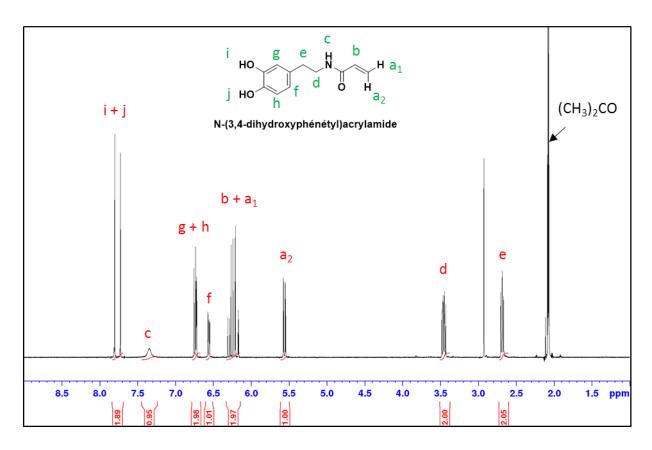


Figure 33 : RMN ¹H du N-(3,4-dihydroxyphénétyl)acrylamide dans de l'acétone d6.

2.2. Compatibilité du promoteur d'adhérence avec les esters d'hémiacétals

Au vu de la présence de fonctions alcools (fonction catéchol) sur le promoteur d'adhérence, il a été nécessaire d'observer si ce dernier, réagissait ou non avec les fonctions esters d'hémiacétals de l'agent réparant envisagé, et à quelle vitesse. L'agent d'adhérence étant un solide, il a été mélangé au 1,10-dibutoxyéthyl sébacate **DBES** dans de l'acétone dans lequel les deux produits sont miscibles, et agité pendant 1 h. Les concentrations de promoteur d'adhérence et de DBES dissous dans l'acétone sont de 1,6 et 1,3 mol.L⁻¹, respectivement, et les spectres RMN ¹H obtenus lors de la réalisation du mélange et après 1 h d'agitation sont présentés sur la Figure 34.

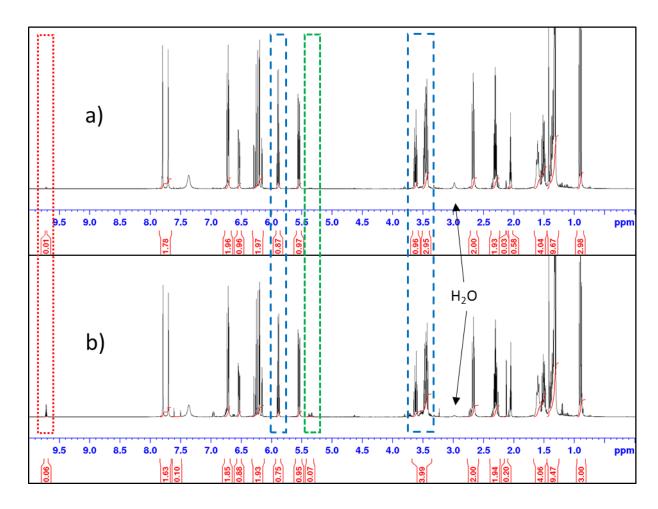


Figure 34 : RMN ¹H du mélange entre le N-(3,4-dihydroxyphénétyl)acrylamide et le 1,10-dibutoxyéthyl sébacate dans l'acétone : a) juste après mise en contact et b) après 1 h d'agitation.

Sur les spectres (Figure 34), on peut noter, en observant les signaux situés à 5,91 et entre 3,38 et 3,69 ppm (encadrés par des tirets bleu éloignés), une dégradation d'environ 14% des fonctions esters d'hémiacétals présentes initialement. Au vu de la formation d'un pic caractéristique de l'acétaldéhyde à 9,75 ppm (encadré par des points rouges), on peut considérer que cette dégradation est au moins partiellement liée à la réaction des fonctions esters d'hémiacétals avec de l'eau présente dans le milieu (contenue dans le solvant ou apportée par l'agent d'adhérence dont nous suspectons l'hygroscopie). Néanmoins, la présence de signaux entre 5,3 et 5,5 ppm (encadrés par des tirets verts) après 1 h d'agitation, indiquent la présence de fonctions acétals issus de réactions entre les fonctions hydroxyles portées par l'agent d'adhérence et les fonctions esters d'hémiacétals portées par l'agent réparant. La mise en contact de l'agent d'adhérence et de l'agent réparant mène donc à la dégradation de ces derniers. Cependant, cette réaction étant relativement lente (à peine 14% de fonctions esters d'hémiacétals dégradées, en conditions stœchiométriques et en une heure de contact), nous considérons que le temps pendant lequel les produits seront en contact, entre l'étape de formulation et celle d'application/réticulation, sera négligeable (quelques minutes) et ne mènera pas à une dégradation significative des agents réparant et d'adhérence.

3. Formulation

Après synthèse du promoteur d'adhérence ((3,4-dihydroxyphénétyl)acrylamide), l'impact de son intégration dans le revêtement à base d'huile époxydée acrylée sur les propriétés d'adhésion et de mouillage a été étudié. L'agent d'adhérence étant un solide insoluble dans l'huile, il a fallu trouver un moyen de le solubiliser dans un produit miscible à l'huile. Pour cela deux solutions pouvaient être envisagées : l'utilisation de solvant ou l'utilisation de diluant réactif. Ces deux solutions ont été testées et sont détaillées dans cette partie.

3.1. Formulation en phase solvant

L'utilisation d'un solvant afin de solubiliser l'agent d'adhérence et de le mélanger à l'huile époxydée acrylée a tout semblée la voie la plus simple. Pour cela, l'acétone paraît un solvant idéal. En effet, il solubilise l'agent d'adhérence, il est miscible avec l'huile époxydée acrylée, ne présente pas de toxicité avérée, mais c'est surtout un solvant qui possède une température d'ébullition basse (56 °C) et une pression de vapeur saturante élevée (22,8 kPa à 20 °C), et sera donc facilement éliminable du revêtement. Afin d'observer l'impact de l'agent d'adhérence, deux formulations contenant de l'acétone ont été réalisées dans les proportions indiquées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Composition des échantillons en phase solvant.

Revêtement	Témoin	Contenant l'agent d'adhérence
Masse d'huile époxydée acrylée (g)	1	1
Masse d'acétone (g)	0,1	0,1
Masse d'agent d'adhérence (g)	0	0,02

Les formulations ont ensuite été déposées et appliquées sur substrat acier avant d'être réticulées. Les revêtements obtenus présentaient une épaisseur d'environs 40 µm, malgré l'utilisation d'un barreau permettant l'obtention de revêtements de 150 µm d'épaisseur, ce qui s'explique par la très faible viscosité du mélange, apporté par la dilution dans l'acétone. La formulation témoin ainsi appliquée et réticulée a démontré sa faible adhésion au substrat par la formation de craquelures, de décollements et d'un enroulement du revêtement sur lui-même quelques heures après réticulation (Figure 35a). La formulation contenant l'agent d'adhérence, au contraire, n'a montré aucun signe

de décollement ou de craquelure. Après 24h, l'adhésion du revêtement au substrat a été évaluée par test de quadrillage. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure 35 b.

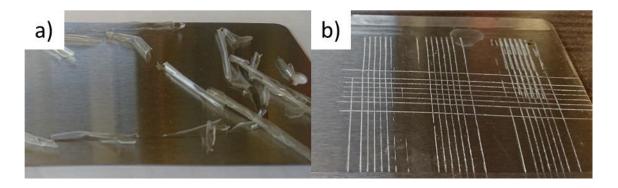


Figure 35 : a) Décollement et enroulement sur lui-même du revêtement issu de la formulation témoin quelques heures après réticulation et b) test de quadrillage effectué sur le revêtement issu de la formulation contenant l'agent d'adhérence 24h après réticulation.

Comme il est possible de l'observer sur la Figure 35, bien que la formulation sans agent d'adhérence n'adhère pas du tout, le test de quadrillage effectué sur l'échantillon contenant le promoteur d'adhérence montre une adhésion importante à laquelle nous attribuons la note de 1 selon la classification ISO 2409 (détachement de petites écailles aux intersections et sur moins de 5% de la zone quadrillée), ce qui montre l'efficacité du promoteur synthétisé. De plus, la formulation contenant le promoteur d'adhérence montre de très bonnes propriétés de mouillage du substrat. Néanmoins, lors de l'étape de réticulation sous UV, de petits défauts se forment dans le film qui se trouve transpercé par endroits. L'apparition de ces défauts, lors de l'étape de réticulation, est attribuée à l'évaporation rapide de l'acétone, sous l'effet de la chaleur dégagée par la lampe, qui cause la formation de défauts. C'est pourquoi le remplacement du solvant par un diluant réactif a ensuite été envisagé.

3.2. Formulation via l'utilisation de diluant réactif

Le but de l'utilisation de diluant réactif est, comme dans le cas de l'utilisation de solvant, de solubiliser l'agent d'adhérence et de le rendre ainsi miscible avec la matrice à base d'huile époxydée acrylée, il diminue aussi la viscosité du mélange. Cependant, il a également pour rôle de copolymériser avec la matrice afin d'éviter tout phénomène d'évaporation pouvant altérer l'aspect de surface. Pour cela nous avons choisi des dérivés d'acides acryliques ou méthacryliques inertes vis-à-vis de l'agent réparant ou de l'agent d'adhérence. La liste exhaustive des diluants réactifs envisagés est présentée en Annexe 2, Tableau 1 et la solubilité de l'agent d'adhérence dans ces derniers a été évaluée en mélangeant environ 10 mg d'agent d'adhérence dans 1 ml de « diluant réactif ».

Parmi les composés testés, celui pour lequel le promoteur d'adhérence a montré la meilleure solubilité est le N,N-diméthyl acrylamide. Malgré son caractère toxique par ingurgitation et le fait qu'il ne puisse pas être aisément bio-sourcé, nous avons décidé de l'utiliser afin d'aboutir à la démonstration du concept de réparation. 5, 10 et 15 %m de promoteur d'adhérence ont été mélangé dans le N,N-diméthyl acrylamide pour en étudier la solubilité. Une solubilité complète a été observée jusqu'à 10%. Nous avons donc choisi ce rapport et la formulation présentée dans le Tableau 7 a donc été réalisée.

Tableau 7 : Composition de la formulation contenant le diluant réactif.

Composés	Masse (g)	Masse (%)	Nombre de moles
Huile époxydée acrylée	1	78	1.0 10 ⁻¹
Diluant réactif	0,26	20	2.6 10 ⁻¹
Promoteur d'adhérence	0,026	2	1,3 10 ⁻²

Cette formulation a été appliquée sur acier et aluminium avant d'être réticulée par UV. L'épaisseur des revêtements obtenus était d'environ 80 µm malgré l'utilisation d'un barreau permettant l'obtention de revêtements de 150 µm d'épaisseur. Encore une fois, la différence entre ces deux valeurs s'explique par la faible viscosité du mélange. Les revêtements obtenus avec cette formulation ont également été soumis au test d'adhésion par quadrillage (Figure 36a.). Là encore, nous attribuons la note de 1 selon la classification ISO 2409 (détachement de petites écailles aux intersections et sur moins de 5% de la zone quadrillée). L'adhésion est donc considérée comme équivalente à celle des revêtements obtenus avec la formulation contenant l'agent d'adhérence en voie solvant. Cependant, contrairement aux formulations obtenues par utilisation de solvant, les revêtements obtenus ici ont montré un aspect de surface plutôt satisfaisant (présence de quelques défauts visibles à l'œil, mais non visibles sur la photo en Figure 36b.). La formulation contenant du N,N-diméthyl acrylamide et du (3,4-dihydroxyphénéthyl)acrylamide constituera donc la matrice utilisée dans le reste de cette étude.

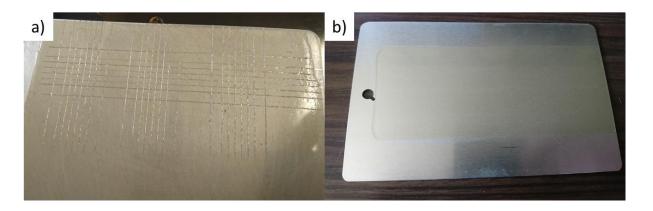


Figure 36 : a) Test de quadrillage et b) aspect de surface d'un revêtement de 80 µm d'épaisseur obtenu via l'utilisation de N,N-diméthyle acrylamide en tant que diluant réactif.

4. Caractérisation des propriétés de la matrice et impact de l'agent réparant

Après avoir défini la formulation des revêtements, leurs propriétés thermiques ont été caractérisées par DSC et leurs propriétés barrière par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'impact de l'ajout de l'agent réparant et sa capacité à réagir avec la matrice sous traitement thermique ont également été étudiées via ces deux techniques. Quatre revêtements seront donc considérés :

- Le revêtement formulé (RF) présenté dans la partie précédente, qui servira de référence.
- Un revêtement contenant le diester de dihémiacétal (**REH**).
- Un revêtement contenant le diester de dihémiacétal et ayant subi un traitement thermique de 6 h à 140 °C (**REHT**).
- Le revêtement formulé ayant subi un traitement thermique de 6 h à 140 °C (**RFT**).

La composition détaillée de chacun de ces revêtements est présentée Tableau 8.

Tableau 8 : Composition des quatre revêtements de étudiés.

	Revêtement formulé (RF)	Revêtement formulé traité thermiquement* (RFT)	Revêtement contenant le diester de dihémiacétal (REH)	Revêtement contenant le diester de dihémiacétal et traité thermiquement* (REHT)
Huile époxydée acrylée	100 g	100 g	100 g	100 g
Diester de dihémiacétal	-	-	20 g	20 g
(3,4- dihydroxyphénétyl)acrylamide	2.6 g	2.6 g	2.6 g	2.6 g
N,N-diméthyl acrylamide	26 g	26 g	26 g	26 g
Epaisseur	70-80 μm	70-80 μm	55-70 μm	55-70 μm

^{*140 °}C pendant 6 h.

4.1. Détermination de la température de transition vitreuse

Les propriétés thermiques de **RF** ont été caractérisées par DSC. D'après la loi de Fox (Cf. partie Méthodes) la Tg d'un copolymère statistique d'huile époxydée acrylée et de N,N-diméthyl acrylamide (l'agent d'adhérence n'étant pas pris en compte à cause de sa trop faible proportion dans le mélange) est attendue vers -19 °C. Cette estimation est appuyée par les ratios de réactivité de polymérisation ($r = \frac{K_{aa}}{K_{ab}}$) des acrylates avec le N,N-diméthylacrylamide (tous deux proches de 1), qui indiquent une copolymérisation idéale. Or, les courbes DSC obtenues (Figure 37) présentent deux températures de transition vitreuse à -40 et -20 °C respectivement. La Tg, à -20 °C, correspond à celle attendue pour un copolymère statistique d'huile époxydée acrylée et de N,N-diméthyl acrylamide. Celle à -40 °C rappelle celle présentée par l'huile époxydée acrylée homopolymérisée telle que déterminée dans la partie 1.2. de ce chapitre. Cependant, il est aussi possible d'observer un ΔCp sur la courbe DSC de l'huile époxydée Merginate ELO entre -60 et 0 °C (Cf. Annexe 2, Figure 4), dont il nous est impossible de déterminer la température exacte, mais qui serait causé par la relaxation des chaines C18 du triglycéride. De plus, une transition similaire a été observée par Liu et al. 144 sur un polymère à base d'huile de soja acrylée et n'était pas attribuée à la chaine principale du polymère. Nous attribuons donc cette Tg à celle des chaines C18 non fonctionnalisées par un acrylate et se situant en chaines latérales après polymérisation.

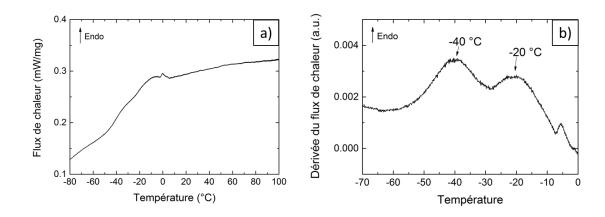


Figure 37 : a) Courbe DSC à 10 °C/min du matériau formulé via l'utilisation de diluant réactif et d'agent d'adhérence et b) sa dérivée.

Les valeurs de Tg obtenues pour **RF** ont ensuite été comparées à celles obtenues pour les autres revêtements (**RFT**, **REH** et **REHT**) dans le Tableau 9.

Revêtement	RF	RFT	REH	REHT
Tg1 (°C)	-40	-38	-61	-26
Tg2 (°C)	-20	-19	-35	-14

Tableau 9 : Températures de transition vitreuses des différents revêtements.

Ce tableau montre que l'ensemble des formulations sont caractérisées par deux Tg. Les valeurs de Tg relevées pour RF et RFT sont similaires, ce qui indique qu'en l'absence de l'agent réparant, le traitement thermique ne modifie pas la structure du revêtement. Les valeurs de Tg relevées pour l'échantillon contenant l'agent réparant (REH) sont cependant significativement plus basses que celles relevées pour RF et RFT. Cette baisse de la Tg est attribuée à un effet plastifiant de l'agent réparant. Pour REHT les valeurs des Tg sont supérieures à celles de RF et RFT. Ce résultat indique que le traitement thermique supprime non seulement l'effet de plastification, mais mène surtout à une augmentation de la densité de réticulation du réseau qui est attribuée à la réaction de post-réticulation induite par l'agent réparant.

4.2. Caractérisation des propriétés barrière

Les revêtements ont été appliqués sur l'alliage d'aluminium AA 3003 pour sa moindre sensibilité aux phénomènes de corrosion par rapport à l'acier. Les propriétés barrière de **RF** ont été caractérisées par SIE dans une solution de NaCl 0,5 M, choisie pour la capacité des ions chlorures à percer la couche d'oxyde naturelle de l'aluminium et à induire un phénomène de

corrosion. Des diagrammes typiques obtenus pour trois temps d'immersion sont présentés sur la Figure 38. Une seule constante de temps peut-être observée sur cette figure, associée à un revêtement intact, qui peut être modélisée par un circuit électrique équivalent constitué d'une résistance et d'un condensateur (RC) non idéal. 118,122

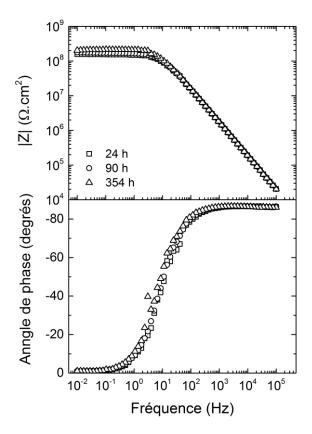


Figure 38 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenus sur le revêtement formulé après 24, 90 et 354 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M.

Les diagrammes d'impédance sont quasi-superposés pour les trois temps d'immersion et la valeur du module de l'impédance (|Z|) à basse fréquence (sur le plateau) est d'environ $2.10^8 \,\Omega.\text{cm}^2$. Ces résultats indiquent que le revêtement possède des propriétés barrière importantes et stables au cours du temps. De plus, aucune trace de corrosion n'a pu être décelée à la surface du revêtement à la fin de l'immersion.

Les revêtements **RFT**, **REH** et **REHT** ont également été caractérisés par SIE, et à titre d'exemples les diagrammes obtenus pour 24h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M sont comparés à celui de **RF** sur la Figure 39.

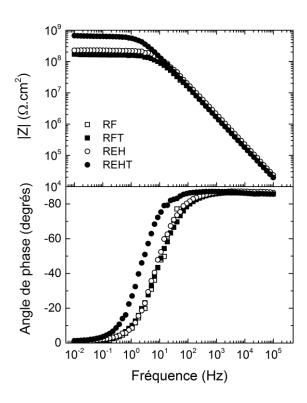


Figure 39 : Comparaison des diagrammes d'impédance (en coordonnés de Bode) des quatre revêtements à 24 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Cette figure montre, comme pour les résultats de DSC, qu'il n'y a aucune différence entre **RF** et **RFT**, ce qui confirme qu'en l'absence d'agent réparant, le traitement thermique n'induit pas de modification de la matrice. Le diagramme d'impédance correspondant à **REH** est similaire à ceux de **RF** et **RFT**, ce qui indique que malgré l'effet de plastification observé par DSC, l'ajout de l'agent réparant dans la matrice n'amène pas de modification des propriétés barrière. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'étude électrochimique réalisée à température ambiante, bien supérieure à la Tg, ce qui rend l'effet de cette plastification sur les propriétés barrière négligeable. Le revêtement **REHT** se démarque, quant à lui, avec un module de l'impédance à basse fréquence de $8.10^8 \ \Omega.\text{cm}^2$, alors que les autres échantillons présentent un module de l'impédance à basse fréquence de $2.10^8 \ \Omega.\text{cm}^2$. Ce résultat indique une amélioration des propriétés barrière qui serait associée, en accord avec les valeurs de Tg (Tableau 9), à une augmentation de la densité du réseau due à la réaction de post-réticulation induite par l'agent réparant.

Les valeurs d'impédance à basse fréquence (50 mHz) ont été extraites à différents temps d'immersion pour les quatre échantillons et sont présentées sur Figure 40. Cette figure montre que la différence entre **REHT** et les 3 autres échantillons est constante au cours du temps et donc que l'amélioration des propriétés barrière semble durable au cours du temps.

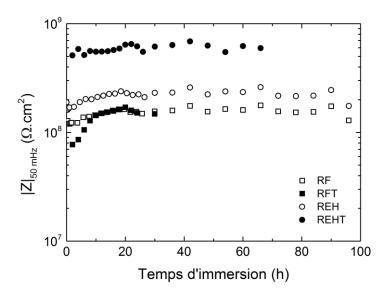


Figure 40 : Valeurs d'impédance à basse fréquence (50 mHz) en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M pour les quatre revêtements.

Les valeurs de prise en eau des revêtements ont été calculées à partir des valeurs d'impédance à haute fréquence selon le protocole indiqué dans la partie Méthodes. Des exemples de courbes de prise en eau en fonction du temps d'immersion sont présentés sur la Figure 41.

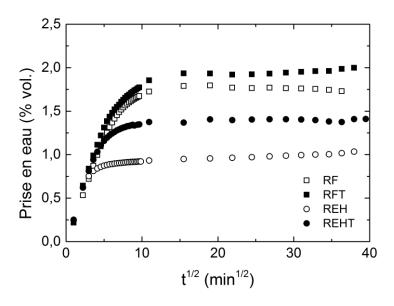


Figure 41 : Prises en eau des revêtements au cours du temps (en min^{1/2}) déterminées à partir des données d'impédance selon le protocole détaillé dans la partie Méthodes.

Cette figure montre que la prise en eau atteint un plateau en à peine 2 h d'immersion. Les moyennes des valeurs de prise en eau sur le plateau (prises à 6 h d'immersion) sont données dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Valeurs moyennes de prise en eau à 6 h d'immersion et coefficients de diffusion pour chaque revêtement.

Revêtement	Prise en eau	D
	(% vol.)	$(m^2.s^{-1})$
RF	1,8 ± 0.2	3,9 x 10 ⁻¹³
RFT	1,9 ± 0.2	3,5 x 10 ⁻¹³
REH	0.8 ± 0.2	7,8 x 10 ⁻¹³
REHT	1,2 ± 0.2	3,7 x 10 ⁻¹³

Le Tableau 10 indique des valeurs de prise en eau comprises entre 0,8 et 1,9 % en fonction du revêtement. Ces faibles valeurs s'expliquent par l'hydrophobicité globale du revêtement (obtenu à partir d'huile) qui tend à repousser les molécules d'eau. **RF** et **RFT** montrent une prise en eau de 1,8 et 1,9 % respectivement, ce résultat équivalent confirme, là encore, que le traitement thermique n'a pas d'impact sur les propriétés du revêtement en absence d'agent réparant. **REH** montre, quant à lui, une valeur de prise en eau plus faible (0,8 %). Cette diminution de prise en eau en présence de l'agent réparant pourrait s'expliquer par l'hydrophobicité de ce dernier qui rend plus difficile la pénétration de l'eau. Finalement, il est observé que le traitement thermique de **REH** mène à une légère augmentation de la prise en eau du revêtement (1,2 %). Cette augmentation pourrait s'expliquer par la dissociation du diester de dihémiacétal (agent réparant) et la réaction du diacide ainsi libéré avec les fonctions époxydes portées par la matrice. L'ouverture d'une fonction époxyde par un acide mène à la formation d'un groupement hydroxyle (Schéma 32). Ces fonctions étant hautement hydrophiles, leur formation semble une explication plausible à l'augmentation de la prise en eau du revêtement après traitement thermique.

a)
$$R_1 \longrightarrow 0$$
 $R_2 \longrightarrow R_1 \longrightarrow 0$ $R_1 \longrightarrow 0$ Ester d'hémiacétal Acide Ether vinylique

b) $R_1 \longrightarrow 0$ $R_2 \longrightarrow R_3 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_2 \longrightarrow 0$ $R_3 \longrightarrow 0$ $R_$

Schéma 32 : a) Dissociation thermique d'une fonction ester d'hémiacétal en acide et en éther vinylique et b) Réaction entre une fonction acide et une fonction époxyde.

Le coefficient de diffusion (D) de l'eau a également été déterminé. Les valeurs obtenues pour les quatre revêtements sont présentées Tableau 10. Les valeurs montrent toutes le même ordre de grandeur et des valeurs du même ordre de grandeur, déterminées par thermogravimétrie, ont été reportés par d'autres études sur des matrices acrylées. 145-147

Au vu de l'augmentation des températures de transition vitreuse, du module de l'impédance et de la prise en eau, observées lorsque le revêtement contenant l'agent réparant est traité thermiquement, nous pouvons confirmer que l'agent réparant induit une post-réticulation de la matrice lors du traitement thermique, tel que représenté Schéma 33.

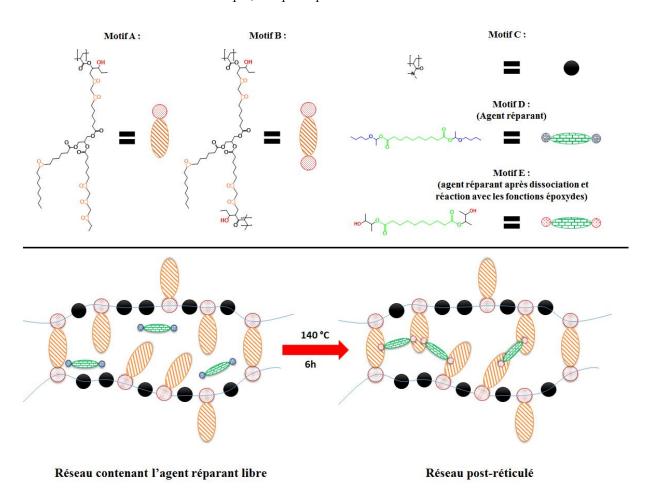


Schéma 33 : Représentation schématique de la réaction de post-réticulation dans le réseau du revêtement.

4.3. Evolution des propriétés barrière en présence de défauts

Sur certains des échantillons étudiés par SIE, des points de corrosion apparaissent de façon aléatoire avant la fin du test. Dans ces cas particuliers, les diagrammes d'impédance présentent deux constantes de temps. Ces allures sont typiques de systèmes défectueux qui peuvent présenter de la

corrosion. Quelques diagrammes d'impédance obtenus pour **RF** lors de l'apparition de la corrosion entre 24 et 87 h sont présentés sur la Figure 42.

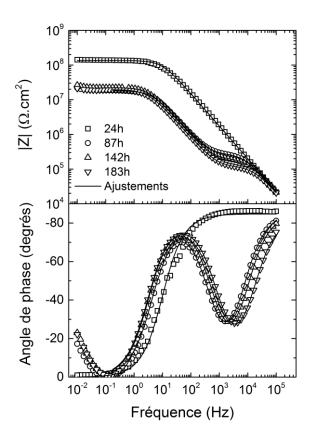


Figure 42 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenus RF présentant l'apparition d'un phénomène de corrosion entre 24 et 87 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M.

Sur la Figure 42, une seule constante de temps est observée à 24 h d'immersion, ce qui traduit un revêtement intact et une absence de corrosion. Cependant, à partir de 87 h d'immersion deux constantes de temps sont observées, ce qui indique que le substrat se corrode localement. Une faible évolution des courbes est également observée après 87 h d'immersion. Ces diagrammes d'impédance ont été ajustés avec les deux circuits équivalents les plus utilisés pour analyser les revêtements intacts et les revêtements présentant des défauts. Le diagramme obtenu à 24 h d'immersion, qui ne présente pas de signes de corrosion a donc été ajusté avec un circuit RC non idéal. Alors que les diagrammes obtenus à 87, 142 et 183 heures d'immersion ont été ajustés avec un circuit contenant deux RC non-idéaux pour analyser les deux constantes de temps (Figure 43). Les valeurs des paramètres extraites des diagrammes d'impédance sont reportées dans le Tableau 11.

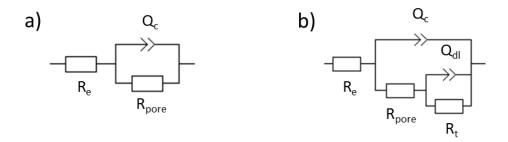


Figure 43 : Circuits équivalents correspondant : a) à un revêtement intact et b) à un revêtement endommagé.

 R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_{pore} la résistance de l'électrolyte dans les pores/défauts du revêtement et R_t la résistance de transfert de charge (entre l'électrode de travail et l'electrolyte). Un élément à phase constante (CPE) remplace la capacité afin de prendre en compte le comportement non-idéal des interfaces. Le CPE est donné par l'Équation 11 (Cf. partie Méthodes). Q_e et α_e correspondent au CPE du revêtement et Q_{dl} et α_{dl} au CPE de la capacité de double couche. Q_{dl} représente ainsi la quantité de charges électroniques portée à l'interface substrat/électrolyte. Il est communément admis que plus cette valeur est grande, et plus la surface exposée à l'électrolyte est importante.

Tableau 11 : Valeurs des paramètres obtenues par l'ajustement des diagrammes d'impédance via l'utilisation des circuits équivalents (Figure 43).

Temps d'immersion	24 h	87 h	142 h	183 h
$\mathbf{R_e} \; (\Omega.\mathrm{cm}^2)$	295	295	295	295
$\mathbf{R}_{\mathbf{pore}}\left(\Omega.\mathbf{cm}^{2}\right)$	$1,15 \times 10^8$	$2,9 \times 10^5$	2,1 x 10 ⁵	$1,3 \times 10^5$
$\mathbf{R}_{t} \; (\Omega.cm^2)$	/	1,8 x 10 ⁷	$2,2 \times 10^7$	$1,9 \times 10^7$
$\mathbf{Q_c}$ (F.s ^(a-1) .cm ⁻²)	1,45 x 10 ⁻¹⁰	1,45 x 10 ⁻¹⁰	1,5 x 10 ⁻¹⁰	2 x 10 ⁻¹⁰
Q _{dl} (F.s ^(a-1) .cm ⁻²)	/	2,4 x 10 ⁻⁹	2,6 x 10 ⁻⁹	3,2 x 10 ⁻⁹
$lpha_{ m c}$	0,95	0,95	0,95	0,95
$lpha_{ m dl}$	/	0,92	0,92	0,92

Le Tableau 11 montre que les valeurs de R_{pore} et R_t restent relativement élevées après l'apparition du phénomène de corrosion, ce qui suggère que la corrosion se produit sur une surface de taille réduite. Cela est confirmé par la faible valeur de Q_{dl} . Sur un substrat métallique nu, la valeur de capacité de double couche est de l'ordre de 50 à 100 μ F.cm⁻². La différence importante observée entre cette valeur et celles déterminées à l'aide de l'ajustement confirme l'hypothèse d'une faible

surface qui se corrode. A la fin de l'immersion, un seul petit point de corrosion est d'ailleurs observé à la surface de l'échantillon (Figure 44). La valeur de Q_{dl} , qui dépend de la surface de métal exposée, évolue peu entre 87 et 183 h d'immersion, ce qui indique une évolution très lente du processus de corrosion. Ainsi, l'apparition de corrosion n'amènerait pas à une délamination du revêtement et/ou à une propagation de la corrosion. Le fait que les propriétés barrière restent stables au cours du temps (Figure 38) et que, dans le cas où de la corrosion apparaît, celle-ci n'induit pas une dégradation rapide de l'interface revêtement/substrat (Figure 42) suggère une bonne adhésion du revêtement sur l'alliage d'aluminium 3003. L'adhésion satisfaisante de ce revêtement est attribuée à l'affinité importante du (3,4-dihydroxyphénéthyl)acrylamide avec le substrat. 139

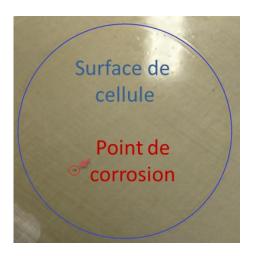


Figure 44 : Surface de l'échantillon corrodé après 183 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M (diamètre de la cellule = 4,3 cm).

Le revêtement **RF** n'est pas le seul à avoir montré de la corrosion. Des exemples de **RFT**, **REH**, et **REHT** se corrodant sont présentés en Annexe 2, Figures 5, 6 et 7, respectivement. Cette corrosion est attribuée à la présence d'hétérogénéités dans le matériau, probablement liées à l'étape d'application.

Afin d'observer un effet de l'agent réparant lors de la présence de corrosion, un revêtement de **REH** présentant un début de corrosion a été traité thermiquement pendant 6 h à 140 °C avant d'être à nouveau analysé par SIE sur la même zone. Les diagrammes d'impédance ainsi obtenus sont présentés sur la Figure 45 et montrent que, après traitement thermique, le revêtement REH montre une restauration de l'effet barrière. Ce résultat suggère que la présence de l'agent réparant permet la réparation de petites hétérogénéités dans le revêtement et est encourageant pour la suite de ces travaux. Cependant cette interprétation n'a pas pu être confirmée par comparaison avec un échantillon ne contenant pas l'agent réparant à cause du caractère aléatoire de l'apparition de la corrosion.

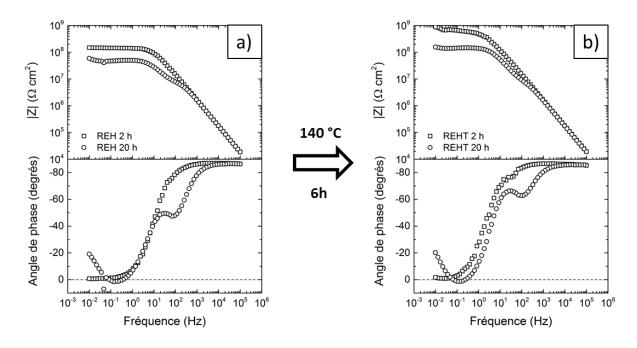


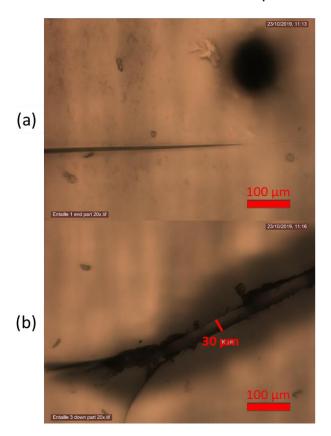
Figure 45 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenu a) d'un revêtement REH présentant de la corrosion et b) de ce même revêtement après traitement thermique.

5. Réparation de la matrice via l'utilisation de l'agent réparant

Après avoir vérifié que l'agent réparant était capable de réagir avec la matrice sous influx thermique, la capacité du revêtement à réparer une blessure de petite taille a été étudiée. Lors de cette étude, le traitement thermique appliqué est composé de deux étapes : une étape de chauffe à 100 °C qui vise à permettre l'écoulement de la matrice sans consommation de l'agent réparant (Cf. Chapitre 2), puis une étape de chauffe à 140 °C qui vise à induire une réaction de post-réticulation entre la matrice et l'agent réparant. Les clichés pris au microscope optique avant et après traitement thermique sont présentés sur la Figure 46.

Avant traitement thermique

Après traitement thermique



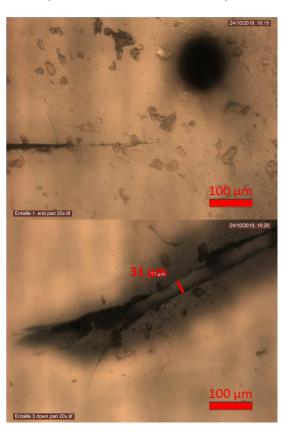


Figure 46 : Clichés par microscopie optique avant et après traitement thermique (100 °C pour 1h30 puis 150 °C pour 6h) d'un revêtement de 70 µm contenant l'agent réparant.

Les clichés obtenus par microscopie montrent que le revêtement est capable de réparer une blessure superficielle dont les bords sont proches (Figure 46a.). Cependant, lorsque l'entaille est profonde et les bords éloignés de quelques dizaines de microns (30 µm sur la Figure 46b.), le traitement thermique effectué ne semble pas permettre un écoulement suffisant de la matrice pour mettre en contact les deux bords de l'entaille et les souder par action de l'agent réparant. Cette méthode de réparation semble donc efficace pour la réparation de blessures superficielles, mais n'est pas adaptée à la réparation de blessures larges de quelques microns dans le revêtement à cause de la faible capacité à s'écouler de la matrice.

6. Conclusions

Dans ce chapitre, une huile époxydée acrylée comportant environ 1,3 fonctions acrylates et 2,9 fonctions époxydes résiduelles par triglycéride a été synthétisée. Le greffage de fonctions acrylates a pour but de permettre la polymérisation radicalaire sous UV de l'huile afin de ne pas dégrader l'agent réparant qu'elle pourrait contenir. Ce greffage n'a pas été mené jusqu'à la consommation

totale des fonctions époxydes afin d'avoir des sites réactifs pour l'agent réparant après polymérisation. La capacité de cette huile à polymériser efficacement sous UV, sans ajout de photo-amorceur, a ensuite été étudiée par analyse infra-rouge. Une température de transition vitreuse de -39 °C a été déterminée par DSC.

Un promoteur d'adhérence a été synthétisé. Sa réactivité avec l'agent réparant a été étudiée et jugée suffisamment négligeable pour permettre le mélange de ces deux espèces. Son mélange avec l'huile acrylée et le N,N-diméthyl acrylamide, utilisé en tant que diluant réactif, a permis de résoudre les problèmes d'adhérence et de mouillabilité sur acier et aluminium.

Le revêtement ainsi obtenu a présenté une bonne adhésion au substrat et un aspect de surface satisfaisant. Ses propriétés thermiques étudiées par analyse DSC, ont révélé la présence de deux Tg. Ces deux Tg ont été expliquées par la présence de chaines C18 latérales à la chaine principale et possédant leur propre température de relaxation, en plus de celle de la chaine principale.

L'étude SIE des revêtements a démontré des propriétés barrière, et une stabilité conséquente lors de l'immersion dans une solution de NaCl. De plus, le revêtement a démontré ne pas subir de délamination rapide lors de l'apparition de corrosion. Cette étude a également montré que l'ajout de l'agent réparant dans la matrice n'altère pas ses propriétés barrière, malgré un effet de plastification. Le traitement thermique à 140 °C de la matrice contenant l'agent réparant induit, quant à lui, une réaction de post-réticulation de la matrice qui se traduit par une augmentation du module d'impédance. D'autre part, un effet de restauration des propriétés barrière semble avoir été remarqué lors du traitement thermique d'un échantillon présentant un début de corrosion, mais ce comportement nécessiterait d'être confirmé. Des essais de réparation par traitement thermique ont été réalisés sur des revêtement présentant des entailles de 30 µm de large, mais ces essais ont mis en évidence que la capacité de la matrice à s'écouler est trop faible pour rendre possible la réparation d'entailles de cette taille.

Le faible écoulement de ce réseau réticulé étant le paramètre limitant la réparation de ce système, dans le prochain chapitre, nous étudierons la possibilité de réaliser un réseau covalent adaptable (Cf. chapitre 1) dont la capacité d'écoulement (et la capacité de réparation) serait apportée par les réactions d'échange de fonctions esters d'hémiacétals démontrées dans le chapitre 2.

7. Partie expérimentale

7.1. Matériel

La benzophénone, l'acide acrylique, la triphénylphosphine, l'hydroquinone, le tétraborate de sodium, le carbonate de sodium, l'acide hydrochlorique, le chlorure d'acryloyle, la dopamine, l'éther butylvinylique et l'acide caféique utilisés dans ce chapitre ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le mono-n-dodécyl phosphate a été acheté auprès de abcr GmbH et l'huile Merginate ELO nous a été généreusement fournie par Hobum Oleochemical GmbH.

7.2. Caractérisation

Analyse RMN

Les analyses RMN 1 H ont été réalisées via l'utilisation d'un spectromètre Bruker Avance de 400 MHz. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : angle d'impulsion = 30°, temps d'acquisition = 4 secondes, délai d'impulsion = 1 seconde et nombre de scans = 4. Les analyses ont été réalisées à température ambiante et les déplacements chimiques ont été reportés en parties par millions (ppm) par rapport à un étalon tétraméthylsilane. Les symboles utilisés pour la multiplicité des spins ont les correspondances suivantes : s = singulet, d = doublet, dd = doublet de doublet, t = triplet, q_a = quadruplet, m = multiplet.

Détermination de la capacité de réticulation

Pour déterminer la capacité de réticulation de l'huile, cette dernière a été déposée sur Téflon et étalée via l'utilisation d'un applicateur Baker de 200 µm avant d'être réticulé à l'aide d'une unité de production UV-curing de Fusion UV constitué d'un convoyeur de paillasse LC6E, réglé sur un déplacement de 1 m/min et surmonté d'une lampe UV à micro-ondes irradiant sur une large gamme spectrale. L'huile réticulée ainsi obtenue a ensuite été décollée du substrat, son épaisseur a été déterminée par courant de Foucault et la face opposée à celle exposée aux UV a été analysée en IR afin d'obtenir le taux de fonctions consommées au cœur du matériau. L'appareil IR utilisé est un 6700 FTIR Nicolet de thermo-scientifique fonctionnant avec le logiciel omnic.

Analyses DSC

Les analyses DSC ont été réalisées grâce à une DSC 204 Phoenix en suivant le programme suivant :

- Une première montée en température à 10 °C/min de -100 à 100 °C
- Un isotherme de 10 minutes afin d'évaporer l'eau et les solvants éventuels contenus dans le revêtement
- Une descente en température à 40 °C/min de 100 à -100 °C
- Un isotherme de 10 minutes pour stabiliser le signal
- Une seconde montée en température à 10 °C/min de -100 à 100 °C

Test de quadrillage

Ce test normé (iso 2409) consiste à réaliser un quadrillage dans le revêtement par des incisions perpendiculaires pénétrant jusqu'au substrat. L'outil utilisé pour ce test est un outil à 6 lames espacées de 2 mm les unes des autres, ainsi que 2 lames de guidages sur la partie extérieure et espacées de 3 mm des autres lames. Après réalisation du quadrillage, un ruban adhésif est appliqué sur la surface quadrillée, puis arraché d'un coup sec. La quantité de carreaux arrachés du substrat lorsque l'adhésif est enlevé permet d'obtenir une idée approximative de l'adhésion du revêtement au substrat. Le résultat est ensuite noté de 0 à 5 en fonction du décollement observé, 0 correspondant à l'absence totale de décollement et 5 correspondant à un décollement de plus de 65 % de la surface.

Analyses électrochimiques

Les mesures d'électrochimie ont été menées à l'aide d'une cellule à trois électrodes conventionnelle, dans laquelle le substrat du revêtement sert d'électrode de travail. Une électrode à calomel saturé et une tige de graphite ont été utilisées en tant qu'électrode de référence et contre-électrode, respectivement. Tous les essais ont été effectués à température ambiante dans une solution de NaCl 0,5 M. L'aire de la surface de revêtement en contact avec l'électrolyte était de 14,6 cm². Les mesures d'impédance ont été réalisées à l'aide d'un appareil Biologic VSP. Les diagrammes ont été obtenus, sous régulation potentiostatique, au potentiel de circuit ouvert en utilisant une perturbation de tension sinusoïdale de 75 mV sommet-à-sommet. Pour les temps d'immersion courts, les diagrammes ont été obtenus dans une gamme de fréquences réduite (de 100 kHz à 10 Hz) toutes les 4 minutes pendant 90 minutes puis, pour les durées allant de 2 à 354h, dans une gamme de fréquence plus large (de 100 kHz à 1 mHz). La reproductibilité des résultats a été confirmée en utilisant un minimum de deux échantillons différents.

7.3. Méthodes

Détermination de la masse équivalente de l'huile époxydée par fonction époxyde.

Afin de déterminer la masse équivalente de l'huile époxydée par fonction époxyde, cette dernière a été mélangé en quantité connue avec de la Benzophénone, de masse molaire 182,22 g/mol et intégrant pour 10 protons, dans du chloroforme deutéré avant d'être analysée par RMN ¹H. Sur le spectre RMN obtenu, les 10 protons de la benzophénone ont été intégrés et calibrés comme correspondant à 1000 (pour plus de précision), soit une intégration de 100 par atome d'hydrogène. L'intégration correspondant aux hydrogènes portés par la fonction époxyde (2.85 à 3.2 ppm) a ensuite été relevée et divisée par 2 afin d'en obtenir l'intégration par atome d'hydrogène. Les calculs suivants ont par la suite permis de déterminer la quantité équivalente de fonctions époxydes et la masse molaire équivalente par fonctions époxydes :

$$\textit{Quantité équivalente de fonctions} = \frac{\text{Intégration pour 1H d'époxyde}*n \text{ benzophénone}}{\text{Intégration pour 1H de benzophénone}}$$

$$\textit{Masse molaire \'equivalente} = \frac{\text{Masse de l'huile}}{\text{Quantit\'e \'equivalente de fonctions \'epoxydes}}$$

Cet essai a été réalisé à 3 reprises et la valeur présentée dans le chapitre 3 est une moyenne de ces 3 valeurs. Un exemple concret de détermination de cette masse molaire équivalente est donné en Annexe 2, Figure 1.

Synthèse de l'huile époxydée acrylée

Afin de synthétiser de l'huile époxydée acrylée : 100 g (5,6 10⁻¹ moles/eq) de Merginate ELO possédant une masse molaire équivalente en fonction époxyde de 180 g/eq (protocole de détermination de la masse molaire équivalente détaillé en Annexe 2, Figure 1) ont été mélangés avec 20 g (2,8 10⁻¹ moles) d'acide acrylique en présence de 0,22 g (8,4 10⁻⁴ moles) de triphénylphosphine servant de catalyseur et de 66 mg (6,0 10⁻⁴ moles) d'hydroquinone servant de capteur de radicaux afin d'empêcher le mélange de polymériser pendant la synthèse.

Ce mélange a été chauffé à reflux, à 80 °C, sous agitation et à l'abri de toute exposition UV (emballé dans du papier aluminium) pendant 8 h. A la fin du temps imparti, et après avoir laissé le mélange refroidir 30 minutes à l'air ambiant, le mélange a été dilué dans de l'acétate d'éthyle avant de subir un lavage par une solution de soude à 10 % en masse. Cette étape de lavage a été renouvelée autant de fois que nécessaire jusqu'à obtention d'une phase aqueuse incolore et disparition quasitotale de l'émulsion formée pendant le lavage. La phase organique, ainsi que les restes d'émulsion, ont ensuite été récupérés et séchés par addition de MgSO₄ sous agitation pendant 30 min dans un ballon avant d'être filtré. Cette étape a également été renouvelée jusqu'à obtention d'un liquide limpide indiquant que le séchage a bien abouti (suppression de toute micro-émulsion). La phase

organique a ensuite été transférée dans un flacon en verre brun (protégeant des UV) et séchée sous vide à 60 °C et sous agitation pendant 24h pour éliminer un maximum de solvant (la haute viscosité du produit obtenu rendant difficile l'évaporation de solvant). Après séchage, le produit obtenu a été analysé par RMN ¹H afin de déterminer le nombre de fonctions greffées et le nombre de fonctions époxydes résiduelles par triglycérides.

Détermination du nombre de fonctions portées par l'huile époxydée acrylée

Afin de déterminer le nombre de fonctions portées par l'huile époxydée acrylée synthétisée, l'intégration du pic correspondant au CH₂ en position alpha des fonctions esters de l'huile (2.33 ppm) a été calibrée comme correspondant à 6 hydrogènes (3 fonctions ester par triglycérides). Le nombre de fonctions époxydes et acrylates ont ensuite été déterminées par les équations 8 et 9 respectivement.

$$\begin{split} \textit{Équation 8} \\ n_{Fonctions \, \text{\'e}poxydes} = & \left(\frac{\int_{2,83}^{3,21} \text{CH}_2 - \text{C}_2 \text{H}_2 \text{O} - \text{CH}_2}{2} \right) \\ \textit{\'e}functions \, \textit{\'e}poxydes \end{split}$$

 $n_{Fonctions \ acrylates}$

$$= \left(\frac{\int_{7,43}^{7,49} \text{COO} - \text{CH} = \text{C} \,\mathbf{H}_{\text{A}} \text{H}_{\text{B}} + \int_{7,54}^{7,60} \text{COO} - \text{C}\mathbf{H} = \text{C} \,\text{H}_{\text{A}} \text{H}_{\text{B}} + \int_{7,76}^{7,81} \text{COO} - \text{CH} = \text{C} \,\text{H}_{\text{A}} \mathbf{H}_{\text{B}}}{3}\right)$$

Avec n = nombre.

Synthèse de N-(3,4-dihydroxyphénéthyl)acrylamide

Pour cette réaction, 12 g de tétraborate de sodium décahydraté et 5 g de carbonate de sodium ont été mélangés à 500 ml d'eau milli-Q dans un ballon et dégazés pendant 30 minutes par utilisation d'un flux d'argon. Toujours sous flux d'Argon, 3 g de chlorhydrate de dopamine (1 eq. 1,6 10⁻² moles) ont été ajoutés, puis le mélange a été dégazé pendant 30 minutes supplémentaires. Le ballon a ensuite été plongé dans un bain de glace et 5,1 ml de chlorure d'acryloyle (4 eq. 6,3 10⁻² moles) a été ajouté goutte à goutte. Après 12 h d'agitation, la solution a été acidifiée à pH 1 par ajout de HCl 6 N, puis agitée pendant encore une heure, avant de réaliser 5 extractions par acétate d'éthyle. Les phases organiques rassemblées ont ensuite été lavées 2 fois avec une solution d'HCl 0,1 M et séchées sur MgSO₄. L'acétate d'éthyle a ensuite été évaporée sous vide par utilisation d'un

évaporateur rotatif et le produit obtenu a été solubilisé dans un mélange dichlorométhane-méthanol (9:1 volume à volume) et purifié par chromatographie Flash.

Etude de réactivité entre le N-(3,4-dihydroxyphénéthyl)acrylamide et le 1,10-dibutoxyéthyl sébacate

L'étude de réactivité a été réalisée via la préparation d'une solution d'acétone (0.6 ml) contenant 20 mg de N-(3,4-dihydroxyphénéthyl)acrylamide (9,8 10⁻⁵ moles) et 20 mg de 1,10-dibutoxyéthyl sébacate (7,8 10⁻⁵ moles) qui a été analysée par RMN ¹H juste après réalisation du mélange et après 1h d'agitation à 25 °C.

Formulation

Toutes les formulations réalisées ont été mélangées par utilisation d'un mélangeur planétaire DAC 400.2 VAC-P de marque SpeedMixer. Lors de l'utilisation d'un agent d'adhérence, ce dernier a été mélangé avec le solvant ou le diluant réactif avant l'ajout des autres composants. Chaque étape de mélange a duré 3 minutes à 2500 tours/min.

Application et réticulation de revêtements sur acier et aluminium

La méthode d'application choisie a été l'utilisation d'un applicateur Baker de 150 µm et d'une machine d'application automatisée 1133N, de marque Sheen, permettant l'application d'une épaisseur constante et reproductible sur toute la longueur de l'échantillon. Le substrat a été abrasé, puis rincé à l'éthanol et à l'acétone pour éviter la présence de poussières ou de graisses provoquant des différences d'énergie de surface. La formulation a été filtrée à l'aide de filtres à seringue en polyéthylène téréphtalate, d'une taille de maille de 1,2 µm, d'un diamètre de 25 mm et de marque Chromafil, juste avant l'application. Après application, le revêtement a été réticulé à l'aide d'une unité de production UV-curing de Fusion UV constituée d'un convoyeur de paillasse LC6E, réglé sur un déplacement de 1 m/min et surmonté d'une lampe UV à micro-ondes irradiant sur une large gamme spectrale. Les substrats utilisés sont l'acier A1008 et l'aluminium A3003.

Détermination de la solubilité de l'agent d'adhérence dans la N,N-diméthyl acrylamide

La quantité d'agent d'adhérence pouvant être dissous dans de la N,N-diméthyl acrylamide a été déterminé en tentant de solubiliser 5, 10 et 15 %massique d'agent d'adhérence et en agitant le mélange à l'aide de l'agitateur planétaire à chaque ajout d'agent d'adhérence.

Calcul de la température de transition vitreuse estimée pour un copolymère à base d'huile époxydée acrylée et de N₂N-diméthyl acrylamide.

La température de transition vitreuse d'un copolymère statistique d'huile époxydée acrylée et de *N*,*N*-diméthyl acrylamide a été estimée via l'utilisation de la loi de Fox (Équation 10) en prenant en compte une masse d'huile époxydée acrylée de 1 g et une Tg de -39 °C (déterminée dans la partie **1.2.** de ce chapitre) pour une masse de *N*,*N*-diméthyl acrylamide de 0.26 g et une Tg de 106 °C (prise sur le site polymerdatabase.com le 12 février 2020).

Équation 10

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2}$$

Avec w = fraction massique de monomère.

Formule d'un CPE:

Équation 11

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}}$$

Où α correspond à l'angle de rotation d'une ligne purement capacitive sur les tracés dans le plan complexe et Q est une constante exprimée en Ω^{-1} cm⁻² s^{α}.

Détermination de la prise en eau des revêtements

La prise en eau des revêtements a été calculée à partir de la partie haute fréquence des diagrammes d'impédance obtenus entre 1 min et 24 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Les valeurs de capacité ont été calculées à 10 kHz en utilisant l'Équation 12. Où Z'' correspond à la partie imaginaire de l'impédance, f à la fréquence et |Z| au module de l'impédance.

Équation 12

$$C=\frac{-Z''}{2\pi f|Z|^2}$$

Après détermination de la capacité, la constante diélectrique du revêtement (ε) a été calculée à partir de l'Équation 13.

Équation 13

$$\varepsilon_c = \frac{C_c \delta}{\varepsilon_0}$$

Où ε_0 et δ représentent, respectivement, la permittivité du vide et l'épaisseur du revêtement. La constante diélectrique fut ensuite tracée en fonction du carré du temps d'immersion (exemple en Annexe 2, Figure 8). En début d'immersion, la constante diélectrique varie de façon linéaire (R^2 de l'ajustement linéaire = 0,99). Cette variation de constante diélectrique a donc été considérée comme correspondant à un comportement de prise en eau Fickien. La constante diélectrique du revêtement à l'état sec a donc ensuite été déterminée à t=0 par une extrapolation linéaire des premiers points de la courbe. La prise en eau a ensuite été calculée via l'utilisation d'une loi des mélanges linéaire à deux phases (Équation 14), prenant en compte le revêtement et l'eau absorbée. $^{150-152}$

$$\phi_{eau} = \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_{t0}}{\varepsilon_{eau} - \varepsilon_{t0}}$$

Où ε_t est la permittivité du revêtement à un temps d'immersion donné et ε_{t0} est la permittivité du revêtement sec. La permittivité de l'eau (ε_{water}) est une constante et sa valeur a été considérée comme étant de 80.

Calcul du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion (D) a été calculé à partir des courbes de prise en eau en utilisant l'Équation 15, 153 où t correspond au temps pour lequel la prise en eau représente la moitié de la valeur au plateau et δ représente l'épaisseur du revêtement.

$$D = \frac{0.049}{(\frac{t}{\delta^2})_{1/2}}$$

Essais de réparation de revêtements

Pour évaluer la capacité des revêtements à s'autoréparer, les revêtements ont été entaillés manuellement au scalpel, sur une longueur d'environ 3 cm, à divers endroits. Des clichés des entailles ont ensuite été pris lors d'observations par microscopie optique, puis le revêtement a été soumis à un traitement thermique. Après traitement thermique, des clichés des entailles ont à nouveau été pris par microscopie et comparés aux précédents.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation d'un réseau covalent adaptable via la réaction d'échange des fonctions esters d'hémiacétals.

Sommaire:

1. Ca	aractérisation du mécanisme d'échange des fonctions esters d'hémiacétals en prés	sence
d'acides cart	boxyliques	116
2. Syı	nthèse du réseau covalent adaptable et caractérisation de ses propriété	s de
structure		119
2.1.	Synthèse du réseau covalent adaptable et des systèmes « références »	119
2.2.	Caractérisation de la structure des copolymères	125
3. Ca	aractérisation des propriétés thermiques	128
3.1.	Mesure de la température de transition vitreuse	129
3.2.	Détermination du taux de dégradation des fonctions esters d'hémiacétals en fon	ction
de la temp	pérature	131
4. Et	tude de comportement rhéologique des polymères	135
4.1.	Remise en forme des échantillons	135
4.2.	Mesure du module de relaxation	136
4.3.	Mesures oscillatoires et équivalence temps/température	138
4.4.	Essais de fluage	140
5. Te	ests de solubilité en absence d'acide trifluoroacétique	143
6. Co	onclusions	145
7. Par	rtie expérimentale	146
7.1.	Matériel	146
7 2	Caractérisations	146

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que le manque de capacité d'écoulement de la matrice, élaborée à partir d'huile époxydée, était le paramètre faisant obstacle à la réparation de cette dernière. Afin de surmonter ce problème, nous avons envisagé d'exploiter les réactions d'échange subies par les esters d'hémiacétals en présence d'acides carboxyliques, démontrées dans le Chapitre II, pour développer un réseau réticulé de type « réseau covalent adaptable » (CAN) dont la capacité d'écoulement serait régie par ces échanges. Ces systèmes, déjà évoqués au Chapitre I, s'affranchissent de l'utilisation d'un agent réparant par l'aspect dynamique de certaines liaisons covalentes portées par la matrice. Ils sont séparés en 2 sous catégories : 1) les réseaux covalents dissociatifs, dont la réaction d'échange consiste en une dissociation, puis reformation de liaisons covalentes, 65,154 et 2) les vitrimères (ou réseaux covalents associatifs), dont les réactions d'échange présentent un mécanisme associatif (type substitution SN2 par exemple) menant à la formation d'un état intermédiaire précédant la rupture d'une des liaisons (Schéma 34). 154

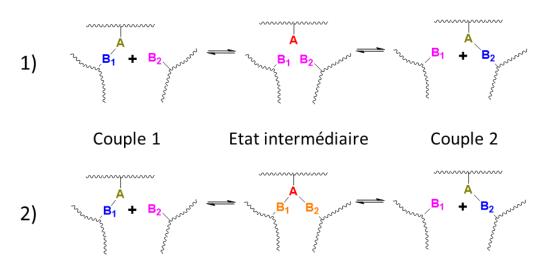


Schéma 34 : Représentation schématique simplifiée des mécanismes généraux : 1) des réseaux covalents dissociatifs et 2) des vitrimères.¹⁵⁴

Ces matériaux sont considérés comme une classe de polymères intermédiaires entre les thermodurcissables et les thermoplastiques, car elle allie les avantages de chacune de ces classes. Ce sont des réseaux réticulés comme les thermodurcissables, qui peuvent être remis en forme comme les thermoplastiques grâce aux réactions d'échange qui prennent place. De plus, les CANs associatifs (vitrimères) sont généralement considérés insolubles même dans les conditions de remise en forme. Les premières études ayant porté sur le sujet ont présenté les deux catégories de CANs comme ayant des propriétés rhéologiques très distinctes. Les matériaux vitrimères présentant une évolution linéaire de leur viscosité ou de leur temps de relaxation dans un plan d'Arrhenius ce qui n'était pas le cas des CANs dissociatifs. Néanmoins, des études récentes ont démontré que certains CANs dissociatifs possèdent des propriétés rhéologiques équivalentes aux

vitrimères, ce qui fait de la compréhension du mécanisme d'échange une étape essentielle pour distinguer une catégorie de l'autre. 154-157 C'est pourquoi la première partie de ce chapitre se concentrera sur une étude permettant la détermination du type de mécanisme de la réaction d'échange des fonctions esters d'hémiacétals en présence d'acides carboxyliques, ce qui permettra de mettre en évidence quel type de CAN peut être obtenu via cette réaction d'échange. Dans une seconde partie, nous détaillerons l'élaboration et la caractérisation d'un matériau polymère réticulé via des fonctions esters d'hémiacétals et présentant des fonctions acides pouvant effectuer la réaction d'échange, ainsi que de systèmes « références » ne possédant pas de fonctions acides disponibles ou n'étant pas réticulés. Finalement, dans un troisième temps, nous étudierons la possibilité de remettre en forme le matériau obtenu à base de fonctions esters d'hémiacétals, ainsi que ses propriétés rhéologiques que nous comparerons à celles des systèmes de référence.

1. Caractérisation du mécanisme d'échange des fonctions esters d'hémiacétals en présence d'acides carboxyliques

Afin d'identifier le mécanisme d'échange des fonctions esters d'hémiacétals, une réaction modèle a été réalisée. Cette réaction modèle consiste en un suivi cinétique, par analyses RMN ¹H, des espèces esters d'hémiacétals présentes dans un mélange d'acide acrylique (AA) et de 1butoxyéthyl nonanoate (BEN, cf. chapitre 2). La réaction d'échange attendue pour un tel mélange est présentée Figure 47a. Le suivi a été réalisé sur deux mélanges dont les proportions initiales étaient de 1,07 équivalent de **BEN** pour 1 équivalent d'**AA** (appelé mélange 1:1) et 1,07 équivalent de BEN pour 2 équivalents d'AA (appelé mélange 1:2), respectivement. Les valeurs de concentrations mesurées en fonction du temps pour BEN et BEA (le 1-butoxyéthyl acrylate formé par la réaction d'échange) sont présentées sur la Figure 47b. Comme attendu, la réaction d'échange atteint un état d'équilibre entre les deux formes esters d'hémiacétals. Les valeurs ont été ajustées à l'aide des Équations 19 et 20 correspondant à des lois exponentielles 158-160 (Cf. partie Méthodes), ce qui permet la détermination de la constante de vitesse (k) et des concentrations à l'équilibre pour chaque mélange. Les concentrations de chaque espèce à l'équilibre ont ensuite été utilisées pour le calcul de la constante d'équilibre (Ka). La dérivée de la concentration en **BEA** en fonction du temps (Cf. Annexe 3, Figure 3) a quant à elle été ajustée en utilisant l'Équation 21 (cf. partie Méthodes) afin de déterminer la vitesse initiale de formation de BEA dans chaque mélange. L'ensemble de ces valeurs sont comparées dans le Tableau 12.

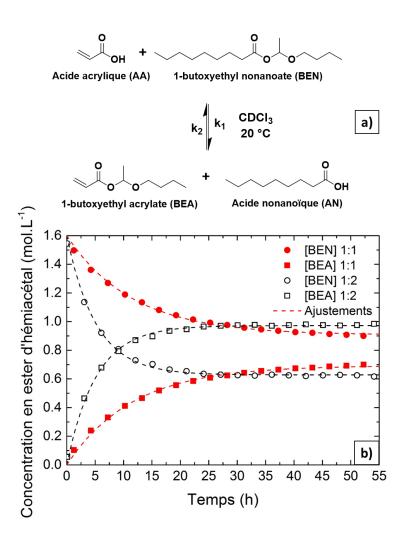


Figure 47 : a) Réaction modèle d'échange de fonctions esters d'hémiacétals. b) Cinétique des concentrations en fonctions esters d'hémiacétals pour des proportions initiales de BEN et d'AA de 1:1 (rouge) et 1:2 (noir).

Le Tableau 12 indique que la modification de la concentration en acide, conduit à une modification des constantes cinétique « k » et d'équilibre « K ». Cela indique que les lois exponentielles utilisées pour l'ajustement ne reflètent pas parfaitement la cinétique de la réaction et que l'ordre de la réaction est probablement différent de 1 pour au moins l'un des réactifs. Les valeurs expérimentales ont également été ajustées (Cf. Annexe 3, Figure 4) à l'aide de la loi cinétique concernant les réactions bimoléculaires réversibles élémentaires, présentée en Équation 23. Les valeurs de k et de K ainsi obtenues sont également présentées dans le Tableau 12. Là encore, les valeurs de k et de K sont différentes pour chacune des expériences et k² et K sont même négatifs dans le cas 1:2 ce qui confirme que cette réaction n'est pas élémentaire.

L'ordre des acides dans cette réaction d'échange a donc été calculé à partir des vitesses initiales via l'utilisation de l'Équation 31 (cf. partie Méthodes) et l'ordre des esters d'hémiacétals a été déduit de l'Équation 34 (cf. partie Méthodes). Les ordres obtenus ont ensuite été utilisés pour recalculer la constante d'équilibre ainsi que la constante de vitesse dans le sens de la formation de **BEA** (k₁)

grâce à l'Équation 28 (cf. partie Méthodes). Connaissant K et k₁, la constante de vitesse dans le sens de la formation de **BEN** (k₂) a été déduite. Les valeurs obtenues sont donc données dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Valeurs des paramètres obtenues à partir du suivi de la réaction d'échange de fonctions esters d'hémiacétals.

	Conditions de réaction				
[BEN] ₀	/[acide	$[BEN]_0$	[BEN] _{Eq}	[BEA] _{Eq}	
acryli	que] ₀	(mol.L^{-1})	(mol.L^{-1})	(mol.L ⁻¹)	
1/	[′] 1	1,6	9,1 10 ⁻¹	6,9 10 ⁻¹	
1/	′2	1,6	6,3 10 ⁻¹	9,7 10-1	
Aju	istement pa	ır une loi exponenti	elle (Cf. Equation 1	9 et 20)	
	/[acide	\mathbf{k}_1	\mathbf{v}_0	K	
acryli	que]₀	$(L.mol^{-1}.s^{-1})$	$(\text{mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1})$	N	
1/	[′] 1	0,6	5,5 10 ⁻²	0,65	
1/	′2	1,8	1,7 10 ⁻¹	0,74	
Ajusteme	Ajustement par une loi adapatée aux réactions bimoléculaires réversibles				
		élémentaires (Cf. E	Equation 22)		
[BEN] ₀ /[acide acrylique] ₀ (I		\mathbf{k}_1 .	\mathbf{k}_2 .	K	
		(L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	(L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)		
1/1		0.037	0.010	3.5	
1/	<u>′2</u>	0.063	-0.003	-20.2	
Valeurs obtenues par calcul de l'ordre de chacun des réactifs à partir des					
vitesses initiales					
x [a]	y [a]	\mathbf{k}_{1}	\mathbf{k}_{2}	K	
	•	$(L^2.mol^{-2}.s^{-1})$	$(L^2.mol^{-2}.s^{-1})$		
1.65	1.35	0.015	0.028	0.5	

[a] "x" et "y" sont les ordres de la réaction correspondant respectivement aux acides et aux esters d'hémiacétals

Les paramètres obtenus par calcul de l'ordre de chacun des réactifs indiquent une valeur de K correspondant, comme attendu, à un état d'équilibre entre les espèces **BEN** et **BEA**. Sa valeur inférieure à 1 indique une disproportion de l'équilibre en faveur de **BEN**. Cette disproportion s'explique par une stabilité relative de **BEA** plus faible que celle de **BEN**, causée par la présence d'une double liaison conjuguée à la fonction ester. En effet, les esters d'hémiacétals qui possèdent une double liaison conjuguée sont connus pour être moins stables (se dissocient à plus basse température) que ceux qui n'en présentent pas, ce qui est attribué aux effets mésomères apportés par la double liaison. Aussi les conversions d'acide nonanoïque, d'acide acrylique et d'acide propionique en ester d'hémiacétal selon les conditions présentées chapitre 2 ont été comparées (Tableau 13). Cette comparaison montre une meilleure conversion des acides nonanoïque et propionique que de l'acide acrylique, ce qui indique une plus faible réactivité de ce dernier qui est aussi attribuée à la présence d'une double liaison. Ces différences de stabilité des esters d'hémiacétals et de réactivité des acides mènent à une réaction plus rapide de l'acide nonanoïque avec BEA que de l'acide acrylique avec **BEN** (donc un k₂ supérieur à k₁), ce qui induit un équilibre disproportionné par rapport au rapport initial des espèces.

Tableau 13 : Conversion de différents acides en ester d'hémiacétal.

Produit Synthétisé	Acide	Conversion de l'acide en 6h
1-butoxyéthyl nonanoate (BEN)	Nonanoïque	87 %
1-butoxyéthyl propionate (BEP)	Propionique	96 %
1-butoxyéthyl acrylate (BEA)	Acrylique	83 %

En plus de la modification des concentrations de produit à l'équilibre, la multiplication par deux de la concentration en acide mène à une augmentation significative de la vitesse initiale de la réaction (visible sur la Figure 47 et le Tableau 12). Dans le cas d'un mécanisme dissociatif, la cinétique est dirigée par la vitesse de dissociation de l'espèce, et donc aucune influence de la concentration en réactif n'est observée. Ici la concentration en acide affecte clairement la cinétique, ce qui indique que la réaction d'échange s'opère via un mécanisme associatif. Les matériaux dont la capacité d'écoulement serait apportée par cette réaction d'échange devraient donc montrer des propriétés rhéologiques caractéristiques des vitrimères.

2. Synthèse du réseau covalent adaptable et caractérisation de ses propriétés de structure.

2.1. Synthèse du réseau covalent adaptable et des systèmes « références »

Afin de démontrer qu'il est possible de réaliser un réseau covalent adaptable basé sur la réaction d'échange de fonctions esters d'hémiacétals, nous avons décidé d'utiliser une matrice hydrophobe afin de limiter l'hydrolyse des fonctions esters d'hémiacétals. Parmi les matrices hydrophobes, notre choix s'est porté sur les polymères à base de styrène. En effet, le styrène peut aisément être copolymérisé avec des monomères porteurs de fonction acide tels que l'acide acrylique 161,162 ou l'acide vinylbenzoïque, 163 ce qui rend possible la réticulation par les fonctions esters d'hémiacétals. De plus, ce choix colle parfaitement avec la tendance actuelle à développer des polymères de commodité présentant des propriétés vitrimères, 156,164–167 ce qui rendra le matériau formé pour la démonstration de concept directement valorisable.

Nous avons choisi de travailler sur un copolymère de styrène et d'acide vinylbenzoïque. Cependant, *Wang et al.*¹⁶³ ont démontré que les températures de transition vitreuse (Tg) de tels systèmes sont élevées (supérieures à 100 °C). Pour diminuer cette Tg, et ainsi favoriser la mobilité

du système lors de montées en température, nous avons décidé d'ajouter de l'acrylate de butyle, présentant une Tg de -53 °C, dans la formulation.

Les rapports de réactivité de l'acrylate de butyle ont été largement étudiés par différentes méthodes. ¹⁶⁸ Ces valeurs étant inférieures à 1, pour les deux monomères, le copolymère attendu à l'issu de la copolymérisation de ces monomères est un copolymère alternatif.

La température de transition vitreuse visée est d'environ 40 °C. La composition du copolymère à synthétiser a donc été déterminée en utilisant la loi de Fox (Cf. Chapitre III, Équation 10). Wang et al. 163 ont démontré que la température de transition vitreuse du poly(acide 4-vinylbenzoïque) était dépendante de la concentration en acide dans le milieu de polymérisation en plus de sa proportion dans la structure du copolymère final. Pour simplifier l'équation de Fox, nous avons donc décidé d'utiliser la température de transition vitreuse déterminée, dans leur étude, pour un copolymère composé à 90 % molaire (%mol) de styrène et 10 %mol d'acide vinylbenzoïque (396 K), issu d'un milieu de polymérisation faiblement concentré en acide, pour calculer la proportion d'acrylate de butyle à ajouter (cf. Équation 35, partie Méthodes). Le mélange de monomères optimal déterminé pour la synthèse du terpolymère qui aurait une Tg voisine de 40°C est de 62 %mol de styrène (St), 8 %mol d'acide 4-vinylbenzoïque (AVB) et 30 %mol d'acrylate de butyle (AB). La technique de polymérisation utilisée est la polymérisation RAFT par auto-amorçage du styrène à 100 °C sur le modèle de Wang et al. 163 Cependant, pour éviter toute réaction parasite avec les esters d'hémiacétals, l'acide 2-(dodécylthiocarbono-thioylthio)-2-méthylpropionique a été remplacé par du cyano-2-propyldodécyl trithiocarbonate (structures présentées sur la Figure 48).

Figure 48 : Structures de l'acide 2-(dodécylthiocarbono-thioylthio)-2-méthylpropionique et du cyano-2-propyldodécyl trithiocarbonate.

La première étape de la synthèse du copolymère consiste à fonctionnaliser une partie des acides via l'utilisation d'un éther divinylique. Un éther divinylique de 1,4-cyclohexanediméthanol est donc fait réagir avec une partie de l'acide (selon la réaction présentée Schéma 35) pour former un diester de dihémiacétal capable de copolymériser avec le styrène par polymérisation radicalaire. Cette réaction de fonctionnalisation des acides prenant place directement dans le mélange de monomères

à 25 °C est confirmée par analyse RMN ¹H dans du chloroforme deutéré. La Figure 49 représente cette analyse dans le cas du mélange réactionnel précurseur d'un polymère, que nous appellerons « dynamique » (**PDyn**), pour lequel le but est de fonctionnaliser environ 50% des acides. Le taux de fonctions éthers vinyliques converties en esters d'hémiacétals a été déterminé, via l'Équation 36 (cf. partie Méthodes), comme étant de 87%. L'éther divinylique de 1,4-cyclohexanediméthanol ayant été ajouté dans une proportion visant à fonctionnaliser 50% des acides, 87% de cette valeur indique une conversion de 44% des acides, proche de la valeur visée. La présence d'un mélange d'acides fonctionnalisés et non-fonctionnalisés est aussi marquée par la présence de deux différents signaux vers 8 ppm (deux doublets rassemblés sous le numéro 6) correspondant aux hydrogènes en position béta des fonctions acides et esters.

Schéma 35 : Réaction menant à la formation du dimère permettant la réticulation du système.

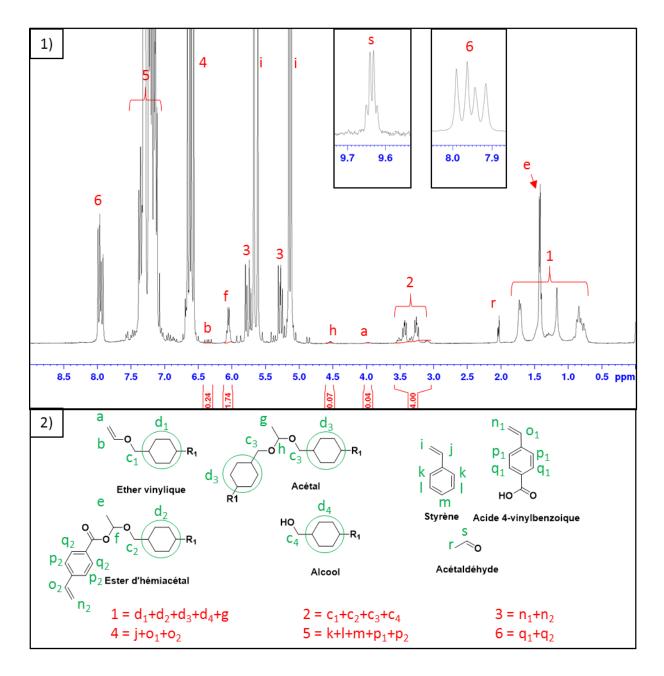


Figure 49: 1) Spectre RMN ¹H dans le CDCl₃ de l'étape de fonctionnalisation de l'acide avec l'éther divinylique de 1,4-cyclohexanedimethanol après 15h d'agitation, et 2) les structures associées.

L'acrylate de butyle a ensuite été ajouté au mélange et la polymérisation RAFT est amorcée par une chauffe à 100 °C pendant 21h. Notons que l'acrylate de butyle n'est ajouté qu'à ce stade pour rendre le spectre RMN lisible, mais ne gêne en rien la fonctionnalisation des acides. En fin de polymérisation, les espèces ne faisant pas partie du réseau (mono-n-dodécyl phosphate, monomères résiduels, acétaldéhyde) sont extraites par lavage au dichlorométhane du polymère réticulé. Après purification, les masses des matériaux synthétisés sont utilisées pour déterminer la conversion.

Dans le cas du polymère « dynamique », la fonctionnalisation de 50 % des fonctions acides en esters d'hémiacétals vise l'obtention d'une structure polymérisée contenant autant de fonctions acides, susceptibles d'effectuer l'échange, que de fonctions esters d'hémiacétals, susceptibles de subir cet échange. Une représentation schématique de la structure attendue pour ce tétramère est présentée sur la Figure 50.

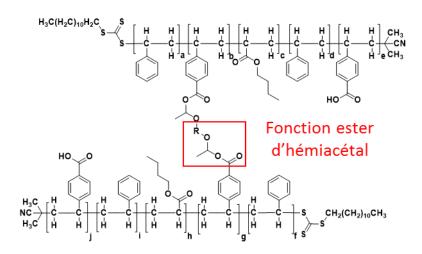


Figure 50 : Structure schématique du polymère « dynamique ».

Trois terpolymères qui serviront de référence ont également été synthétisés :

 Un terpolymère pour lequel tous les acides ont réagi avec un diéther de vinyle afin d'obtenir une structure réticulée ne présentant pas de fonctions acides disponibles, présenté schématiquement sur la Figure 51 et appelé polymère « réticulé » (PRét).

Figure 51 : Structure schématique du polymère « réticulé ».

- Un terpolymère pour lequel tous les acides ont été fonctionnalisés avec un monoéther de vinyle afin d'obtenir une structure non-réticulée ne présentant pas de fonctions acides

disponibles, présenté schématiquement sur la Figure 52 et appelé polymère « mono ester d'hémiacétal » (**PMEH**).

Figure 52 : Structure schématique du polymère fonctionnalisé avec un éther vinylique monovalent.

- Un terpolymère pour lequel aucun acide n'est fonctionnalisé afin d'obtenir un matériau non réticulé chimiquement, mais présentant de nombreuses liaisons hydrogène. Ce dernier est obtenu par dégradation du polymère dynamique par ajout d'acide trifluoroacétique qui vient se substituer à l'acide 4-vinylbenzoïque dans les fonctions esters d'hémiacétals. Sa structure schématique est présentée sur la Figure 53 et il est appelé polymère « acide » (**PAc**).

Figure 53 : Structure schématique du polymère « acide ».

Pour chaque système, les masses molaires en nombre (**Mn**) et degrés de polymérisation (**DP**) attendus ont été calculés selon les Équations 37 et 38 (cf. partie Méthodes), respectivement, et sont présentés dans le Tableau 14 (Cf. partie 2.2.).

2.2. Caractérisation de la structure des copolymères

Après avoir synthétisé les différents polymères, des analyses RMN et de chromatographie par perméation de gel (**GPC**) de ces derniers ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur leurs structures. Le spectre RMN obtenu pour **PAc** est présenté sur Figure 54 et ceux de **PRét** et **PMEH** après dégradation par de l'acide trifluoroacétique sont données en Annexe 3, Figures 5 et 6, respectivement. Les compositions des copolymères ont été estimées via les Équations 39, 40 et 41 (Cf. partie Méthodes). Les compositions déterminées pour chaque copolymère sont présentées dans le Tableau 14.

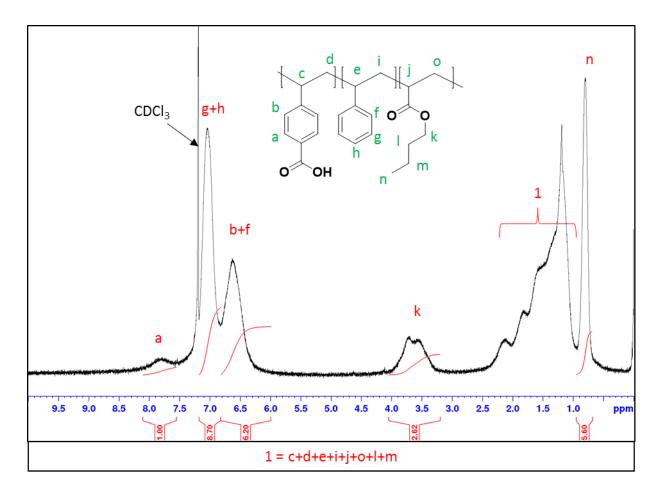


Figure 54: Spectre RMN 1H du PAc dans du CDCl3.

Les chromatogrammes GPC de chaque échantillon sont, quant à eux, présentés sur la Figure 55 et les masses molaires moyennes en nombre (Mn) mesurés sont reportées dans le Tableau 14 (p127).

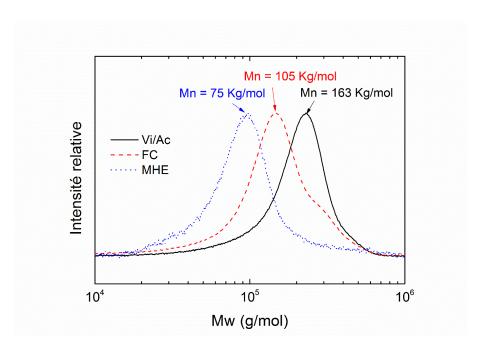


Figure 55 : Chromatogrammes GPC obtenus pour les différents échantillons. Les masses molaires sont exprimées en équivalent polystyrène grâce à l'utilisation d'une courbe de calibration.

Les analyses RMN indiquent (Tableau 14) des fractions molaires en monomères d'environ 6-7,5 % d'acide vinylbenzoïque, 64-68% de styrène et 26-28% d'acrylate de butyle. Ces proportions sont relativement proches des proportions du mélange initial, malgré une conversion de seulement 64-68 % des monomères, ce qui indique, comme attendu du fait des valeurs des rapports de réactivité données par Dubé et al. (0.90 pour le Styrène et 0.18 pour l'acrylate de butyle), ¹⁶⁸ une bonne capacité des différents monomères à copolymériser entre eux.

Concernant le réseau **PDyn**, si l'on considère que les acides vinylbenzoïques ont copolymérisé indifféremment qu'ils soient ou non convertis en ester d'hémiacétal, 44% d'entre eux devraient être impliqués dans un nœud de réticulation. Sur 7,4 moles d'acide, 4,14 moles se trouvent donc sous forme d'acide et 3,26 moles initialement sous forme d'acide forment les diesters de dihémiacétals. Le nombre de dimères représente donc 1,6 % des espèces dans le polymère. Le matériau possède ainsi une densité de réticulation relativement faible : inférieure à 2 %mol ou 8 %m. Cette valeur est estimée et non mesurée par analyse RMN ¹H du fait de l'insolubilité partielle du réseau.

Tableau 14 : Proportions de monomères estimées pour chacun des copolymères.

Copolymère	PDyn/PAc	PRét	PMEH
Ether vinylique utilisé	Ether divinylique de 1,4- cyclohexanediméthanol	Ether divinylique de 1,4- cyclohexanediméthanol	Ether butylvinylique
Rapport de fonctions ester d'hémiacétal/acide visé	1/1 (PDyn) 0/1 (PAc)	1/0	1/0
Mn attendues en cas de conversion totale* (kg.mol ⁻¹)	287	159	146
DP attendus en cas de conversion totale	2499	1384	1271
Conversion obtenue par pesée (%)	67	68	64
Proportions de monomères dans le copolymère (% mol)	7,4 AVB /64,8 St /27,8 AB	7,4 AVB /66,5 St /26,1 AB	6,1 AVB /67,7 St /26,2 AB
Mn _{Mesurée} ** (kg.mol ⁻¹)	163	105	75
Mw _{Mesurée} ** (kg.mol ⁻¹)	214	162	93
Mw/Mn	1,32	1,55	1,24
Mn _{Mesurée} /Mn _{Théorique}	0,57	0,66	0,51

^{*}Mn théorique des chaines linéaires obtenues en l'absence de nœuds de réticulation.

Sur la Figure 55, il est possible d'observer un épaulement sur le signal correspondant à **PRét** (signal rouge pointillé). Cet épaulement est probablement dû à une substitution insuffisante de l'acide vinylbenzoïque par l'acide trifluoroacétique sur les fonctions esters d'hémiacétals amenant

^{**}Les masses molaires estimées ont été déterminées en équivalent polystyrène par utilisation d'une courbe de calibration Pour rappel, les proportions du mélange initial sont de 8 %mol d'acide 4-vinylbenzoïque (AVB), 62 %mol de styrène (St) et 30 %mol d'acrylate de butyle (AB).

à l'obtention de chaines résiduelles branchées. Cette hypothèse a été vérifiée par ajustement de la courbe par une triple gaussienne dont la déconvolution est présentée en Annexe 3, Figure 7 et indiquant la présence de trois pics dont les masses au maximum du pic se trouvent à 145, 280 et 435 kg.mol⁻¹. Ces trois signaux sont respectivement assignés à une chaine isolée, deux chaines associées par des liaisons esters d'hémiacétals résiduelles et trois chaines associées par des liaisons esters d'hémiacétals résiduelles. Les conditions d'analyses étant les mêmes pour **PDyn** et **PRét**, seule la quantité plus importante de nœuds de réticulation (donc de fonctions esters d'hémiacétals) dans le système « réticulé » nous semble pouvoir expliquer cette déréticulation incomplète.

La masse molaire moyenne en nombre (Mn) des différents polymères varie de 75 à 163 kg.mol¹. Cette variation est considérée comme un facteur influant fortement sur les propriétés, notamment mécaniques, des matériaux. Néanmoins, nous chercherons ici à démontrer le comportement caractéristique des vitrimères de notre échantillon **PDyn** par rapport aux différents témoins, et la masse molaire des échantillons est considérée comme un paramètre n'influant pas sur la présence ou l'absence de ce comportement. Nous considérons donc les échantillons comme parfaitement comparables pour cette étude.

Le Tableau 14 indique également des dispersités (Mn/Mw) relativement faibles (comprises entre 1,2 et 1,6), ce qui confirme le relativement bon contrôle des polymérisations par le procédé RAFT. La valeur mesurée à 1,55 est causée par l'épaulement aux hautes masses molaires. Il est également possible que ces dispersités mesurées soient plus élevées que les dispersités réelles car les fonctions acides portées par les polymères interagissent avec la phase stationnaire des colonnes utilisées.

3. Caractérisation des propriétés thermiques

Après avoir déterminé la structure des polymères, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés thermiques par des analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de thermogravimétrie (ATG). Le but de ces analyses était de déterminer, d'une part, la température de transition vitreuse des polymères et, d'autre part, la température à laquelle les fonctions esters d'hémiacétals se dissocient. Cette dernière n'a pas été caractérisée en dehors du réseau polymère car le produit de réaction entre l'acide 4-vinylbenzoïque et l'éther divinylique est un solide qui se dégrade très rapidement au contact de l'humidité contenue dans l'air ambiant. Ce phénomène n'est pas observé sur les matériaux, probablement à cause de l'environnement poly(styrène-co-acrylate

de butyle) hautement hydrophobe, qui limite l'absorption de l'humidité et protège ainsi les fonctions esters d'hémiacétals.

3.1. Mesure de la température de transition vitreuse

Les thermogrammes des différents copolymères sont présentés sur la Figure 56. On observe que le phénomène de Tg débute vers 35-40 °C pour tous les échantillons, mais que la fin du phénomène varie entre 60 et 80 °C selon l'échantillon. La transition est notamment plus large dans le cas de **PDyn** et **PAc** que dans les cas de **PRét** et **PMEH**. Il est par ailleurs possible d'observer des variations de pente au sein du phénomène de transition vitreuse dans les cas de **PDyn** et **PAc**, ce qui rend difficile la détermination d'une valeur précise pour ces températures (Tg). La différence principale entre **PDyn** et **PAc** d'une part, et **PRét** et **PMEH** d'autre part, est la présence de fonctions acides dans les structures de **PDyn** et **PAc**. La présence de liaisons hydrogène (se dissociant thermiquement) entre les fonctions acides de ces polymères est donc probablement la cause de ces observations.

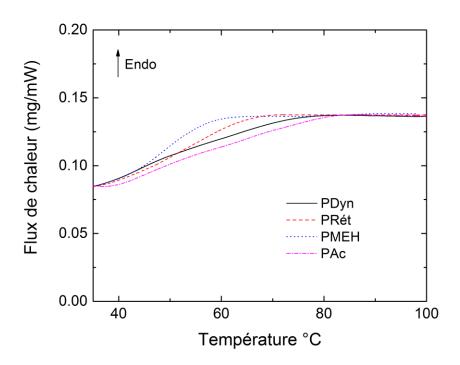


Figure 56 : Thermogrammes DSC de PDyn, PAc, PRét et PMEH obtenus pour une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

Afin d'obtenir des valeurs de Tg plus précises, les dérivées du premier ordre de ces courbes sont présentées sur la Figure 57. Au vu des nombreux pics relevés sur ces dérivées, il est difficile d'indiquer une Tg unique pour chaque polymère. Néanmoins, le **PMEH**, qui ne possède ni nœuds

de réticulation, ni fonctions acides, se distingue par un pic largement majoritaire à 49 °C qui correspondrait à sa Tg (Figure 57). La température de transition calculée selon la loi de Fox pour la composition de ce polymère est de 45°C ce qui est relativement proche de celle mesurée. Même s'il n'est pas possible d'indiquer une température de transition vitreuse unique pour chacun des polymères, il est néanmoins possible de remarquer quelques différences entres eux. Les thermogrammes des polymères **PRét** et **PMEH**, qui ne présentent pas de fonctions acides, ne montrent pas de pics à une température supérieure à 60 °C et montrent un retour à la ligne de base avant 70 °C, ce qui n'apparait pas avant au moins 80 °C dans le cas des thermogrammes des polymères **PDyn** et **PAc**. Egalement, après dégradation de **PDyn** par l'acide trifluoroacétique pour obtenir **PAc**, un pic à 76 °C apparaît sur la dérivée du thermogramme, dont la présence est probablement due à la formation de nouvelles liaisons hydrogène.

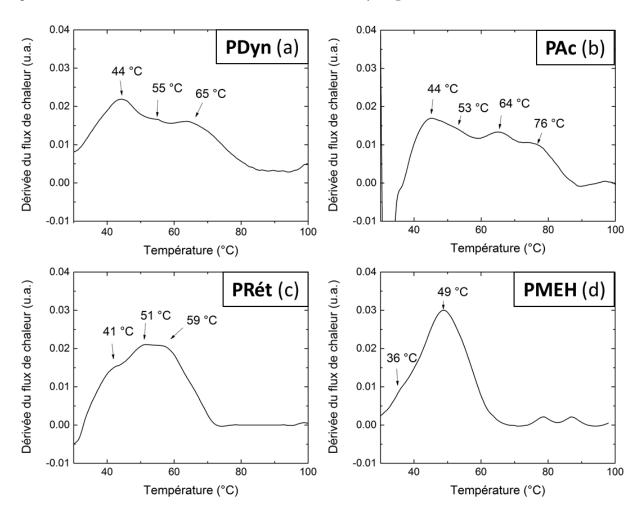


Figure 57 : Tracés des dérivées premières des thermogrammes DSC a) de PDyn, b) de PAc, c) de PRét et d) de PMEH.

3.2. Détermination du taux de dégradation des fonctions esters d'hémiacétals en fonction de la température

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur **PDyn** afin de déterminer dans quelle gamme de température le matériau peut être utilisé sans montrer de dégradation apparente. L'échantillon a tout d'abord été analysé en mode dynamique via une rampe en température de 10 °C/min, après un isotherme à 100 °C pendant 60 minutes permettant l'évaporation de tout solvant/humidité résiduel. La courbe obtenue après cet isotherme est présentée sur la Figure 58.

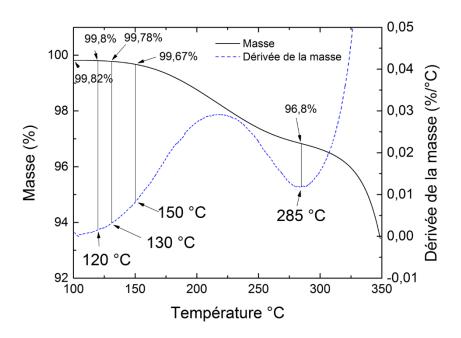


Figure 58 : Analyse thermogravimétrique à 10 °C/min de PDyn après l'isotherme à 100 °C.

Sur cette figure on note l'absence quasi totale de perte de masse jusqu'à une température de 120-130 °C, puis une première perte de masse jusqu'à 285 °C. Cette première perte de masse représente 3% de la masse initiale de l'échantillon, ce qui correspond approximativement à la masse d'éther divinylique ajouté (2,9 %) dans la formulation. Cette perte de masse correspond donc très probablement à la dissociation des fonctions esters d'hémiacétals suivie de l'évaporation de l'éther divinylique ainsi libéré. Pour que cette hypothèse soit vraie, il faut que l'éther divinylique s'évapore à une température inférieure à la température à laquelle cette perte de masse est observée, ce qui a été vérifié Annexe 3, Figure 9. L'analyse dynamique de l'éther divinylique montre un phénomène de perte de masse débutant aux environs de 50 °C alors qu'aucune perte de masse significative n'est observée avant 120 °C dans le polymère. Ceci tend à appuyer la thèse de l'attribution de la perte de masse de 3% observée entre 120 °C et 285°C sur la Figure 58 à la dissociation des fonctions esters d'hémiacétals suivie de l'évaporation d'éther divinylique. Pour confirmer encore un peu plus cette

hypothèse, **PRét** a été étudié dans les mêmes conditions que **PDyn** et le thermogramme obtenu est présenté sur la Figure 59.

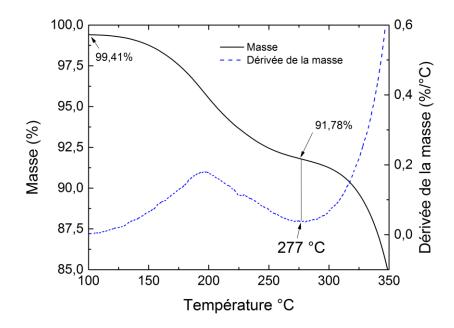


Figure 59 : Analyse thermogravimétrique à 10 °C/min de PRét après l'isotherme à 100 °C.

Pour rappel (Cf. partie Méthodes), pour assurer une réticulation complète de **PRét** et l'absence de fonctions acides résiduelles, les acides ont été fonctionnalisés par ajout d'une quantité d'éther divinylique équivalente à deux fois celle utilisée par **PDyn**. La réaction ayant été démontrée non totale (partie 2.1) à cause de réactions parasites, un excès d'éther divinylique a été ajouté dans la formulation, après les 15h nécessaires à la formation des dimères d'esters d'hémiacétals, afin d'assurer la fonctionnalisation des acides résiduels en esters d'hémiacétals. Si **PDyn** contient environ 3% d'éther vinylique impliqué dans des fonctions esters d'hémiacétals, **PRét** devrait donc en contenir une quantité supérieure à 6%. La perte de masse observée entre 120 et 277 °C sur le thermogramme de **PRét** (Figure 59) étant de 7,6% et la seule différence majeure de composition avec **PDyn** étant la proportion d'éther divinylique, cela vient appuyer l'hypothèse d'une dissociation des fonctions esters d'hémiacétals et l'évaporation d'éther divinylique dans cette gamme de température.

Pour confirmer totalement cette hypothèse, une analyse de thermogravimétrie couplée à une analyse de spectrométrie (TG-MS) permettant de déterminer le contenu des gaz formés a été réalisée. L'analyse s'est concentrée sur la détection d'ions présentant un m/z de 43, ce qui corresponds à l'une des masses caractéristiques à la présence d'acétaldéhyde qui, comme nous l'avons vu dans les chapitres 1 et 2, est l'un des produits de dégradation des éthers vinyliques. Les

résultats obtenus pour **PDyn** et **PRét** ont été comparés à ceux obtenus pour **PAc**, qui ne contient pas d'éther vinylique et sont présentés Figure 60. Il est clair que les pertes de masses observées entre 125 et 275 °C sur **PDyn** et **PRét** corrèlent avec la détection d'acétaldéhyde qui indique l'évaporation d'éther vinylique. Alors que **PAc** ne montre ni perte de masse significative dans cette gamme de température, ni détection d'acétaldéhyde. Ce résultat confirme que la perte de masse observée est due à l'évaporation de l'éther divinylique servant de réticulant.

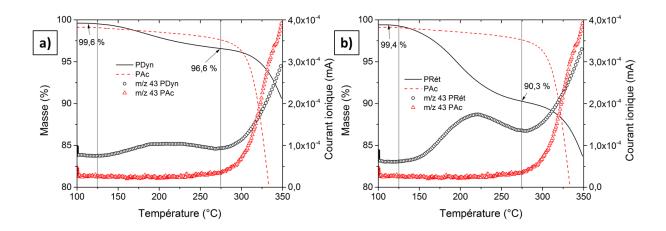


Figure 60 : Comparaison des résultats de TG-MS obtenus pour a) PDyn et PAc, et b) PRét et PAc.

Afin de déterminer plus précisément la vitesse de dissociation de ces fonctions à différentes températures, des analyses isothermes ont été réalisées. Les Figure 61 et Figure 62 représentent des isothermes successifs de 5h espacés de 10°C entre 70 et 100 °C puis entre 110 et 140 °C, respectivement. La forte perte de masse observée à 70 °C sur la Figure 61 est probablement causée par une évaporation de solvant résiduel (utilisé pour l'extraction des monomères non consommés) et/ou d'humidité et ne sera pas prise en compte, mais pour les autres températures, il est possible de calculer les pertes de masse qui correspondent aux phénomènes de dissociation-évaporation de l'éther divinylique par unité de temps. En considérant que l'éther divinylique représente 3% de la masse du polymère et que la perte de masse observée sur ces analyses correspond uniquement à une perte d'éther divinylique, la perte relative de ce dernier a été déterminée pour chaque isotherme. Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau 15.

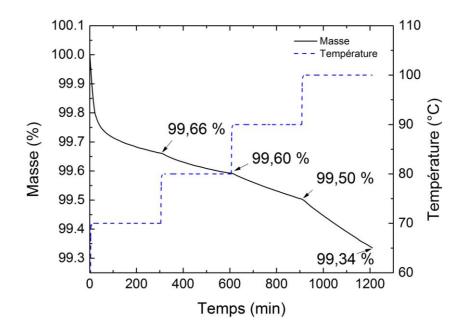


Figure 61 : Isothermes successifs de 5 heures subis par PDyn, espacés de 10 °C de 70 à 100 °C avec une chauffe de 5 °C/min entre chaque isotherme.

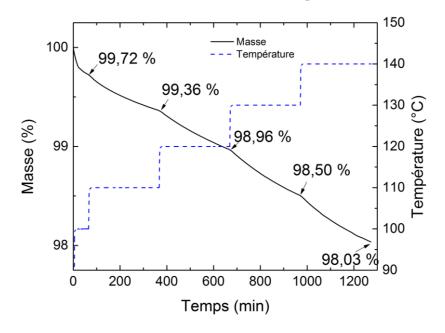


Figure 62 : Isothermes successifs de 5 heures subis par PDyn, espacés de 10 °C de 100 à 140 °C avec une chauffe de 5 °C/min entre chaque isotherme. Un isotherme à 100 °C pendant 30 minutes (temps court considéré négligeable sur la cinétique de dissociation de l'éther divinylique) a été réalisé pour permettre l'évaporation de solvant et/ou d'humidité avant les isothermes de 5h.

Tableau 15 : Perte de masse par dissociation-évaporation à différentes températures pour le PDyn.

Température (°C)	Pourcentage d'éther	Pourcentage d'éther
	divinylique évaporé en 5h	divinylique évaporé par heure
80	2	0,40
90	3,3	0,67
100	5,3	1,06
110	12	2,40
120	13,3	2,67
130	15,3	3,06
140	16,7	3,34

Les valeurs de perte de masses présentées dans ce tableau correspondent à des pertes relatives de l'éther divinylique contenu dans PDyn par unités de temps, et sont calculées à partir des pertes de masses globales observées sur les Figure 61 et Figure 62.

Ces résultats indiquent une évaporation d'éther vinylique inférieure à 3,5 % de la masse initiale en 1h d'exposition à une température inférieure ou égale à 140 °C. De telles valeurs sont considérées comme négligeables. **PDyn** ne subit donc pas de dégradation majeure à ces températures dans ces laps de temps, et pourra donc parfaitement être étudié par rhéologie dans cette gamme de températures (les temps d'analyses aux différentes T en rhéologie variant de quelques minutes à 30-45 min en fonction de la technique).

4. Etude de comportement rhéologique des polymères

Afin de mettre en évidence le caractère vitrimère du matériau **PDyn**, trois types d'analyses rhéologiques, ayant déjà été utilisée pour démontrer l'aspect vitrimère d'un matériau dans d'autres travaux, ont été effectuées. Ce sont : la mesure du module de relaxation, les mesures oscillatoires permettant l'obtention du temps de relaxation par tracé des modules de pertes et de conservation, et les mesures de fluage permettant l'obtention de la viscosité à zéro cisaillement des matériaux polymères.

4.1. Remise en forme des échantillons

Pour parvenir à réaliser une étude rhéologique, il a été nécessaire de fabriquer des pastilles de matériau de forme adaptée à l'étude. Dans le cas des **PDyn** (dont la remise en forme est illustrée en Figure 63), **PAc** et **PMEH**, une pastille est obtenue à partir de différents morceaux de polymères en 1h30 de recuit à 90 °C. Pour **PDyn**, la possibilité de remettre en forme un matériau réticulé est

encourageant quant à la démonstration de ses propriétés vitrimères. Ceci n'a par ailleurs pas été possible avec **PRét**, même en augmentant la température à 120 °C. Ce résultat est attribué à l'absence, dans ce polymère, de fonctions acides disponibles permettant les réactions d'échange et la mise en forme du matériau. Ce matériau n'a donc pas étudié par rhéologie.

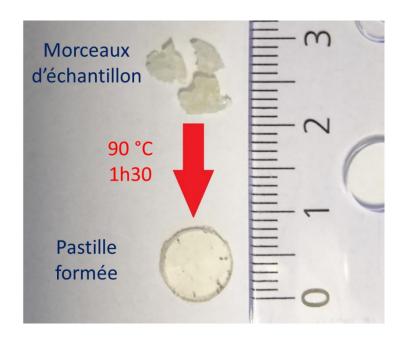


Figure 63 : Remise en forme d'un échantillon de PDyn.

4.2. Mesure du module de relaxation

La méthode d'analyse que l'on retrouve le plus dans les travaux visant à démontrer un comportement vitrimères est la mesure du module de relaxation. T1,75,169,170 Le principe est d'appliquer une déformation initiale à un échantillon et de le laisser relaxer en mesurant l'évolution de la contrainte. L'évolution de la contrainte (appelée module de relaxation) est ainsi mesurée à différentes températures, puis pour chaque température, le temps auquel le module atteint 37 % (valeur arbitraire) de sa valeur initiale est déterminé. Ce temps, appelé temps caractéristique est ensuite tracé en fonction de la température dans un plan d'Arrhenius. Si le tracé est linéaire dans ce plan, alors le matériau présente un comportement vitrimère. Des mesures de relaxation ont donc été réalisées entre 80 et 130 °C (plage de températures où la dissociation semble négligeable et la mobilité permise) sur **PDyn** et **PAc** en appliquant une déformation de 0,3%. Les résultats obtenus à 120 °C (jugés représentatifs) sont présentés et comparés à des résultats présentés dans d'autres travaux (concernant des vitrimères d'uréthanes vinylogues préparés et analysés par *Denissen et al.*¹⁷⁰) sur la Figure 64.

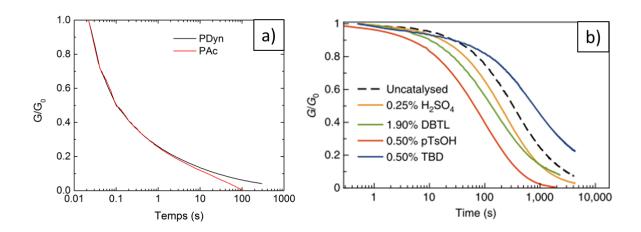


Figure 64 : a) Résultats des tests de relaxation à 120 °C de PDyn et PAc et b) Exemple de résultats de tests de relaxation à 120 °C sur des vitrimères d'uréthanes vinylogues, tirés des travaux de Denissen et al.¹⁷⁰

Il est possible d'observer, sur la Figure 64, que le résultat obtenu avec PDyn n'est pas celui attendu et présenté par les systèmes vitrimères des travaux sus-cités. Cette différence de comportement s'explique par les différences structurelles des matériaux analysés dans les travaux cités avec celui qui fait l'objet de ce chapitre. En effet, dans les travaux présentant la caractérisation du comportement vitrimère par cette technique, 71,75,169,170 les matériaux analysés sont fortement réticulés et les différentes unités de répétition sont reliées les unes aux autres par des fonctions échangeables. Il n'y a donc pas de notion de squelette permanent dans ces matériaux. Dans le cas de PDyn, les unités de répétitions sont reliées les unes aux autres par des liaisons covalentes non échangeables et forment des chaines polymères constituant un squelette permanent. Ces chaines sont réticulées les unes aux autres par des fonctions latérales échangeables, avec une faible densité de réticulation (seulement 2 %mol de dimère) ce qui laisse la possibilité aux chaines de se déformer et de relaxer dans une certaine mesure. Sur la Figure 64a., la courbe montre donc, dans un premier temps, une forte chute de la contrainte, identique pour PDyn et PAc, due à la mobilité des chaines. Cette déformation viscoélastique est généralement observée sur les matériaux thermoplastiques ou des matériaux non dynamiques présentant une faible densité de réticulation, ¹⁷¹ mais a également déjà été observée sur des vitrimères faiblement réticulés. 164 Après 1 seconde de relaxation, la courbe de relaxation de **PDyn** se sépare de celle de **PAc**. A partir de ce point, la relaxation du matériau est très probablement limitée par la vitesse des échanges. La relaxation des chaines étant inexistante dans les travaux sus-cités, 71,75,169,170 le test de relaxation leur permet d'obtenir un temps caractéristique basé uniquement sur la vitesse des échanges. Cela n'est pas possible dans le cas présent. Cette technique ne permet donc pas de déterminer si PDyn présente ou non un comportement caractéristique des vitrimères.

4.3. Mesures oscillatoires et équivalence temps/température

Une seconde technique régulièrement utilisée pour déterminer le comportement vitrimère d'un matériau est l'étude de l'évolution des modules de perte et de conservation du matériau lors de l'application d'une contrainte oscillatoire dans une gamme de fréquences. 172-174 Le principe consiste à mesurer ces modules à différentes températures, puis de reconstituer une courbe maitresse sur le principe de l'équivalence temps/température. Les facteurs de translation utilisés, à chaque température, pour la fabrication de cette courbe maitresse sont ensuite placés dans un plan d'Arrhenius. Si le tracé est linéaire dans ce plan, alors l'échantillon est considéré comme présentant un comportement vitrimère. En plus de permettre de démontrer un comportement vitrimère, *Van Herck et al.* ont indiqué 159 que cette technique pouvait être utilisée pour valider le caractère associatif ou dissociatif du mécanisme d'échange par l'observation du plateau caoutchoutique de l'échantillon (absence de variation du module de conservation (G') dans le domaine caoutchoutique). Si la valeur de ce dernier est constante quelle que soit la température d'analyse, alors le mécanisme d'échange est associatif. Dans le cas contraire, il est dissociatif. L'échantillon **PDyn** a donc été analysé par cette méthode de 70 à 130 °C, puis une courbe maitresse a été construite (Figure 65).

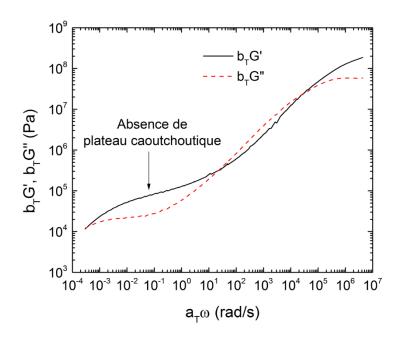


Figure 65 : Courbe maitresse de l'analyse rhéologique oscillatoire de PDyn pour une température de référence de 100 °C.

Cette figure montre la présence du domaine d'écoulement par le croisement de G' et G" entre 10^{-4} et 10^{-3} rad/s ce qui indique que le matériau s'écoule bien, malgré la réticulation présumée. Cependant, aucun plateau caoutchoutique bien marqué n'est observé, ce qui rend impossible la confirmation du mécanisme d'échange par cette technique. Cette absence pourrait être attribuée à une faible énergie d'activation de la réaction d'échanges, ¹⁷⁵ ainsi qu'à la faible densité de réticulation

des chaines ne limitant que très peu leur relaxation lors de l'application de la contrainte. Les facteurs de translation ayant été utilisés pour obtenir cette figure ont été placés dans un plan d'Arrhenius et l'ajustement linéaire qui en découle est représenté sur la Figure 66. Le facteur de translation obtenu pour une température de 70 °C n'a pas été utilisé pour ce tracé, car il est considéré comme trop proche du dernier phénomène endothermique observé en DSC.

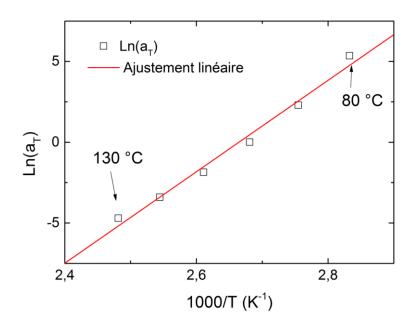


Figure 66 : Ajustement linéaire des facteurs de translation de PDyn dans un plan d'Arrhenius.

Sur la Figure 66, l'ajustement linéaire présente une valeur du coefficient de détermination R² de 0,98, ce qui indique un ajustement de mauvaise qualité. On remarque que le tracé passe sous les premiers et derniers points et au-dessus de tous les autres, les points suivent donc un tracé convexe plutôt que linéaire. Un ajustement similaire est obtenu pour PAc (Cf. Annexe 3, Figure 10). Or les seuls nœuds de réticulation de PAc sont des liaisons hydrogène qui figent le système dans la gamme de température à laquelle elles sont associées et permettent au polymère de s'écouler comme un thermoplastique dans la gamme de température où elles sont dissociées. ¹⁷⁶ Ce résultat ne permet donc pas de démontrer le comportement vitrimère de PDyn, car il se comporte de façon similaire à PAc qui est un thermoplastique. De plus, l'analyse est réalisée entre 80 et 130 °C. Les premiers points sont donc proches de la température de transition vitreuse observée sur les analyses DSC (le dernier maximum de pic se trouve à 65 °C), et certains travaux ont indiqué^{72,173,177} qu'il était possible qu'un matériau vitrimère présente un comportement correspondant à l'équation de Williams-Landel-Ferry (WLF) à proximité de la transition vitreuse. Cela s'expliquerait par le fait qu'à proximité de cette température, la mobilité apportée par les échanges peut être bien supérieure à la mobilité des chaines, qui devient alors le facteur limitant de la mobilité du système. Etant donné qu'il est impossible de monter beaucoup plus haut en température pour s'éloigner de la transition

vitreuse sans dégrader le polymère, cette technique ne semble pas être pertinente pour démontrer de façon certaine si **PDyn** possède ou non un comportement de type vitrimère. Au surplus, tout comme dans le cas du test de relaxation, les mesures oscillatoires consistent en l'application d'une déformation et la mesure de la réponse de l'échantillon. Il est donc fort probable que la déformation plastique induite par la taille des chaines et leur faible densité de réticulation viennent également influencer le résultat, et que le comportement thermoplastique observé s'explique par l'observation de la relaxation des chaines entre deux nœuds de réticulation.

4.4. Essais de fluage

La dernière technique utilisée pour démontrer le comportement vitrimère d'un matériau est celle du fluage. Elle a été utilisée par l'équipe de L. Leibler pour la caractérisation de matériaux constitués de longues chaines polymères (possédant un squelette permanent) réticulés par un nombre limité de fonctions échangeables. 164 Ces matériaux sont donc très similaires au matériau **PDyn** au cœur de cette étude. Le principe de cette technique est inverse à celui du test de relaxation. C'est-à-dire qu'au lieu d'appliquer une déformation constante et d'enregistrer une variation de contrainte, le test de fluage consiste à appliquer une contrainte constante, puis à enregistrer la déformation de l'échantillon au cours du temps. Les courbes de déformation obtenues en appliquant une contrainte de 2 10⁻³ MPa sur **PDyn**, **PAc** et **PMEH** de 80 à 130 °C sont présentées sur la Figure 67.

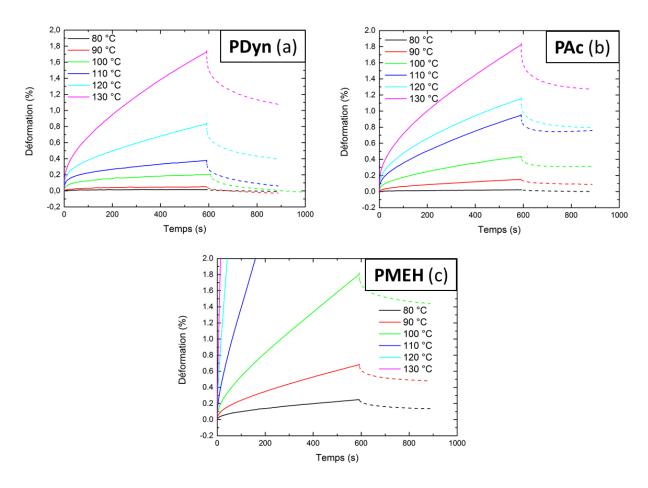


Figure 67 : Courbes de déformations obtenues lors des essais de fluage de 80 à 130 °C a) de PDyn, b) de PAc et c) de PMEH, avec les courbes pleines correspondant à la déformation lors de l'application de la contrainte et les courbes en tirets correspondants à la déformation lors du relachement de la contrainte.

Cette figure met en évidence une déformation élastique dans les premiers temps de la mesure (élongation des chaines), qui est récupérée lorsque la contrainte devient nulle. Une déformation plastique liée à l'écoulement des chaines est observée dans un second temps. Cette figure fait également apparaitre des différences significatives entre les échantillons, telles que la quasi-absence de mobilité de **PAc** et **PDyn**, alors que **PMEH** montre une déformation plastique dès 80 °C. Cette absence de mobilité de **PAc** et **PDyn** avant 90 °C est attribuée à la présence de liaisons hydrogène qui figent le réseau. Cette absence de mobilité a par ailleurs déjà été remarquée sur des matériaux covalents réversibles, basés sur des liaisons disulfures s'échangeant à température ambiante, mais où le réseau était figé par la présence de liaisons hydrogène. La déformation de **PMEH** évolue bien plus rapidement, en fonction de l'augmentation de température, que celle des deux autres polymères. Ceci est causé par l'absence de fonctions acides, de réticulation et d'un enchevêtrement moins prononcé dû à des chaines plus courtes. Il existe également des différences entre **PAc** et **PDyn** dont notamment une variation plus lente de la déformation plastique de **PDyn**, entre 80 et 110 °C, attribuée à la limitation apportée par la vitesse des réactions d'échange. La vitesse de ces

échanges augmentant avec l'augmentation de la température ; à 130 °C, la déformation plastique **PDyn** n'est quasiment plus limitée par les échanges, et elle est quasiment identique à celle mesurée pour **PAc**.

Afin de démontrer clairement le comportement vitrimère de **PDyn**, les courbes de complaisance au fluage ($J_{(t)}$), qui correspondent au rapport de la déformation sur la contrainte appliquée, ont également été tracées. Dans la partie correspondant à la déformation plastique, $J_{(t)} = t/\eta_0$, avec t et η_0 correspondant au temps et à la viscosité à zéro cisaillement, respectivement. Lorsque J est tracé en fonction du temps, η_0 est donc égale à l'inverse de la pente de la partie de la courbe correspondant à la déformation permanente. La pente de cette partie a donc été déterminée par ajustement linéaire (Cf. Annexe 3, Figure 11), puis l'évolution de η_0 en fonction de la température (Cf. Annexe 3, Tableau 1) a été tracée dans un plan d'Arrhenius pour **PDyn** et **PAc** sur la Figure 68.

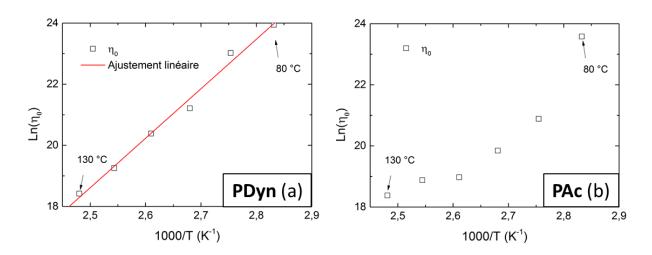


Figure 68 : Variation de η₀ en fonction de la température pour a) PDyn et b) PAc.

La Figure 68 montre que les viscosités de **PDyn** et **PAc** évoluent de façon très différentes en fonction de la température. En effet, avec un ajustement linéaire dont la valeur du coefficient de détermination R² est de 0,99, **PDyn** évolue de façon linéaire dans le plan d'Arrhenius, ce qui est caractéristique des matériaux vitrimères, et ce qui n'est pas le cas de **PAc**. Cette différence est attribuée à la présence de fonctions réticulantes échangeables par un mécanisme associatif au sein de **PDyn** qui limitent la mobilité des chaines à basse T. Le matériau obtenu ici peut donc être considéré comme un matériau vitrimère. La pente de l'ajustement linéaire correspond à l'énergie d'activation d'écoulement du matériau, qui serait ici de 16,2 ± 0,8 kJ/mol. Cette valeur est faible par rapport aux valeurs présentées dans d'autres travaux, généralement comprises entre 60 et 150 kJ/mol. T4,159,164,176 Cette faible valeur d'énergie d'activation d'écoulement s'explique en partie par la faible densité de réticulation du matériau (seulement 1,6 mol% de dimères), 176 et la présence d'un

excès d'acide par rapport au nombre de nœuds de réticulation qui favorise l'échange. 74,178 Il est également probable que cette valeur s'explique aussi en partie par le fait que la réaction d'échange prend place à température ambiante à une vitesse conséquente, ce qui indique une énergie d'activation de la réaction d'échange faible (non mesurée). Ainsi que par la présence de deux fonctions échangeables par nœuds de réticulation, ce qui augmente la probabilité de rencontre d'une fonction acide avec l'une des fonctions échangeables d'un nœud, et donc la probabilité qu'un nœud subisse une réaction d'échange.

5. Tests de solubilité en absence d'acide trifluoroacétique

Lors de l'introduction par l'équipe de Ludwik Leibler du premier vitrimère⁷¹, ce dernier a été défini comme le représentant d'une nouvelle classe polymère présentant la malléabilité à haute température des thermoplastiques, ainsi que la dureté à température d'usage et l'insolubilité à toute température des thermodurcissables. Cette insolubilité, ainsi que les propriétés rhéologiques particulières des vitrimères, ont été les principaux arguments avancés pour différencier les vitrimères des réseaux covalents réversibles. Cependant, tout comme nous avons évoqué plus haut qu'il a été mis en évidence des réseaux covalents réversibles présentant des propriétés rhéologiques similaires aux vitrimères, il a récemment été démontré que certains vitrimères pouvaient présenter une solubilité importante lorsqu'ils sont immergés, à température ambiante, dans un bon solvant. 179 Les auteurs expliquent ce phénomène par la présence d'un faible taux de réticulation et par la capacité des fonctions dioxaborolanes utilisées dans leur étude à subir des réactions d'échange à température ambiante. Lorsque placé dans un bon solvant, celui-ci assure la mobilité des chaines et permet à la réaction d'échange de prendre place, menant à la réorganisation du réseau qui provoque la solubilisation d'une partie des chaines. Les auteurs en concluent donc que le test de solubilité ne peut servir à discriminer l'aspect vitrimère d'un système si ce dernier est peu réticulé et peut subir des réactions d'échange à la température du test. 179

Nous avons montré que les fonctions esters d'hémiacétals étaient susceptibles de subir des réactions d'échange à 25 °C en solution, et nous savons que la densité de réticulation de **PDyn** est faible (seulement 1,6 mol% de dimères), nous avons donc testé la solubilité de ce matériau. La quantité d'insolubles calculée pour chaque échantillon de l'étude, est représentée sur la Figure 69.

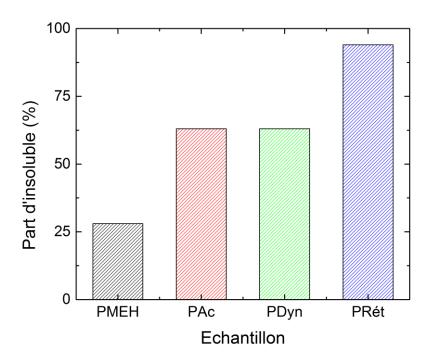


Figure 69 : Part d'insolubles après 24h d'immersion dans du tétrahydrofurane pour PMEH, PAc, PDyn et PRét.

Ces essais de solubilité, dont la répétabilité doit être démontrée, montrent une solubilité importante de PMEH dans le THF avec une part d'insolubles de seulement 28 % après 24h d'immersion. Cette solubilité s'explique par l'absence d'interactions ou de nœuds de réticulations entre les chaines, et sa solubilité incomplète peut-être expliquée par l'absence d'agitation, ayant pour but d'éviter toute destruction du réseau par un phénomène physique. L'échantillon PAc montre une part d'insolubles élevée, de 63 %, que l'on pourrait attribuer à la présence de fonctions acides qui apportent des interactions entre chaines par la présence de liaisons hydrogène. Il n'existe pas de différence significative entre les échantillons PAc et PDyn ce qui suggère que la vitesse de la réaction d'échange à 25 °C permet une réorganisation des nœuds de réticulation suffisamment rapide dans les conditions de l'expérience pour conduire à la solubilisation d'une fraction importante du matériau gonflé de solvant. Cette hypothèse est rendue plausible par le fait que, dans la partie 1 de ce chapitre, il a été démontré que des échanges de fonctions esters d'hémiacétal prenaient place à une vitesse non négligeable à 25 °C en phase solvant. Egalement, comme dans le cas du matériau vitrimère présenté dans les travaux de Breuillac et al., 179 le matériau testé ici présente un taux de réticulation très faible. De plus, PRét montre un taux d'insolubles de 94 %. Ce taux d'insoluble s'explique par l'impossibilité pour ce système de se réorganiser du fait de l'absence de fonctions acides disponibles pour provoquer des réactions d'échange, et vient donc confirmer que ce sont les réactions d'échange à température ambiante qui mènent à la solubilisation d'une partie de **PDyn**.

6. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de réaliser un réseau covalent adaptable (pouvant donc être réparé thermiquement) à partir de fonctions esters d'hémiacétals. Pour cela, le mécanisme d'échange des fonctions esters d'hémiacétals a tout d'abord été déterminé comme étant associatif par suivi RMN de la réaction d'échange entre un acide et un ester d'hémiacétal en conditions stœchiométriques à 25 °C.

Un copolymère de styrène, d'acrylate de butyle et d'acide vinylbenzoïque a ensuite été synthétisé et réticulé par des liaisons esters d'hémiacétals. Ce copolymère a été choisi pour présenter une température de transition vitreuse relativement faible (environ 45 °C), ainsi que des fonctions acides capables de provoquer des réactions d'échange avec les fonctions esters d'hémiacétals qui constituent les nœuds de réticulation du polymère.

Les propriétés vitrimères de ce matériau ont été démontrées par rhéologie, et pourtant, tout comme le matériau présenté par *Breuillac et al.*, ¹⁷⁹ ce système s'est révélé partiellement soluble lors d'une immersion de 24 h à 25°C dans le tétrahydrofurane. Ce phénomène s'explique par la faible quantité de nœuds de réticulation (seulement 2% des monomères sont difonctionnels) et la possibilité pour les échanges de s'effectuer à la température ambiante.

En plus de démontrer son caractère vitrimère, les analyses rhéologiques ont permis de démontrer que la présence de fonctions acides, formant des liaisons hydrogène, permet de figer le système en dessous de 80 °C, alors que les réactions d'échanges pourraient s'effectuer à plus faible température et que la température de transition vitreuse théorique des copolymères est d'environ 45 °C. Les analyses thermiques ont également montré qu'il était possible de déréticuler le matériau par un traitement thermique à haute température (>140 °C) menant à la dissociation des fonctions esters d'hémiacétals et à l'évaporation de l'éther divinylique.

Le matériau synthétisé ici est donc un polymère de commodité présentant des propriétés vitrimères, figé à température d'usage, pouvant être remis en forme par traitement thermique à une température comprise entre 80 et 140 °C. Les propriétés vitrimères peuvent aussi être supprimées par dissociation des fonctions esters d'hémiacétals et évaporation de l'éther divinylique sous traitement thermique à une température supérieure à 140 °C. Dans le cas de l'utilisation d'un éther

divinylique non volatile, il pourrait être imaginé que la dissociation des fonctions esters d'hémiacétals à haute température soit réversible (ce qui n'a jamais été étudié dans des conditions anhydres pour éviter les réactions de dégradation de la fonction éther vinylique). Dans ce cas, il serait possible de concevoir un matériau qui pourrait présenter une gamme de température où le système est figé (par liaisons hydrogène et par la Tg), une gamme de température où le système présente une mobilité issue des propriétés vitrimères (réaction d'échange associatif), ainsi qu'une gamme de température où la mobilité serait apportée par un état dissocié réversible (dissociation des fonctions esters d'hémiacétals à haute température et réassociation lors de la descente en température).

Dans ce chapitre la possibilité de réaliser un matériau vitrimère à partir de fonctions esters d'hémiacétals a donc été démontrée, ce qui est le premier pas vers l'objectif que nous nous étions fixé, c'est-à-dire réaliser des revêtements de protection contre la corrosion, bio-sourcés, et s'autoréparant via l'utilisation de fonctions esters d'hémiacétals. La suite de ces travaux consisterait donc à appliquer ce matériau sous forme de revêtement, à étudier ses propriétés barrière et sa stabilité en immersion, puis à démontrer sa capacité de récupération des propriétés barrière après blessure. Enfin la matrice polystyrène pétro-sourcée pourrait être remplacée par une matrice bio-sourcée afin de développer des matériaux plus écoresponsables à partir de cette chimie.

7. Partie expérimentale

7.1. Matériel

L'acide acrylique, l'acide nonanoïque, l'acide trifluoroacétique, l'éther butylvinylique, l'éther divinylique 1,4-cyclohexanediméthanol, l'acrylate de butyle, le styrène, le cyano-2-propyldodécyl trithiocarbonate, l'alumine basique, le sulfate de magnésium, le tétrahydrofurane, le dichlorométhane et l'éther diéthylique utilisés dans ce chapitre ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. L'acide 4-vinylbenzoique et le mono-n-dodécyl phosphate ont quant à eux été achetés auprès de TCI Europe et abcr GmbH respectivement.

7.2. Caractérisations

Analyse RMN

Les analyses RMN ¹H concernant les suivis cinétiques (partie 1.) ont été réalisés via l'utilisation d'un spectromètre Bruker Avance de 400 MHz. Les paramètres d'acquisition sont les suivants :

angle d'impulsion = 30°, temps d'acquisition = 4 secondes, délai d'impulsion = 1 seconde et nombre de scans = 4.

Les analyses RMN ¹H concernant la synthèse et la caractérisation des matériaux polymères ont été réalisées via l'utilisation d'un spectromètre Bruker de 300 MHz. Les paramètres d'acquisition sont les suivants : angle d'impulsion = 30°, temps d'acquisition = 4 secondes, délai d'impulsion = 1 seconde et nombre de scans = 16.

Les analyses ont été réalisées à température ambiante et les déplacements chimiques ont été reportés en parties par millions (ppm) par rapport à un étalon tétraméthylsilane. Pour les matériaux polymères synthétisés, 10 mg de matériau ont été insérés dans un tube RMN, contenant 1 ml de chloroforme et 40 µl d'acide trifluoroacétique. Le tout a été agité 24h pour obtenir la substitution des fonctions esters d'hémiacétals par l'acide trifluoroacétique et la solubilisation du polymère. Pour le système « dynamique », l'analyse a été réalisée directement sur le système « acide » (correspondant au système dynamique dégradé par l'acide trifluoroacétique, puis lavé à l'éther diéthylique), en plongeant 10 mg dans du chloroforme deutéré.

Analyses de chromatographie d'exclusion stérique

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées à l'aide d'une Viscotek VE 2001 GPC équipée d'un triple détecteur Viscotek TriSEC Model 302 (indice de réfraction, diffusion de la lumière, viscosimètre). Toutes les analyses ont été réalisées avec un débit de 1 ml/min à travers 2 colonnes PL gel mixed D et en utilisant une calibration au polystyrène. Avant chaque analyse, 2 mg d'échantillon était solubilisé dans 1 ml de tétrahydrofurane contenant 40 µl d'acide trifluoroacétique afin de briser les fonctions esters d'hémiacétals en provoquant des réactions d'échange.

Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses de calorimétrie ont été réalisées à l'aide d'une DSC discovery de chez TA, en appliquant 2 rampes de chauffe de 20 à 100 °C à 10 °C/min. Les températures de transition vitreuse ont été obtenues sur la dérivée de la seconde rampe de températures par ajustement avec des gaussiennes.

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous air via l'utilisation d'une ATG discovery de chez TA. En mode dynamique, une rampe de 10 °C/min a été appliquée. En mode

isotherme, une rampe de 10 °C/min a été appliqué jusqu'à atteindre la première température d'isotherme. La température d'isotherme est maintenue pendant 5 heures et le passage entre 2 températures d'isotherme se fait via l'utilisation d'une rampe de 5 °C/min. Dans le cas de l'analyse dynamique du système, la rampe en température a été interrompu par une isotherme d'une heure une fois 100 °C atteint afin de s'assurer de l'évaporation de tout solvant/humidité résiduelle avant la reprise de la rampe en température. Les données de spectroscopie de masse ont été obtenues via l'utilisation d'un MS discovery de chez TA, couplé à l'ATG discovery de chez TA.

Rhéologie

Les analyses rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Ares G2 de chez TA équipé d'une géométrie plan-plan de 8 mm de diamètre. La mesure du module de relaxation a été réalisée à 120 °C sous flux d'azote, en appliquant une déformation initiale de 0,3 % aux échantillons (domaine linéaire).

Les analyses oscillatoires ont été réalisées sous flux d'azote, en réalisant successivement des mesures tous les 10 °C de 70 à 130 °C. 5 points par décades ont été enregistré de 314 à 2 10⁻¹ rad/s à chaque température. La succession de mesure a été précédée par une première chauffe de l'échantillon à 100 °C afin de favoriser le contact de l'échantillon avec la géométrie, puis la température a été descendue à 70 °C pour débuter les mesures. Avant chaque mesure, la température est stabilisée pendant 5 minutes et un test d'amplitude est réalisé afin de déterminer et d'appliquer une amplitude de déformation se trouvant dans le domaine linéaire. Les courbes obtenues sont ensuite translatées de manière à se superposer avec la courbe obtenue à 100 °C utilisée comme référence et la courbe maitresse est obtenue via l'utilisation du modèle WLF.

Les expériences de fluage ont été réalisées par mesures successives tous les 10 °C de 80 à 130 °C sous flux d'azote. La succession de mesures a été précédé par une première chauffe de l'échantillon à 100 °C afin de favoriser le contact de l'échantillon avec la géométrie, puis la température a été descendue à 80 °C pour débuter les mesures. Avant chaque mesure, la température est stabilisée pendant 5 minutes, puis la mesure consiste en un suivi de la déformation de l'échantillon lors de l'application d'une contrainte de 2 10⁻³ MPa pendant 600 secondes. Cette étape est directement suivie par l'enregistrement, pendant 300 secondes, de la déformation lors de l'arrêt de la contrainte imposée.

7.3. Méthodes

Suivi cinétique de la réaction d'échange des fonctions esters d'hémiacétals.

200 mg (1,6 mol.L⁻¹) de BEN et 50 (1,5 mol.L⁻¹) ou 100 mg (3 mol.L⁻¹) ont été mélangés dans un tube RMN contenant 680 mg (40 μl) de chloroforme deutéré. La réaction d'échange a été suivie par analyse RMN ¹H toutes les 15 minutes pendant 55 heures. Un exemple de spectre RMN est présenté Annexe 3, Figure 1. Sur ce spectre, dû à la superposition des signaux du COO-CH(CH₃)-O avec les signaux des protons de l'acide acrylique et de **BEA**, l'intégration correspondant au signal de BEN a été déterminée en utilisant l'équation suivante :

Équation 16

$$\int \text{"BEN"} (COO - C\mathbf{H}(CH_3) - O)$$

$$= \int_{5.73}^{5.87} ((COO - C\mathbf{H}(CH_3) - O) + (COO - CH - C\mathbf{H}_A H_B))$$

$$- \int_{5.97}^{6.09} (COO - C\mathbf{H} - CH_A H_B)$$

Ensuite, considérant la concentration en fonction ester d'hémiacétal constante tout au long de l'expérience, les concentrations en **BEN** et **BEA** ont été déterminées par les équations suivantes :

Équation 17

$$[BEN] = \frac{\int \text{"BEN"} (COO - CH(CH_3) - O)}{\int_{5.99}^{5.95} (COO - CH(CH_3) - O) + \int \text{"BEN"} (COO - CH(CH_3) - O)} * [BEN]_{initiale}$$

Équation 18

$$[BEA] = \frac{\int_{5.89}^{5.95} (COO - C\mathbf{H}(CH_3) - O)}{\int_{5.89}^{5.95} (COO - C\mathbf{H}(CH_3) - O) + \int \text{"BEN"} (COO - C\mathbf{H}(CH_3) - O)} * [BEN]_{initiale}$$

Les concentrations déterminées toutes les 15 minutes pour chaque mélange ont été tracées en fonction du temps (Cf. Annexe 3, Figure 2) et ajustées avec les équations suivantes pour déterminer les constantes de vitesses (k) et les concentrations à l'équilibre.

Équation 19

$$[R\'{e}actif] = [R\'{e}actif]_{initiale} - (x_{r\'{e}actif} - x_{r\'{e}actif}.e^{\frac{-kt}{x_{r\'{e}actif}}})$$

$$Avec x_{r\'{e}actif} = [R\'{e}actif]_{initiale} - [R\'{e}actif]_{\'{e}quilibre}$$

Équation 20

$$[Produit] = [Produit]_{initiale} + (x_{produit} - x_{produit}.e^{\frac{-kt}{x_{produit}}})$$

$$Avec x_{produit} = [Produit]_{\acute{e}quilibre}$$

La dérivée de la concentration en **BEA** au cours du temps a également été tracée pour obtenir la vitesse de formation de **BEA** (Cf. Annexe 3, Figure 3) et a été ajustée avec l'équation suivante pour déterminer la vitesse initiale :

Équation 21

Vitesse de formation =
$$v_0$$
. $e^{\frac{-x}{\lambda}} + v_{\text{\'equilibre}}$

Avec $v_0=vitesse$ intiale, $\lambda=constante$ de vitesse et $v_{\'equilibre}=vitesse$ à l'équilibre

Ajustement par la loi cinétique des réactions bimoléculaires réversibles élémentaires.

Les courbes d'écart aux concentrations à l'équilibre ont été ajustées par l'équation suivante :

$$E = \frac{px_e}{(p + qx_e)e^{pt} - qx_e}$$

Avec
$$E = [BEN] - [BEN]_{\acute{e}quilibre}, x_e = [BEN]_{t0} - [BEN]_{\acute{e}quilibre},$$

$$p = -(k_1([BEN] + [AA]) + k_2([BEA] + [AN]))$$

et
$$q = k_2 - k_1$$

Donc

Équation 23

$$p = -(k_1([BEN] + [AA]) + (k_1 + q) \times ([BEA] + [AN]))$$

Considérant
$$A = [BEN] + [AA]$$
 et $B = [BEA] + [AN]$

L'Équation 23 peut s'écrire :

Équation 24

$$p = -(k_1 \times A + (k_1 + q) \times B)$$

Et être simplifié selon :

Équation 25

$$p = -(k_1 \times (A+B) + q \times B)$$

Donc k₁ et k₂ peuvent être déterminés par les relations suivante :

Équation 26

$$k_1 = \frac{-p - q \times B}{(A+B)}$$

Et

Équation 27

$$k_2 = k_1 + q$$

Détermination de l'ordre de la réaction d'échange.

La vitesse initiale de la réaction est exprimée par la relation suivante :

Équation 28

$$v_0 = k \times [BEN]_{t0}^y \times [AA]_{t0}^x$$

L'Équation 29 peut donc être écrite :

Équation 29

$$\frac{v_{1/1}}{v_{1/2}} = \frac{k \times [BEN]_{1/1}^{y} \times [AA]_{1/1}^{x}}{k \times [BEN]_{1/2}^{y} \times [AA]_{1/2}^{x}}$$

Dans le cas où la concentration initiale en **BEN** est constante, l'Équation 29 peut donc être simplifiée en Équation 30 :

Équation 30

$$\frac{v_{1/1}}{v_{1/2}} = \frac{[AA]_{1/1}^x}{[AA]_{1/2}^x}$$

L'exposant "x" peut ensuite être déduit de l'Équation 31 :

Équation 31

$$x = \frac{Ln\left(\frac{v_{1/1}}{v_{1/2}}\right)}{Ln\left(\frac{[AA]_{1/1}}{[AA]_{1/2}}\right)}$$

La constante d'équilibre "K" étant indépendante de la concentration initiale des réactifs, l'Équation 32 peut s'écrire :

Équation 32

$$K_{1/1} = K_{1/2}$$

Donc à l'équilibre :

Équation 33

$$\frac{[AN]_{1/1}^{x} \times [BEA]_{1/1}^{y}}{[AA]_{1/1}^{x} \times [BEN]_{1/1}^{y}} = \frac{[AN]_{1/2}^{x} \times [BEA]_{1/2}^{y}}{[AA]_{1/2}^{x} \times [BEN]_{1/2}^{y}}$$

L'exposant "y" peut ainsi être déduit de l'Équation 34 :

Équation 34

$$y = \frac{x \left(Ln[AN]_{1/1} - Ln[AA]_{1/1} - Ln[AN]_{1/2} + Ln[AA]_{1/2} \right)}{Ln[BEA]_{1/2} - Ln[BEN]_{1/2} - Ln[BEA]_{1/1} + Ln[BEN]_{1/1}}$$

Calcul des proportions de monomères nécessaires pour obtenir un copolymère présentant une Tg d'environ 40 °C.

La loi de Fox a été utilisée pour ce calcul, en considérant la Tg d'un copolymère Styrène/Acide 4-vinylbenzoïque contenant 10%mol d'acide selon la formule suivante :

Équation 35

$$\frac{1}{Tg} = \frac{1-x}{Tg_{St/VBA}} + \frac{x}{Tg_{Ba}}$$

Avec $Tg_{St/VBA}$ = Température de transition vitreuse d'un copolymère Styrène/Acide 4-vinylbenzoïque contenant 10% mol d'acide et Tg_{Ba} = Température de transition vitreuse d'un homopolymère d'acrylate de butyle.

Les proportions de chaque monomère sont ainsi obtenues en fractions massiques puis converties en fractions molaires.

Elimination des inhibiteurs de polymérisation contenus dans les réactifs.

Les inhibiteurs de polymérisation contenus dans le styrène et l'acrylate de butyle ont été éliminé par passage de ces derniers dans une colonne contenant de l'alumine basique avant leur utilisation.

Séchage des composés entrant dans la synthèse des matériaux.

L'acide 4-vinylbenzoïque a été dissous dans du dichlorométhane et séché par agitation en présence de MgSO₄ pendant 30 minutes avant filtration, puis le filtrat a été conservé et en présence de tamis moléculaire 3Å et sous atmosphère inerte pendant 1h avant que le dichlorométhane soit évaporé sous vide. L'acide obtenu a été utilisé directement après évaporation du solvant afin de minimiser la capture d'humidité due au contact de l'air. Le même protocole a été utilisé pour sécher l'acrylate de butyle.

40 mg (1,4 10⁻⁴ moles) de mono-n-dodécyl phosphate a été dissous dans 1 g (9,6 10⁻³ moles) de styrène et conservé en présence de tamis moléculaire 3Å et sous atmosphère inerte pendant 1h avant utilisation.

Le tétrahydrofurane sec a été obtenu en l'agitant 1h en présence de MgSO₄ avant de le stocker en présence de tamis moléculaire 3Å sous atmosphère inerte.

Synthèse de PDyn

Dans un flacon en verre séché à 130 °C pour au moins 5 minutes, 180 mg (1,2 10⁻³ moles) d'acide 4-vinylbenzoïque ont été mélangés à 53 mg (2,7 10⁻⁴ moles) d'éther divinylique 1,4-cyclohexanediméthanol, 1040 mg de solution de mono-n-dodécyl phosphate/styrène (1,4 10⁻⁴ moles de mono-n-dodécyl phosphate et 9,6 10⁻³ moles de styrène) et 2,1 mg (6.1 10⁻⁶ moles) de cyano-2-propyldodécyl trithiocarbonate. La solution a subi un bullage d'azote de 10 minutes puis a été agitée pendant 15h à 25 °C sous atmosphère inerte. Après 15h, la conversion des fonctions éthers vinyliques en esters d'hémiacétals est observée par une analyse RMN ¹H du mélange dans le chloroforme deutéré puis, toujours sous atmosphère inerte, 600 mg (4,7 10⁻³ moles) d'acrylate de butyle sont ajoutés et la polymérisation RAFT est amorcée par chauffage à 100 °C pendant 21h. A la fin de la polymérisation, le flacon a été refroidi 1h à température ambiante avant d'être brisé et le matériau récupéré. Les monomères résiduels et le catalyseur sont ensuite extraits en le plongeant dans du dichlorométhane anhydre (environ 4 fois le volume du matériau) une fois pendant une

nuit puis deux autres fois pendant deux heures avant d'être séché à 100 °C pendant 4h dans une étuve sous vide.

Synthèse de PRét

Le protocole de synthèse est très similaire à celui de **PDyn**, les proportions sont : 180 mg (1,2 10^{-3} moles) d'acide 4-vinylbenzoïque ont été mélangés à 106 mg (5,4 10^{-4} moles) d'éther divinylique de 1,4-cyclohexanediméthanol, 1040 mg de solution de mono-n-dodécyl phosphate/styrène (1,4 10^{-4} moles de mono-n-dodécyl phosphate et 9,6 10^{-3} moles de styrène) et 3,8 mg (1,1 10^{-5} moles) de cyano-2-propyldodécyl trithiocarbonate Après conversion de la majeure partie des fonctions éthers vinyliques, 600 mg (4,7 10^{-3} moles) d'acrylate de butyle et un excès de 70 mg (3,36 10^{-4} moles) d'éther divinylique de 1,4-cyclohexanediméthanol sont ajoutés et la solution est agitée 6h de plus. Le but de ce second ajout d'éther divinylique est de fonctionnaliser les derniers acides n'ayant pas réagi (au risque qu'ils ne forment pas de dimères) afin de ne pas avoir de fonctions acides susceptibles de provoquer des échanges dans le matériau final. La polymérisation RAFT est ensuite amorcée de la même façon que pour **PDyn** et le même protocole de purification est utilisé.

Synthèse du PMEH

Le protocole de synthèse est très similaire à celui de **PDyn**, les proportions sont : 180 mg (1,2 10^{-3} moles) d'acide 4-vinylbenzoïque ont été mélangés à 200 mg (2 10^{-3} moles) d'éther butylvinylique, 1040 mg de solution de mono-n-dodécyl phosphate/styrène (1,4 10^{-4} moles de mono-n-dodécyl phosphate et 9,6 10^{-3} moles de styrène), 600 mg (4,7 10^{-3} moles) d'acrylate de butyle et 4 mg (1,2 10^{-5} moles) de cyano-2-propyldodécyl trithiocarbonate. Les monomères résiduels et le catalyseur sont cependant extraits ici à l'éther diéthylique afin de ne pas solubiliser le matériau (qui est non-réticulé).

Obtention de PAc

300 mg du polymère dynamique ont été plongés dans 100 ml de tétrahydrofurane contenant 4 ml d'acide trifluoroacétique et agité pendant 24h. Après 24h, le tétrahydrofurane a été évaporé sous vide, puis les résidus d'acide trifluoroacétique ont été extraits par lavage à l'éther diéthylique une fois pendant une nuit puis deux autres fois pendant deux heures avant d'être séché à 100 °C avant que le polymère obtenu ne soit séché dans une étuve sous vide.

Détermination du taux de fonctions éthers vinyliques converties en esters d'hémiacétals

Le taux de fonctions converties a été déterminé par comparaison des intégrations RMN via l'équation suivante :

Équation 36

$$Taux\ de\ conversion\ en\ ester\ d'hémiacétal = \left(\frac{\int_{5,99}^{6,19} 0 - \mathtt{C}\mathbf{H}(\mathtt{CH}_3) - 0}{\frac{\int_{3,02}^{3,59} 0 - \mathtt{C}\mathbf{H}_2 - \mathtt{CH}_2}{2}}\right)$$

Estimation du Mn et du DP pour une conversion complète

Les **Mn** et **DP** calculés pour une conversion complète des monomères est obtenue selon les équations suivantes :

Équation 37

Mn théorique pour une conversion totale =
$$\frac{\sum_{i=1}^{x} M_i * n_i}{n_{agent \ raft}}$$

Équation 38

DP théorique pour une conversion totale
$$= \frac{Mn_{Th\acute{e}orique}}{\sum_{i=1}^{x} M_i * \emptyset_i}$$

Avec $M = Masse\ molaire$, $n = nombre\ de\ mole\ et\ \emptyset = fraction\ molaire$.

Détermination de la composition des copolymères par RMN ¹H

Équation 39

Proportion d'acide vinylbenzoique dans le copolymère

$$= \left(\frac{\frac{\int_{7,55}^{8,15} \text{CH} - \text{C} \mathbf{H} - \text{C} - \text{COO}}{2}}{\frac{\int_{7,55}^{8,15} \text{CH} - \text{C} \mathbf{H} - \text{C} - \text{COO}}{2} + \frac{\int_{6,88}^{7,22} \text{CH} - \text{C} \mathbf{H} - \text{CH}}{3} + \frac{\int_{0,5}^{1,02} \text{CH}_2 - \text{C} \mathbf{H}_3}{3}}\right)$$

Équation 40

Proportion de styrène dans le copolymère

$$= \left(\frac{\frac{\int_{6,88}^{7,22} CH - CH - CH}{3}}{\frac{\int_{7,55}^{8,15} CH - CH - C - COO}{2} + \frac{\int_{6,88}^{7,22} CH - CH - CH}{3} + \frac{\int_{0,5}^{1,02} CH_2 - CH_3}{3}}\right)$$

Équation 41

Proportion d'acrylate de butyle dans le copolymère

$$= \left(\frac{\frac{\int_{0,5}^{1,02} \text{CH}_2 - \text{C}\mathbf{H}_3}{3}}{\frac{\int_{7,55}^{8,15} \text{CH} - \text{C}\mathbf{H} - \text{C} - \text{COO}}{2} + \frac{\int_{6,88}^{7,22} \text{CH} - \text{C}\mathbf{H} - \text{C}\mathbf{H}}{3} + \frac{\int_{0,5}^{1,02} \text{CH}_2 - \text{C}\mathbf{H}_3}{3}}\right)$$

Tests de solubilité

Environ 85 mg de polymère ont été déposés dans un flacon contenant 5 ml de tétrahydrofurane préalablement séché. Après 24h d'immersion, le solvant a été filtré, à l'aide de papier filtre préalablement pesé, et récupéré dans un flacon. Le solvant a ensuite été évaporé sous vide et les fractions de polymère récupérées dans le filtre et dans le filtrat ont été séchées en étuve sous vide à 100 °C avant d'être pesées.

Formation de pastilles d'échantillon

40 mg d'échantillon ont été placés dans un cylindre vertical en métal de 8 mm de diamètre dont la partie inférieure est fermée et un piston d'une masse de 826 g, appliquant une force de 16,2 N/cm², est ensuite déposé sur l'échantillon et vient l'écraser dans le fond du cylindre. Le vide est réalisé grâce à un trou latéral dans le cylindre afin d'empêcher la formation de bulles d'air et le fond du cylindre est chauffé à 90 °C pendant 1h30. Une vision schématique du montage réalisé est présentée sur le Schéma 36. Après refroidissement, l'ensemble de montage (excepté la plaque chauffante) est retourné. La partie inférieure, devenant la partie supérieure est ouverte et l'échantillon est sorti du cylindre par pression avec le piston.

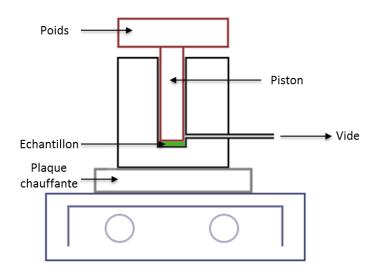


Schéma 36 : Système permettant la formation de pastilles polymères de 8 mm de diamètre.

Conclusions générales

L'objectif principal de cette thèse était de mettre au point des molécules porteuses de fonctions esters d'hémiacétals utilisables dans un revêtement organique de protection contre la corrosion et de montrer que l'ajout de ces fonctions permettait l'apport de propriétés d'autoréparation à la matrice polymère.

La conversion de différents diacides en diesters de dihémiacétals (molécule porteuse de deux fonctions esters d'hémiacétals) et leur caractérisation par thermogravimétrie a permis de confirmer que la température de dissociation des fonctions esters d'hémiacétals menant à la libération d'acides précurseurs, pouvait être contrôlée en modifiant la structure du diester de dihémiacétal. Un diester de dihémiacétal (le 1,4-dibutoxyéthyl sébacate), se dissociant à 140 °C, a été sélectionné pour servir d'agent réparant dans une matrice époxydée. Il a ensuite été démontré qu'en un seul traitement thermique à 140 °C, il était possible à la fois de dissocier le diester de dihémiacétal en diacide, puis de faire réagir les fonctions acides libérées avec des fonctions époxydes résiduelles présentes dans la matrice réticulée. En outre, une réaction d'échange des fonctions ester d'hémiacétal entre les acides a été démontrée. De manière analogue, des réactions ont été mises en évidence entre les fonctions esters d'hémiacétals et les amines. Ces résultats rendent donc impossible l'ajout d'un diester de dihémiacétal dans une formulation époxyde classique contenant des acides ou des amines (fonctions réactives des durcisseurs standards de revêtement époxydes) tout en conservant son intégrité.

Une huile, portant à la fois des fonctions acrylates et époxydes a été synthétisée. La présence de fonctions acrylates permet la réticulation sous UV de la matrice, tout en évitant l'utilisation de fonctions acides ou amines, alors que la présence de fonctions époxydes sur l'huile rend possible une réaction de post-réticulation avec l'acide, libéré par traitement thermique de la fonction ester d'hémiacétal. L'adhérence et l'aspect de surface de cette matrice déposée sur un substrat métallique ont été améliorés via l'utilisation d'un agent d'adhérence et d'un diluant réactif rendant possible la caractérisation de ce revêtement par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Le revêtement de 70-80 µm ainsi obtenue a démontré, par SIE, d'importantes propriétés barrière ainsi qu'une stabilité de ces propriétés lors d'une immersion de 15 jours dans une solution de NaCl 0,5 M. De plus, ces analyses SIE ont montré que l'ajout d'un diester de dihémiacétal dans la matrice n'influençait pas négativement ses propriétés barrière. La réaction de post réticulation (entre les

acides libérés par le diester de dihémiacétal et les fonctions époxydes portées par la matrice) induite par traitement thermique a été montrée par analyses SIE et analyses de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Après entaillage et traitement thermique de la matrice contenant le diester de dihémiacétal, l'efficacité de la réparation a été évaluée par observations au microscope optique. Les résultats ont indiqué que la capacité d'écoulement de la matrice était bien trop faible pour induire une réparation de fracture de 30 µm de large, par utilisation de diester de dihémiacétal.

Pour résoudre ce problème d'écoulement, il a été envisagé d'élaborer un réseau covalent adaptable dont la mobilité serait gouvernée par la réaction d'échange subie par les fonctions esters d'hémiacétals en présence d'acides. Une étude cinétique de la réaction d'échange sur des molécules modèles a permis de montrer que cette réaction se produit via un mécanisme associatif et qu'elle atteint un état d'équilibre. Pour démontrer que ces réactions d'échanges peuvent être utilisées pour préparer un matériau vitrimère (réseau covalent adaptable associatif), des fonctions esters d'hémiacétals ont donc été intégrées, en tant que nœuds de réticulation, dans un copolymère de styrène, d'acrylate de butyle et d'acide 4-vinylbenzoïque. Le matériau obtenu, partiellement soluble dans le tétrahydrofurane anhydre, possède des nœuds de réticulation pouvant être rompus par traitement thermique ou acide. Il montre également la présence de liaisons hydrogène figeant le système à température ambiante. Néanmoins, l'étude des propriétés rhéologiques de ce matériau a montré qu'aux températures où les liaisons hydrogène sont dissociées et où la dissociation thermique des fonctions esters d'hémiacétals est négligeable, le matériau montre un comportement vitrimère. C'est-à-dire qu'il est capable de faire preuve de malléabilité et de s'autoréparer grâce aux réactions d'échange de fonctions esters d'hémiacétals.

Ces travaux de thèse ont donc permis de réaliser un revêtement de protection contre la corrosion performant à partir d'huile époxydée acrylée. Ils ont démontré que les performances de ce revêtement peuvent être améliorées par post-réticulation en présence de diester de dihémiacétal, mais que la capacité d'écoulement du revêtement était insuffisante pour en induire la réparation. Les connaissances sur les fonctions esters d'hémiacétals ont été enrichies par ces travaux, notamment via l'étude de la réaction d'échange. Finalement, un matériau vitrimère, capable de s'autoréparer, basé sur cette réaction d'échange a été synthétisé et caractérisé. Cette caractérisation a permis de démontrer l'aspect hybride du vitrimère, qui allie liaisons supramoléculaires (liaisons hydrogène) figeant le matériau à basse température, et liaisons covalentes échangeables permettant la restructuration du réseau aux températures auxquelles les liaisons supramoléculaires sont dissociées. De surcroit, l'étude a également démontré que le matériau vitrimère synthétisé présente également une troisième gamme de température dans laquelle il se déréticule pour former un

matériau thermoplastique, ce qui est une propriété peu commune chez les matériaux vitrimères actuels.

Le but initial de ce projet étant d'intégrer une propriété d'autoréparation dans un revêtement de protection en utilisant la chimie des esters d'hémiacétals, la suite serait d'appliquer le matériau vitrimère sous forme de revêtement et d'observer ses propriétés de protection en immersion dans un environnement corrosif. Il serait également intéressant de vérifier que la structure hydrophobe du matériau permet d'éviter l'hydrolyse des fonctions esters d'hémiacétals et la conservation des propriétés vitrimère lors d'une immersion dans l'eau. Enfin, dans le contexte actuel, qui pousse de plus en plus à éviter les matières premières issus de l'exploitation du pétrole, il serait attrayant de synthétiser un matériau vitrimère, toujours basé sur la chimie des esters d'hémiacétals, à partir de synthons issus de la biomasse.

Le matériau synthétisé possède également quelques inconvénients qui pourraient être améliorés par la suite. Par exemple, la plage de température dans laquelle le matériau peut être remodelé sans dégradation importante de ses propriétés est assez étroite. Cette plage de température pourrait être élargie en modifiant la température de dissociation des esters d'hémiacétals via des modifications de structure comme l'utilisation d'acides aliphatiques saturés, et/ou l'utilisation d'éthers vinyliques porteurs de groupements électroattracteurs. Le matériau a également montré une solubilité importante à température ambiante en présence de bon solvant. Cette solubilité s'explique par la capacité des fonctions à s'échanger à température ambiante ainsi que par la présence de chaines porteuses uniquement de fonctions acides, réticulées par l'action d'un éther divinylique. Elle pourrait donc très probablement être drastiquement réduite, si les chaines polymères étaient à la fois porteuses de fonctions acides et de fonctions éthers vinyliques.

Références:

- 1. Lyon SB, Bingham R, Mills DJ. Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know. *Prog Org Coatings* 2017; **102**: 2–7. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.030.
- 2. Vergara JH, La Scala JJ, Henry CK, Sadler JM, Yadav SK, Palmese GR. The effect of pendant alkyl chain length on the barrier properties of epoxy/amine crosslinked networks. *Polym (United Kingdom)* 2017; **132**: 133–142. doi:10.1016/j.polymer.2017.10.042.
- 3. NACE international. Impact Study. Available at: http://impact.nace.org/.
- 4. Urdl K, Kandelbauer A, Kern W, Müller U, Thebault M, Zikulnig-Rusch E. Self-healing of densely crosslinked thermoset polymers—a critical review. *Prog Org Coatings* 2017; **104**: 232–249. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.11.010.
- 5. Hia IL, Vahedi V, Pasbakhsh P. Self-Healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications. *Polym Rev* 2016; **56**: 225–261. doi:10.1080/15583724.2015.1106555.
- 6. Schlangen E, Joseph C. Self-Healing Processes in Concrete., 2009. doi:10.1002/9783527625376.ch5.
- 7. Ullah H, Azizli KAM, Man ZB, Che Ismail MB, Khan MI. The potential of microencapsulated self-healing materials for microcracks recovery in self-healing composite systems: A review. *Polym Rev* 2016; **56**: 429–485. doi:10.1080/15583724.2015.1107098.
- 8. Jin H, Mangun CL, Stradley DS, Moore JS, Sottos NR, White SR. Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry. *Polymer (Guildf)* 2012; **53**: 581–587. doi:10.1016/j.polymer.2011.12.005.
- 9. Tatiya PD, Hedaoo RK, Mahulikar PP, Gite V V. Novel polyurea microcapsules using dendritic functional monomer: Synthesis, characterization, and its use in self-healing and anticorrosive polyurethane coatings. *Ind Eng Chem Res* 2013; **52**: 1562–1570. doi:10.1021/ie301813a.
- 10. Cui G, Bi Z, Wang S, et al. A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings. Prog Org Coatings 2020; 148: 105821. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105821.

- 11. Luo X, Mather PT. Shape memory assisted self-healing coating. *ACS Macro Lett* 2013; **2**: 152–156. doi:10.1021/mz400017x.
- 12. Sun D, Zhang H, Tang XZ, Yang J. Water resistant reactive microcapsules for self-healing coatings in harsh environments. *Polymer (Guildf)* 2016; **91**: 33–40. doi:10.1016/j.polymer.2016.03.044.
- 13. Park JH, Braun P V. Coaxial electrospinning of self-healing coatings. *Adv Mater* 2010; **22**: 496–499. doi:10.1002/adma.200902465.
- 14. Behzadnasab M, Esfandeh M, Mirabedini SM, Zohuriaan-Mehr MJ, Farnood RR. Preparation and characterization of linseed oil-filled urea-formaldehyde microcapsules and their effect on mechanical properties of an epoxy-based coating. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2014; **457**: 16–26. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.05.033.
- 15. Ebrahiminiya A, Khorram M, Hassanajili S, Javidi M. Modeling and optimization of the parameters affecting the in-situ microencapsulation process for producing epoxy-based self-healing anti-corrosion coatings. *Particuology* 2018; **36**: 59–69. doi:10.1016/j.partic.2017.01.010.
- 16. Abbaspoor S, Ashrafi A, Abolfarsi R. Development of self-healing coatings based on ethyl cellulose micro / nano-capsules. *Surf Eng* 2018; **0**: 1–8. doi:10.1080/02670844.2018.1502966.
- 17. Chuo TW, Liu YL. Furan-functionalized aniline trimer based self-healing polymers exhibiting high efficiency of anticorrosion. *Polymer (Guildf)* 2017; **125**: 227–233. doi:10.1016/j.polymer.2017.08.015.
- 18. Kouhi M, Mohebbi A, Mirzaei M, Peikari M. Optimization of smart self-healing coatings based on micro/nanocapsules in heavy metals emission inhibition. *Prog Org Coatings* 2013; 76: 1006–1015. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.02.014.
- 19. García SJ, Fischer HR, White PA, *et al.* Self-healing anticorrosive organic coating based on an encapsulated water reactive silyl ester: Synthesis and proof of concept. *Prog Org Coatings* 2011; **70**: 142–149. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.11.021.
- 20. White SR, Sottos NR, Geubelle PH, *et al.* Autonomic healing of polymer composites. *Nature* 2001; **409**: 794–797. doi:10.1038/35057232.

- 21. Samadzadeh M, Boura SH, Peikari M, Kasiriha SM, Ashrafi A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. *Prog Org Coatings* 2010; **68**: 159–164. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.01.006.
- 22. Huang M, Yang J. Facile microencapsulation of HDI for self-healing anticorrosion coatings. *J Mater Chem* 2011; **21**: 11123. doi:10.1039/c1jm10794a.
- 23. Song Y-K, Jo Y-H, Lim Y-J, *et al.* Sunlight-Induced Self-Healing of a Microcapsule-Type Protective Coating. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013; **5**: 1378–1384. doi:10.1021/am302728m.
- 24. Yang J, Keller MW, Moore JS, *et al.* Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers Microencapsulation of Isocyanates for Self-Healing Polymers. 2008; **41**: 9650–9655. doi:10.1021/ma801718v.
- 25. Qiao L, Xue Y, Zhang Q. Synthesis and characterization of phenol–formaldehyde microcapsules for self-healing coatings. *J Mater Sci* 2018; **53**: 1035–1048. doi:10.1007/s10853-017-1551-2.
- 26. Liu X, Zhang H, Wang J, Wang Z, Wang S. Preparation of epoxy microcapsule based self-healing coatings and their behavior. *Surf Coatings Technol* 2012; **206**: 4976–4980. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.05.133.
- 27. An S, Lee MW, Yarin AL, Yoon SS. A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks. *Chem Eng J* 2018; **344**: 206–220. doi:10.1016/j.cej.2018.03.040.
- 28. Yi H, Deng Y, Wang C. Pickering emulsion-based fabrication of epoxy and amine microcapsules for dual core self-healing coating. *Compos Sci Technol* 2016; **133**: 51–59. doi:10.1016/j.compscitech.2016.07.022.
- 29. Zhao Y, Zhang W, Liao LP, Wang HM, Li WJ. The self-healing composite anticorrosion coating. *Phys Procedia* 2011; **18**: 216–221. doi:10.1016/j.phpro.2011.06.084.
- 30. Chiba M, Anetai K, Yamada C, et al. Development of Self-Healing Coatings with Micro Capsules for Corrosion Protection of Metal. ECS Trans 2017; 75: 89–99. doi:10.1149/07527.0089ecst.
- 31. Huang M, Yang J. Long-term performance of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyl triethoxysilane (POTS) microcapsule-based self-healing anticorrosive coatings. *J Intell Mater*

- Syst Struct 2014; **25**: 98–106. doi:10.1177/1045389X13505785.
- 32. Ataei S, Khorasani SN, Neisiany RE. Biofriendly vegetable oil healing agents used for developing self-healing coatings: A review. *Prog Org Coatings* 2019; **129**: 77–95. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.01.012.
- 33. Lazzari M, Chiantore O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polym Degrad Stab* 1999; **65**: 303–313.
- 34. Sun D, An J, Wu G, Yang J. Double-layered reactive microcapsules with excellent thermal and non-polar solvent resistance for self-healing coatings. *J Mater Chem A* 2015; **3**: 4435–4444. doi:10.1039/c4ta05339g.
- 35. Li J, Li Z, Feng Q, *et al.* Encapsulation of linseed oil in graphene oxide shells for preparation of self-healing composite coatings. *Prog Org Coatings* 2019; **129**: 285–291. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.01.024.
- 36. Zhang H, Wang J, Liu X, Wang Z, Wang S. High performance self-healing epoxy/polyamide protective coating containing epoxy microcapsules and polyaniline nanofibers for mild carbon steel. *Ind Eng Chem Res* 2013; **52**: 10172–10180. doi:10.1021/ie400666a.
- 37. Kurt Çömlekçi G, Ulutan S. Acquired self-healing ability of an epoxy coating through microcapsules having linseed oil and its alkyd. *Prog Org Coatings* 2019; **129**: 292–299. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.01.022.
- 38. Hia IL, Lam WH, Chai SP, Chan ES, Pasbakhsh P. Surface modified alginate multicore microcapsules and their application in self-healing epoxy coatings for metallic protection. *Mater Chem Phys* 2018; **215**: 69–80. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.05.021.
- 39. Leal DA, Riegel-Vidotti IC, Ferreira MGS, Marino CEB. Smart coating based on double stimuli-responsive microcapsules containing linseed oil and benzotriazole for active corrosion protection. *Corros Sci* 2018; **130**: 56–63. doi:10.1016/j.corsci.2017.10.009.
- 40. Szabó T, Telegdi J, Nyikos L. Linseed oil-filled microcapsules containing drier and corrosion inhibitor Their effects on self-healing capability of paints. *Prog Org Coatings* 2015; **84**: 136–142. doi:10.1016/j.porgcoat.2015.02.020.
- 41. Najjar R, Akbari M, Mirmohseni A, Hosseini M. Preparation and corrosion performance of healable waterborne polyurethane coatings containing isophoronediisocyanate loaded silica

- capsules. J Taiwan Inst Chem Eng 2018; 93: 1–10. doi:10.1016/j.jtice.2018.05.021.
- 42. El-gawady YMH, Al-maadeed MASA. Halloysite Nanotube as Multifunctional Component in Epoxy Protective Coating. *Ind Eng Chem Res* 2016; **55**: 11186–11192. doi:10.1021/acs.iecr.6b02736.
- 43. Lee MW, An S, Yoon SS, Yarin AL. Advances in self-healing materials based on vascular networks with mechanical self-repair characteristics. *Adv Colloid Interface Sci* 2018; **252**: 21–37. doi:10.1016/j.cis.2017.12.010.
- 44. Pulikkalparambil H, Siengchin S, Parameswaranpillai J. Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers. *Nano-Structures & Nano-Objects* 2018; **16**: 381–395. doi:10.1016/j.nanoso.2018.09.010.
- 45. Pang JWC, Bond IP. A hollow fibre reinforced polymer composite encompassing self-healing and enhanced damage visibility. *Compos Sci Technol* 2005; **65**: 1791–1799. doi:10.1016/j.compscitech.2005.03.008.
- 46. Fedrizzi L. Self-healing properties of new surface treatments. 2011; **Leeds**.
- 47. An S, Lee MW, Yarin AL, Yoon SS. A review on corrosion-protective extrinsic self-healing: Comparison of microcapsule-based systems and those based on core-shell vascular networks. *Chem Eng J* 2018; **344**: 206–220. doi:10.1016/j.cej.2018.03.040.
- 48. Doan TQ, Leslie LS, Kim SY, Bhargava R, White SR, Sottos NR. Characterization of coreshell microstructure and self-healing performance of electrospun fiber coatings. *Polymer* (*Guildf*) 2016; **107**: 263–272. doi:10.1016/j.polymer.2016.10.062.
- 49. Zainuddin S, Arefin T, Fahim A, *et al.* Recovery and improvement in low-velocity impact properties of e-glass/epoxy composites through novel self-healing technique. *Compos Struct* 2014; **108**: 277–286. doi:10.1016/j.compstruct.2013.09.023.
- 50. Li P, Shang Z, Cui K, *et al.* Coaxial electrospinning core-shell fibers for self-healing scratch on coatings. *Chinese Chem Lett* 2018. doi:10.1016/j.cclet.2018.01.037.
- 51. An S, Liou M, Song KY, *et al.* Highly flexible transparent self-healing composite based on electrospun core-shell nanofibers produced by coaxial electrospinning for anti-corrosion and electrical insulation. *Nanoscale* 2015; 7: 17778–17785. doi:10.1039/c5nr04551g.

- 52. Lee MW, An S, Lee C, Liou M, Yarin AL, Yoon SS. Hybrid self-healing matrix using coreshell nanofibers and capsuleless microdroplets. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014; **6**: 10461–10468. doi:10.1021/am5020293.
- 53. Lee MW, An S, Lee C, Liou M, Yarin AL, Yoon SS. Self-healing transparent core-shell nanofiber coatings for anti-corrosive protection. *J Mater Chem A* 2014; **2**: 7045–7053. doi:10.1039/c4ta00623b.
- 54. Pulikkalparambil H, Varghese SA, Siengchin S, Parameswaranpillai J. Thermally mendable and improved hydrophilic bioepoxy/PEG-PPG-PEG blends for coating application. *Mater Res Express* 2018; **6**: 025307. doi:10.1088/2053-1591/aaeccf.
- 55. Yuan D, Bonab VS, Patel A, Manas-Zloczower I. Self-healing epoxy coatings with enhanced properties and facile processability. *Polymer (Guildf)* 2018; **147**: 196–201. doi:10.1016/j.polymer.2018.06.017.
- 56. Birjandi Nejad H, Garrison KL, Mather PT. Comparative analysis of shape memory-based self-healing coatings. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2016; **54**: 1415–1426. doi:10.1002/polb.24061.
- 57. Wang L, Deng L, Zhang D, et al. Shape memory composite (SMC) self-healing coatings for corrosion protection. Prog Org Coatings 2016; 97: 261–268. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.041.
- 58. Lutz A, Van Den Berg O, Van Damme J, et al. A shape-recovery polymer coating for the corrosion protection of metallic surfaces. ACS Appl Mater Interfaces 2015; 7: 175–183. doi:10.1021/am505621x.
- 59. Jorcin JB, Scheltjens G, Van Ingelgem Y, *et al.* Investigation of the self-healing properties of shape memory polyurethane coatings with the "odd random phase multisine" electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim Acta* 2010; **55**: 6195–6203. doi:10.1016/j.electacta.2010.01.027.
- 60. González-García Y, Mol JMC, Muselle T, *et al.* SECM study of defect repair in self-healing polymer coatings on metals. *Electrochem commun* 2011; **13**: 169–173. doi:10.1016/j.elecom.2010.12.005.
- 61. Fan F, Zhou C, Wang X, Szpunar J. Layer-by-Layer Assembly of a Self-Healing Anticorrosion Coating on Magnesium Alloys. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015; 7: 27271–

- 27278. doi:10.1021/acsami.5b08577.
- 62. Syed JA, Tang S, Lu H, Meng X. Smart PDDA/PAA multilayer coatings with enhanced stimuli responsive self-healing and anti-corrosion ability. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2015; **476**: 48–56. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.03.021.
- 63. Abu-Thabit NY, Hamdy AS. Stimuli-responsive Polyelectrolyte Multilayers for fabrication of self-healing coatings A review. *Surf Coatings Technol* 2016; **303**: 406–424. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.11.020.
- 64. Xu JH, Ye S, Ding C Di, Tan LH, Fu JJ. Autonomous self-healing supramolecular elastomer reinforced and toughened by graphitic carbon nitride nanosheets tailored for smart anticorrosion coating applications. *J Mater Chem A* 2018; **6**: 5887–5898. doi:10.1039/c7ta09841c.
- 65. Kloxin CJ, Scott TF, Adzima BJ, Bowman CN. Covalent adaptable networks (CANs): A unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules* 2010; **43**: 2643–2653. doi:10.1021/ma902596s.
- 66. Kloxin CJ, Bowman CN. Covalent adaptable networks: Smart, reconfigurable and responsive network systems. *Chem Soc Rev* 2013; **42**: 7161–7173. doi:10.1039/c3cs60046g.
- 67. Vauthier M, Jierry L, Oliveira JC, Hassouna L, Roucoules V, Bally-Le Gall F. Interfacial Thermoreversible Chemistry on Functional Coatings: A Focus on the Diels–Alder Reaction. *Adv Funct Mater* 2019; **29**. doi:10.1002/adfm.201806765.
- 68. Wan T, Chen D. Synthesis and properties of self-healing waterborne polyurethanes containing disulfide bonds in the main chain. *J Mater Sci* 2016. doi:10.1007/s10853-016-0321-x.
- 69. Zhao D, Du Z, Liu S, *et al.* UV Light Curable Self-Healing Superamphiphobic Coatings by Photopromoted Disulfide Exchange Reaction. *ACS Appl Polym Mater* 2019; **1**: 2951–2960. doi:10.1021/acsapm.9b00656.
- 70. Li T, Zhang ZP, Rong MZ, Zhang MQ. Self-healable and thiol—ene UV-curable waterborne polyurethane for anticorrosion coating. *J Appl Polym Sci* 2019; **136**: 1–11. doi:10.1002/app.47700.
- 71. Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. Silica-Like Malleable Materials from

- Permanent Organic Networks. *Science* (80-) 2011; **334**: 965–968. doi:10.1126/science.1212648.
- 72. Denissen W, Winne JM, Du Prez FE. Vitrimers: Permanent organic networks with glass-like fluidity. *Chem Sci* 2016; 7: 30–38. doi:10.1039/c5sc02223a.
- 73. Snyder RL, Fortman DJ, De Hoe GX, Hillmyer MA, Dichtel WR. Reprocessable Acid-Degradable Polycarbonate Vitrimers. *Macromolecules* 2018; **51**: 389–397. doi:10.1021/acs.macromol.7b02299.
- 74. Han J, Liu T, Hao C, Zhang S, Guo B, Zhang J. A Catalyst-Free Epoxy Vitrimer System Based on Multifunctional Hyperbranched Polymer. *Macromolecules* 2018; **51**: 6789–6799. doi:10.1021/acs.macromol.8b01424.
- 75. Ma Z, Wang Y, Zhu J, Yu J, Hu Z. Bio-based epoxy vitrimers: Reprocessibility, controllable shape memory, and degradability. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2017; **55**: 1790–1799. doi:10.1002/pola.28544.
- 76. Yang X, Guo L, Xu X, Shang S, Liu H. A fully bio-based epoxy vitrimer: Self-healing, triple-shape memory and reprocessing triggered by dynamic covalent bond exchange. *Mater Des* 2020; **186**. doi:10.1016/j.matdes.2019.108248.
- 77. Shi Q, Yu K, Kuang X, et al. Recyclable 3D printing of vitrimer epoxy. *Mater Horizons* 2017; 4: 598–607. doi:10.1039/c7mh00043j.
- 78. Han J, Liu T, Zhang S, *et al.* Hyperbranched Polymer Assisted Curing and Repairing of an Epoxy Coating. *Ind Eng Chem Res* 2019; **58**: 6466–6475. doi:10.1021/acs.iecr.9b00800.
- 79. Liu T, Zhang S, Hao C, *et al.* Glycerol Induced Catalyst-Free Curing of Epoxy and Vitrimer Preparation. *Macromol Rapid Commun* 2019; **40**: 1–6. doi:10.1002/marc.201800889.
- 80. Ezazi M, Shrestha B, Klein N, Lee DH, Seo S, Kwon G. Self-Healable Superomniphobic Surfaces for Corrosion Protection. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019; **11**: 30240–30246. doi:10.1021/acsami.9b08855.
- 81. Mo R, Hu J, Huang H, Sheng X, Zhang X. Tunable, self-healing and corrosion inhibiting dynamic epoxy-polyimine network built by post-crosslinking. *J Mater Chem A* 2019; 7: 3031–3038. doi:10.1039/C8TA11546J.
- 82. Ciaccia M, Di Stefano S. Mechanisms of imine exchange reactions in organic solvents. Org

- Biomol Chem 2015; 13: 646–654. doi:10.1039/C4OB02110J.
- 83. Chen G, Sun Z, Wang Y, *et al.* Designed preparation of silicone protective materials with controlled self-healing and toughness properties. *Prog Org Coatings* 2020; **140**: 105483. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105483.
- 84. Kovash CS, Pavlacky E, Selvakumar S, Sibi MP, Webster DC. Thermoset coatings from epoxidized sucrose soyate and blocked, bio-based dicarboxylic acids. *ChemSusChem* 2014; 7: 2289–2294. doi:10.1002/cssc.201402091.
- 85. Gallucci RR, Going RC. Reaction of hemiacetal esters, acetals, and acylals with alcohols or acetic acid. *J Org Chem* 1982; **47**: 3517–3521. doi:10.1021/jo00139a026.
- 86. Otsuka H, Endo T. Poly(hemiacetal ester)s: New class of polymers with thermally dissociative units in the main chain. *Macromolecules* 1999; **32**: 9059–9061. doi:10.1021/ma9909408.
- 87. Nakane Y, Ishidoya M. New crosslinking system using blocked carboxylic acid. *Prog Org Coatings* 1997; **31**: 113–120. doi:10.1016/S0300-9440(97)00025-8.
- 88. Högberg HE, Lindmark M, Isaksson D, *et al.* Formation of hemiacetal esters in lipase-catalysed reactions of vinyl esters with hindered secondary alcohols. *Tetrahedron Lett* 2000; **41**: 3193–3196. doi:10.1016/S0040-4039(00)00328-2.
- Neitzel AE, Petersen MA, Kokkoli E, Hillmyer MA. Divergent mechanistic avenues to an aliphatic polyesteracetal or polyester from a single cyclic esteracetal. *ACS Macro Lett* 2014;
 3: 1156–1160. doi:10.1021/mz5005794.
- 90. Targel T, Ramesh P, Portnoy M. Domino Two-Step Oxidation of β-Alkoxy Alcohols to Hemiacetal Esters: Linking a Stoichiometric Step to an Organocatalytic Step with a Common Organic Oxidant. *European J Org Chem* 2018; **2018**: 3017–3021. doi:10.1002/ejoc.201800380.
- 91. Kammiyada H, Ouchi M, Sawamoto M. Ring-expansion living cationic polymerization of vinyl ethers: Optimized ring propagation. *Macromol Symp* 2015; **350**: 105–116. doi:10.1002/masy.201400044.
- 92. Kammiyada H, Konishi A, Ouchi M, Sawamoto M. Ring-expansion living cationic polymerization via reversible activation of a hemiacetal ester bond. *ACS Macro Lett* 2013; **2**:

- 531–534. doi:10.1021/mz400191t.
- 93. Kammiyada H, Ouchi M, Sawamoto M. A Study on Physical Properties of Cyclic Poly(vinyl ether)s Synthesized via Ring-Expansion Cationic Polymerization. *Macromolecules* 2017; **50**: 841–848. doi:10.1021/acs.macromol.6b02704.
- 94. Neitzel AE, Haversang TJ, Hillmyer MA. Organocatalytic Cationic Ring-Opening Polymerization of a Cyclic Hemiacetal Ester. *Ind Eng Chem Res* 2016; **55**: 11747–11755. doi:10.1021/acs.iecr.6b03114.
- 95. Okada M, Sumitomo H, Atsumi M. Specific formation of a polymer containing five-membered oxalactone rings in the main chain in the cationic ring-opening polymerization of 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octan-7-one. *Macromolecules* 1984; 17: 1840–1843. doi:10.1021/ma00139a038.
- 96. Hyoi K, Kanazawa A, Aoshima S. Cationic Ring-Opening Co- and Terpolymerizations of Lactic Acid-Derived 1,3-Dioxolan-4-ones with Oxiranes and Vinyl Ethers: Nonhomopolymerizable Monomer for Degradable Co- and Terpolymers. *ACS Macro Lett* 2019: 128–133. doi:10.1021/acsmacrolett.8b00868.
- 97. Kruse CG, Poels EK, Jonkers FL, Gen A van der. Use of (Thio)Acetal Esters as Reagents for the Protection of Alcohols. Synthesis of 2-Tetrahydrothienyl Ethers. *J Org Chem* 1978; **43**: 3548–3553. doi:10.1021/jo00412a030.
- 98. Ruckenstein E, Zhang H. Living Anionic Copolymerization of 1-(Alkoxy)ethyl Methacrylates with Polar and/or Nonpolar Monomers and the Preparation of Amphiphilic Block Copolymers Containing Poly(methacrylic acid) Hydrophilic Segments at Higher Temperatures Than Usually Employed. *Macromolecules* 1998; **31**: 9127–9133. doi:10.1021/ma9812534.
- 99. Komatsu H, Ochiai B, Hino T, Endo T. Thermally latent reaction of hemiacetal ester with epoxide controlled by Schiff-base-zinc chloride complexes with tunable catalytic activity. *J Mol Catal A Chem* 2007; **273**: 289–297. doi:10.1016/j.molcata.2007.04.016.
- 100. Komatsu H, Hino T, Endo T. Novel thermally latent self-crosslinkable copolymers bearing oxetane and hemiacetal ester moieties: The synthesis, self-crosslinking behavior, and thermal properties. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2005; **43**: 4260–4270. doi:10.1002/pola.20910.
- 101. Endo T, Komatsu H, Ochiai B, Hino T. Design of latent accelerators for thermally latent

- (poly)addition of epoxide with hemiacetal ester. *Macromol Symp* 2007; **249–250**: 417–423. doi:10.1002/masy.200750413.
- 102. Komatsu H, Hino T, Endo T. Thermal dissociation behavior of copolymers bearing hemiacetal ester moieties and their reactions with epoxides. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2006; 44: 3966–3977. doi:10.1002/pola.21503.
- 103. Otsuka H, Fujiwara H, Endo T. Thermal dissociation behavior of polymers with hemiacetal ester moieties in the side chain: The effect of structure on dissociation temperature. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1999; **37**: 4478–4482. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19991215)37:24<4478::AID-POLA2>3.0.CO;2-R.
- 104. Otsuka H, Fujiwara H, Endo T. Fine-tuning of thermal dissociation temperature using copolymers with hemiacetal ester moieties in the side chain: Effect of comonomer on dissociation temperature. React Funct Polym 2001; **46**: 293–298. doi:10.1016/S1381-5148(00)00071-7.
- 105. Nakane Y, Ishidoya M, Endo T. Synthesis and thermal dissociation of polymers having hemiacetal ester moieties. *J Polym Sci A* 1999; **37**: 609–614. doi:10.1002/(SICI)1099-0518(19990301)37:5<609::AID-POLA10>3.0.CO;2-V.
- 106. Komatsu H, Ochiai B, Endo T. Thermally latent synthesis of networked polymers from multifunctional hemiacetal ester and diepoxide catalyzed by Schiff-base-zinc chloride complex. J Polym Sci Part A Polym Chem 2008; 46: 3682–3689. doi:10.1002/pola.22709.
- 107. Komatsu H, Ochiai B, Hino T, Endo T. Model reaction for thermally latent curing through addition of hemiacetal ester and epoxide by schiff-base–zinc halide complexes. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2007; **45**: 3370–3379. doi:10.1002/pola.22087.
- 108. Ouchi M, Konishi A, Takenaka M, Sawamoto M. Consecutive living polymerization from cationic to radical: A straightforward yet versatile methodology for the precision synthesis of "cleavable" block copolymers with a hemiacetal ester junction. *Polym Chem* 2012; **3**: 2193–2199. doi:10.1039/c2py20211e.
- 109. Yamamoto T, Ishidoya M. New thermosetting coatings using blocked carboxyl groups. *Prog Org Coatings* 2000; **40**: 267–273. doi:10.1016/S0300-9440(99)00086-7.
- 110. Matsukawa D, Mukai T, Okamura H, Shirai M. Photocurable oligo(hemiacetal ester)s having methacrylate side chains. *Eur Polym J* 2009; **45**: 2087–2095.

- doi:10.1016/j.eurpolymj.2009.03.015.
- 111. Matsukawa D, Okamura H, Shirai M. Reworkable dimethacrylates with low shrinkage and their application to UV nanoimprint lithography. *J Mater Chem* 2011; **21**: 10407–10414. doi:10.1039/c0jm04386a.
- 112. Matsukawa D, Okamura H, Shirai M. Preparation of Replicated Resin Mold for UV Nanoimprint Using Reworkable Dimethacrylate. *J Photopolym Sci Technol* 2010; **23**: 781–787. doi:10.2494/photopolymer.23.781.
- 113. Guidotti M, Palumbo C. Catalytic Epoxidation of Organics from Vegetable Sources. *Encycl Inorg Bioinorg Chem* 2016: 1–11. doi:10.1002/9781119951438.eibc2422.
- 114. Santacesaria E, Tesser R, Di Serio M, Turco R, Russo V, Verde D. A biphasic model describing soybean oil epoxidation with H2O2 in a fed-batch reactor. *Chem Eng J* 2011; **173**: 198–209. doi:10.1016/j.cej.2011.05.018.
- 115. Thames SF, Yu H. Cationic UV-cured coatings of epoxide-containing vegetable oils. *Surf Coatings Technol* 1999; **115**: 208–214. doi:10.1016/S0257-8972(99)00244-3.
- 116. Ahmad S, Naqvi F, Sharmin E, Verma KL. Development of amine-acid cured Annona squamosa oil epoxy anticorrosive polymeric coatings. *Prog Org Coatings* 2006; **55**: 268–275. doi:10.1016/j.porgcoat.2005.11.013.
- 117. Mousaa IM, Radi H. Photosynthesis of anticorrosive protective coatings for steel substrate based on acrylated oil containing unsaturated amino acid compounds. *Prog Org Coatings* 2017; **107**: 18–28. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.03.006.
- 118. Zhao H, Ding J, Yu H. Advanced Bio-Based UV-Curable Anticorrosive Coatings Reinforced by hBN. *ChemistrySelect* 2018; **3**: 11277–11283. doi:10.1002/slct.201802079.
- 119. Pradhan S, Mohanty S, Nayak SK. Effect of acrylation on the properties of waterborne epoxy: evaluation of physicochemical, thermal, mechanical and morphological properties. *J Coatings Technol Res* 2018; **15**: 515–526. doi:10.1007/s11998-017-0006-7.
- 120. Zhang P, Li G. Progress in Polymer Science Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites. *Prog Polym Sci* 2016; **57**: 32–63. doi:10.1016/j.progpolymsci.2015.11.005.
- 121. Mousaa IM. Synthesis and performance of bio-based unsaturated oligomer and containing

- gum arabic as a novel protective steel coating under UV irradiation. *Prog Org Coatings* 2020; **139**: 105400. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105400.
- 122. Aung MM, Li WJ, Lim HN. Improvement of Anticorrosion Coating Properties in Bio-Based Polymer Epoxy Acrylate Incorporated with Nano Zinc Oxide Particles. *Ind Eng Chem Res* 2020; **59**: 1753–1763. doi:10.1021/acs.iecr.9b05639.
- 123. Fiore M. The synthesis of mono-alkyl phosphates and their derivatives: an overview of their nature, preparation and use, including synthesis under plausible prebiotic conditions. *Org Biomol Chem* 2018; **16**: 3068–3086. doi:10.1039/C8OB00469B.
- 124. Cho CG, Feit BA, Webster OW. Initiation of vinyl ether polymerization by trimethylsilyl triflate, dimethyl sulfide, and adventitious water. *Macromolecules* 1992; **25**: 2081–2085. doi:10.1021/ma00034a004.
- 125. Mora A-S, Tayouo R, Boutevin B, David G, Caillol S. A perspective approach on the amine reactivity and the hydrogen bonds effect on epoxy-amine systems. *Eur Polym J* 2020; **123**: 109460. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.109460.
- 126. Kumar S, Samal SK, Mohanty S, Nayak SK. Study of curing kinetics of anhydride cured petroleum-based (DGEBA) epoxy resin and renewable resource based epoxidized soybean oil (ESO) systems catalyzed by 2-methylimidazole. *Thermochim Acta* 2017; **654**: 112–120. doi:10.1016/j.tca.2017.05.016.
- 127. Mashouf Roudsari G, Mohanty AK, Misra M. Study of the Curing Kinetics of Epoxy Resins with Biobased Hardener and Epoxidized Soybean Oil. *ACS Sustain Chem Eng* 2014; **2**: 2111–2116. doi:10.1021/sc500176z.
- 128. Decostanzi M, Lomège J, Ecochard Y, Mora A-S, Negrell C, Caillol S. Fatty acid-based cross-linkable polymethacrylate coatings. *Prog Org Coatings* 2018; **124**: 147–157. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.08.001.
- 129. Sharma RK, Rawat D. Modified Silico-Tungstate: An Easy and Efficient Catalyst for the Acetylation of Amines Under Solvent-Free Condition. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2010; **20**: 698–705. doi:10.1007/s10904-010-9385-2.
- 130. Chen Z, Fu R, Chai W, *et al.* An eco-benign and highly efficient procedure for N-acylation catalyzed by heteropolyanion-based ionic liquids using carboxylic acid under solvent-free conditions. *Tetrahedron* 2014; **70**: 2237–2245. doi:10.1016/j.tet.2014.02.042.

- 131. Zhang X, Giani O, Monge S, Robin J-J. Synthesis of polypeptide/inorganic hybrid block copolymers. *Eur Polym J* 2008; **44**: 3676–3687. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.08.021.
- 132. Heaney H, Simcox MT, Slawin AMZ, Giles RG. Lanthanide Triflate Catalysed Reactions of Acetals with Primary Amines and Cascade Cyclisation Reactions. *Synlett* 1998; **1998**: 640–642. doi:10.1055/s-1998-1734.
- 133. Tona V, Maryasin B, de la Torre A, Sprachmann J, González L, Maulide N. Direct Regioselective Synthesis of Tetrazolium Salts by Activation of Secondary Amides under Mild Conditions. *Org Lett* 2017; **19**: 2662–2665. doi:10.1021/acs.orglett.7b01004.
- 134. Guissart C, Barros A, Rosa Barata L, Evano G. Broadly Applicable Ytterbium-Catalyzed Esterification, Hydrolysis, and Amidation of Imides. *Org Lett* 2018; **20**: 5098–5102. doi:10.1021/acs.orglett.8b01896.
- 135. Cui W, Zhaorigetu B, Jia M, Ao W, Zhu H. Synthesis of imines from amines in aliphatic alcohols on Pd/ZrO 2 catalyst under ambient conditions. *RSC Adv* 2014; **4**: 2601–2604. doi:10.1039/C3RA44625E.
- 136. La Scala J, Wool RP. Fundamental thermo-mechanical property modeling of triglyceride-based thermosetting resins. *J Appl Polym Sci* 2013; **127**: 1812–1826. doi:10.1002/app.37927.
- 137. Adlina Ambeg Paramarta. High Performance Bio-based Thermosets for Composites and Coatings. *North Dakota State Univ Plant Sci* 2017. Available at: https://www.ag.ndsu.edu/plantsciences/research/releases/potato/dakota-trailblazer.
- 138. Paramarta BA, Webster DC. Highly Functional Acrylated Biobased Resin System for UV-Curable Coatings. 2013: 26–32.
- 139. Saiz-Poseu J, Mancebo-Aracil J, Nador F, Busqué F, Ruiz-Molina D. The Chemistry behind Catechol-Based Adhesion. *Angew Chemie Int Ed* 2019; **58**: 696–714. doi:10.1002/anie.201801063.
- 140. Kord Forooshani P, Lee BP. Recent approaches in designing bioadhesive materials inspired by mussel adhesive protein. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2017; **55**: 9–33. doi:10.1002/pola.28368.
- 141. Seo S, Lee DW, Ahn JS, *et al.* Significant Performance Enhancement of Polymer Resins by Bioinspired Dynamic Bonding. *Adv Mater* 2017; **29**: 1703026. doi:10.1002/adma.201703026.

- Patil N, Falentin-Daudré C, Jérôme C, Detrembleur C. Mussel-inspired protein-repelling ambivalent block copolymers: controlled synthesis and characterization. *Polym Chem* 2015;
 6: 2919–2933. doi:10.1039/C5PY00127G.
- 143. Lee BP, Huang K, Nunalee FN, Shull KR, Messersmith PB. Synthesis of 3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA) containing monomers and their co-polymerization with PEG-diacrylate to form hydrogels. *J Biomater Sci Polym Ed* 2004; **15**: 449–464. doi:10.1163/156856204323005307.
- 144. Liu K, Madbouly SA, Kessler MR. Biorenewable thermosetting copolymer based on soybean oil and eugenol. *Eur Polym J* 2015; **69**: 16–28. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.021.
- 145. Lee SB, Rockett TJ, Hoffman RD. Interactions of water with unsaturated polyester, vinyl ester and acrylic resins. *Polymer (Guildf)* 1992; **33**: 3691–3697. doi:10.1016/0032-3861(92)90657-I.
- 146. Morye SS, Wool RP. Mechanical properties of glass/flax hybrid composites based on a novel modified soybean oil matrix material. *Polym Compos* 2005; **26**: 407–416. doi:10.1002/pc.20099.
- 147. Manthey N, Cardona F, Francucci G, Aravinthan T. Thermo-mechanical properties of acrylated epoxidized hemp oil based biocomposites. *J Compos Mater* 2014; **48**: 1611–1622. doi:10.1177/0021998313488155.
- 148. van Westing EPM, Ferrari GM, de Wit JHW. The determination of coating performance with impedance measurements-II. Water uptake of coatings. *Corros Sci* 1994; **36**: 957–977. doi:10.1016/0010-938X(94)90197-X.
- 149. Bellucci F, Nicodemo L. Water Transport in Organic Coatings. CORROSION 1993; 49: 235–247. doi:10.5006/1.3316044.
- 150. Castela AS, Simoes AM. An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation. *Corros Sci* 2003; **45**: 1631–1646. doi:10.1016/S0010-938X(03)00014-3.
- 151. Nguyen AS, Causse N, Musiani M, *et al.* Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry. *Prog Org Coatings* 2017; **112**: 93–100. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.07.004.

- 152. Roggero A, Villareal L, Caussé N, Santos A, Pébère N. Correlation between the physical structure of a commercially formulated epoxy paint and its electrochemical impedance response. *Prog Org Coatings* 2020; **146**: 105729. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.105729.
- 153. Crank J. The Mathematics of Diffusion., 1975.
- 154. Winne JM, Leibler L, Du Prez FE. Dynamic covalent chemistry in polymer networks: a mechanistic perspective. *Polym Chem* 2019; **10**: 6091–6108. doi:10.1039/C9PY01260E.
- 155. Jourdain A, Asbai R, Anaya O, Chehimi MM, Drockenmuller E, Montarnal D. Rheological Properties of Covalent Adaptable Networks with 1,2,3-Triazolium Cross-Links: The Missing Link between Vitrimers and Dissociative Networks. *Macromolecules* 2020: acs.macromol.9b02204. doi:10.1021/acs.macromol.9b02204.
- 156. Scheutz GM, Lessard JJ, Sims MB, Sumerlin BS. Adaptable Crosslinks in Polymeric Materials: Resolving the Intersection of Thermoplastics and Thermosets. *J Am Chem Soc* 2019; **141**: 16181–16196. doi:10.1021/jacs.9b07922.
- 157. Chakma P, Morley CN, Sparks JL, Konkolewicz D. Exploring How Vitrimer-like Properties Can Be Achieved from Dissociative Exchange in Anilinium Salts. *Macromolecules* 2020; **53**: 1233–1244. doi:10.1021/acs.macromol.0c00120.
- 158. Guerre M, Taplan C, Nicolaÿ R, Winne JM, Du Prez FE. Fluorinated Vitrimer Elastomers with a Dual Temperature Response. *J Am Chem Soc* 2018; **140**: 13272–13284. doi:10.1021/jacs.8b07094.
- 159. Van Herck N, Maes D, Unal K, Guerre M, Winne JM, Du Prez FE. Covalent Adaptable Networks with Tunable Exchange Rates Based on Reversible Thiol—yne Cross-Linking. *Angew Chemie Int Ed* 2020; **59**: 3609–3617. doi:10.1002/anie.201912902.
- 160. Denissen W, Rivero G, Nicolaÿ R, Leibler L, Winne JM, Du Prez FE. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv Funct Mater* 2015; **25**: 2451–2457. doi:10.1002/adfm.201404553.
- 161. Lessard B, Schmidt SC, Maric□ M. Styrene/Acrylic Acid Random Copolymers Synthesized by Nitroxide-Mediated Polymerization: Effect of Free Nitroxide on Kinetics and Copolymer Composition. *Macromolecules* 2008; **41**: 3446–3454. doi:10.1021/ma0718604.
- 162. Wang PH, Pan CY. Preparation of styrene/acrylic acid copolymer microspheres: Polymerization mechanism and carboxyl group distribution. *Colloid Polym Sci* 2002; **280**: 152–

- 159. doi:10.1007/s003960100588.
- 163. Wang W, Madsen J, Skov AL, Huang Q. Improvement of Mechanical Properties of Anisotropic Glassy Polystyrene by Introducing Heat-Labile Reversible Bonds. *Macromolecules* 2019; 52: 9261–9271. doi:10.1021/acs.macromol.9b01843.
- 164. Röttger M, Domenech T, van der Weegen R, Breuillac A, Nicolaÿ R, Leibler L. Highperformance vitrimers from commodity thermoplastics through dioxaborolane metathesis. *Science (80-)* 2017; **356**: 62–65. doi:10.1126/science.aah5281.
- 165. Demongeot A, Groote R, Goossens H, Hoeks T, Tournilhac F, Leibler L. Cross-Linking of Poly(butylene terephthalate) by Reactive Extrusion Using Zn(II) Epoxy-Vitrimer Chemistry. *Macromolecules* 2017; 50: 6117–6127. doi:10.1021/acs.macromol.7b01141.
- 166. Ricarte RG, Tournilhac F, Leibler L. Phase Separation and Self-Assembly in Vitrimers: Hierarchical Morphology of Molten and Semicrystalline Polyethylene/Dioxaborolane Maleimide Systems. *Macromolecules* 2019; **52**: 432–443. doi:10.1021/acs.macromol.8b02144.
- 167. Caffy F, Nicolaÿ R. Transformation of polyethylene into a vitrimer by nitroxide radical coupling of a bis-dioxaborolane. *Polym Chem* 2019; **10**: 3107–3115. doi:10.1039/C9PY00253G.
- 168. Dubé MA, Penlidis A, O'driscoll KF. A kinetic investigation of styrene/butyl acrylate copolymerization. *Can J Chem Eng* 1990; **68**: 974–987. doi:10.1002/cjce.5450680613.
- 169. Fortman DJ, Brutman JP, Cramer CJ, Hillmyer MA, Dichtel WR. Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers. J Am Chem Soc 2015; 137: 14019–14022. doi:10.1021/jacs.5b08084.
- 170. Denissen W, Droesbeke M, Nicolaÿ R, Leibler L, Winne JM, Du Prez FE. Chemical control of the viscoelastic properties of vinylogous urethane vitrimers. *Nat Commun* 2017; **8**: 14857. doi:10.1038/ncomms14857.
- 171. Farzaneh S, Fitoussi J, Lucas A, Bocquet M, Tcharkhtchi A. Shape memory effect and properties memory effect of polyurethane. *J Appl Polym Sci* 2013; **128**: 3240–3249. doi:10.1002/app.38530.
- 172. Fang H, Zhang Y, Bai J, Wang Z, Wang Z. Bimodal architecture and rheological and foaming properties for gamma-irradiated long-chain branched polylactides. *RSC Adv* 2013;

- **3**: 8783. doi:10.1039/c3ra40879e.
- 173. Snijkers F, Pasquino R, Maffezzoli A. Curing and viscoelasticity of vitrimers. *Soft Matter* 2017; **13**: 258–268. doi:10.1039/C6SM00707D.
- 174. Taplan C, Guerre M, Winne JM, Du Prez FE. Fast processing of highly crosslinked, low-viscosity vitrimers. *Mater Horizons* 2020; **7**: 104–110. doi:10.1039/C9MH01062A.
- 175. Altuna FI, Hoppe CE, Williams RJJ. Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction. *Eur Polym J* 2019; **113**: 297–304. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.01.045.
- 176. Guerre M, Taplan C, Winne JM, Du Prez FE. Vitrimers: directing chemical reactivity to control material properties. *Chem Sci* 2020. doi:10.1039/D0SC01069C.
- 177. Nishimura Y, Chung J, Muradyan H, Guan Z. Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design. *J Am Chem Soc* 2017; **139**: 14881–14884. doi:10.1021/jacs.7b08826.
- 178. Wu J-B, Li S-J, Liu H, Qian H-J, Lu Z-Y. Dynamics and reaction kinetics of coarse-grained bulk vitrimers: a molecular dynamics study. *Phys Chem Chem Phys* 2019; **21**: 13258–13267. doi:10.1039/C9CP01766F.
- 179. Breuillac A, Kassalias A, Nicolaÿ R. Polybutadiene Vitrimers Based on Dioxaborolane Chemistry and Dual Networks with Static and Dynamic Cross-links. *Macromolecules* 2019; **52**: 7102–7113. doi:10.1021/acs.macromol.9b01288.

Annexes

ANNEXE 1:

Sommaire:

Annexe 1, informations complémentaires :	5
Annexe 1, Figure 1 : RMN ¹ H du 1-Butoxyéthyl nonanoate dans CDCl ₃ :18	6
Annexe 1, Figure 2 : RMN ¹ H dans CDCl ₃ du brut réactionnel de la synthèse de 1,10)-
dibutoxyéthyl sébacate après 6h d'agitation :	7
Annexe 1, Figure 3 : RMN ¹ H du Pripol 1012 dans CDCl ₃ :	8
Annexe 1, Figure 4 : RMN ¹ H dans CDCl ₃ du brut réactionnel de la synthèse du dibutoxyéthyl dérivé du pripol 1012 après 6h d'agitation :	
Annexe 1, Figure 5: RMN ¹ H dans CDCl ₃ du brut réactionnel de la synthèse d 1,4dibutoxyéthyl fumarate après 6h d'agitation et évaporation de l'éther butylvinylique :19	
Annexe 1, Figure 6 : RMN ¹ H du 1,10-Dibutoxyéthyl sébacate dans CDCl ₃ :19	1
Annexe 1, Figure 7 : RMN ¹ H du dibutoxyéthyle dérivé du pripol 1012 dans CDCl ₃ :19	2
Annexe 1, Figure 8 : Dérivée du signal obtenu lors de l'analyse thermogravimétrique du DBE	
Annexe 1, Figure 9 : Dérivée du signal obtenu lors de l'analyse thermogravimétrique du DBEd	Р
Annexe 1, Figure 10 : Détermination du temps de dissociation par utilisation de la dérivée d	le
la perte de masse lors d'une analyse isotherme à 140 °C du DBES19	4
Annexe 1, Figure 11 : Détermination du temps de dissociation par utilisation de la dérivée d la perte de masse lors d'une analyse isotherme à 125 °C du DBES19	
Annexe 1, Figure 12 : Détermination du temps de dissociation par utilisation de la dérivée d	
la perte de masse lors d'une analyse isotherme à 150 °C du DBES19	
Annexe 1, Figure 13 : RMN ¹ H de l'oléate de méthyle époxydé dans CDCl3 :19	
Annexe 1, Figure 14 : RMN ¹ H de la phase liquide du mélange DBEF/acide nonanoïque dan	ıs
Annexe 1 Figure 15 : RMN ¹ H de la butylamine dans CDCl ₃ :	
ATTION ACT TO DELICE TO INTEREST OF THE CONTROL OF	•

Annexe 1, Figure 16 : RMN	H du Pripol 1012 mélangé à de l	a benzophénone dans CDCl ₃ :
		200

Annexe 1, informations complémentaires :

Déplacement chimique des produits observées par RMN ¹H lors de la synthèse de **BEN**:

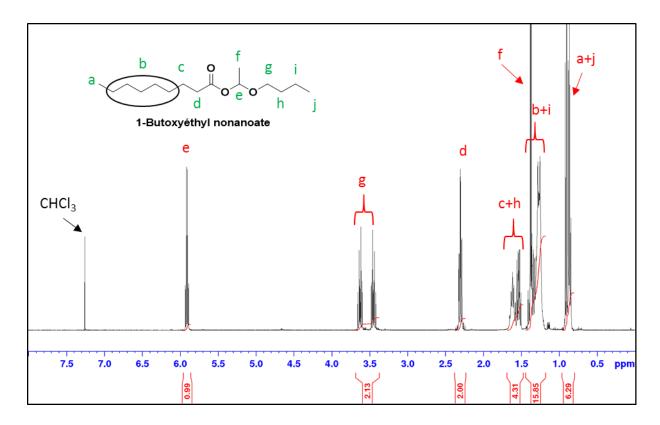
<u>RMN</u> ¹H du 1-Butoxyéthyl nonanoate (**BEN**), Figure 1, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,86 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,25-1,45 (m, "2H, CH₂-CH₂-CH₃", "10H, CH₂-CH₂-CH₂"), δ = 1,37 (d, 3H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O), δ = 1,61 (q_i, 2H, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-COO), δ = 3,45 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,62 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5,91 (q_a, 1H, OOC-CHCH₃-O).

<u>RMN ¹H de l'Acide nonanoïque, Figure 1, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 0.86 (t, 3H, C<u>H</u>₃-CH₂), δ = 1,20-1,38 (m, 10H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂), δ = 1,63 (q_i, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-COO), δ = 2,34 (t, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-COO).

<u>RMN</u> ¹H du Dibutyl acétal, Figure 1, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,28 (d, 3H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,3-1,4 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-COO), δ = 3,39 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,56 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 4,66 (q_a, 1H, OOC-CHCH₃-O).

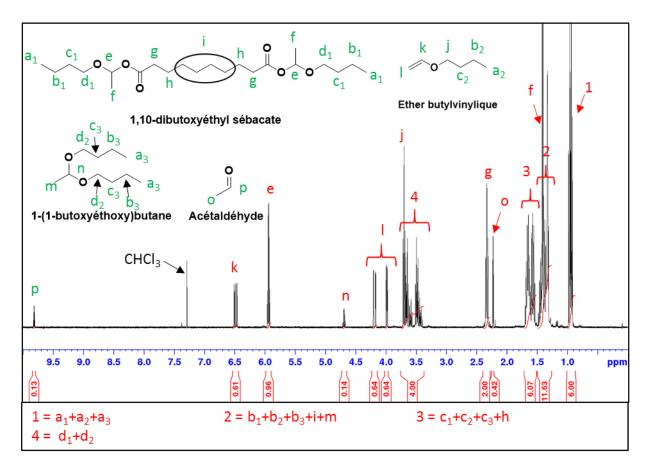
<u>RMN ¹H de l'Acétaldéhyde, Figure 1, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 2,19 (d, 1H, C<u>H</u>₃-CH=O), δ = 9,78 (q_a, 1H, CH₃-C<u>H</u>=O).

Annexe 1, Figure 1: RMN ¹H du 1-Butoxyéthyl nonanoate dans CDCl₃:



RMN ¹H du 1-Butoxyéthyl nonanoate (**BEN**), Annexe 1, Figure 2, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,86 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,25-1,45 (m, "2H, CH₂-CH₂-CH₃", "10H, CH₂-CH₂-CH₂"), δ = 1,37 (d, 3H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O), δ = 1,61 (q_i, 2H, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-COO), δ = 2,3 (dt, 2H, CH₂-CH₂-COO), δ = 3,45 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5,91 (q_a, 1H, OOC-CHCH₃-O).

Annexe 1, Figure 2 : RMN ¹H dans CDCl₃ du brut réactionnel de la synthèse de 1,10-dibutoxyéthyl sébacate après 6h d'agitation :



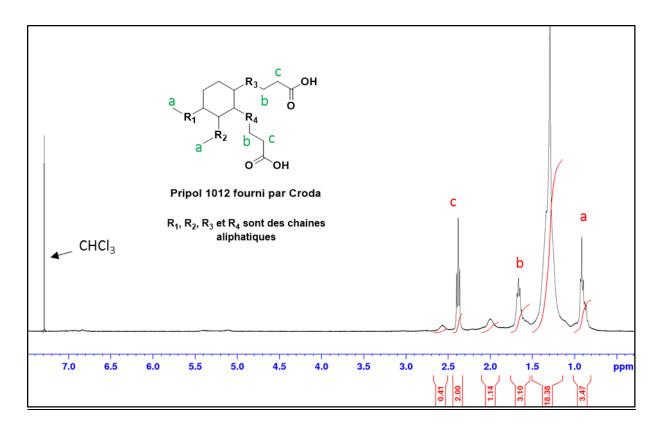
RMN ¹H du 1,10-Dibutoxyéthyl sébacate, Annexe 1, Figure 3, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,90 (t, 6H, CH₃-CH₂), δ = 1,25-1,45 (m, "4H, CH₂-CH₂-CH₃", "8H, CH₂-CH₂-CH₂"), δ = 1,38 (d, 6H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,49-1,66 (m, "4H, CH₂-CH₂-COO", "4H, CH₂-CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O"), δ = 2,30 (dt, 4H, CH₂-CH₂-COO), δ = 3,45 (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,63 (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5,91 (q_a, 2H, OOC-C<u>H</u>CH₃-O).

<u>RMN</u> ¹H de <u>l'Ether butylvinylique</u>, Annexe 1, Figure 3, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,93 (t, 3H, C<u>H</u>₃-CH₂), δ = 1,4 (se, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₃), δ = 1,63 (q_i, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂-CO), δ = 3,67 (t, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-O), δ = 3,95 (d, 1H, C<u>H</u>_AH_B=CH-O), δ = 4,16 (d, 1H, CH_A<u>H</u>_B=CH-O), δ = 6,46 (dd, 2H, CH₂=C<u>H</u>-O).

<u>RMN ¹H du Dibutyl acétal, Annexe 1, Figure 3, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 0,90 (t, 3H, C<u>H</u>₃-CH₂), δ = 1,28 (d, 3H, OOC-CHC<u>H</u>₃-O), δ = 1,3-1,4 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₃), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂-COO), δ = 3,39 (dt, 1H, CH₂-C<u>H</u>_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,56 (dt, 1H, CH₂-CH_A<u>H</u>_B-O-CHCH₃-O), δ = 4,66 (q_a, 1H, OOC-C<u>H</u>CH₃-O).

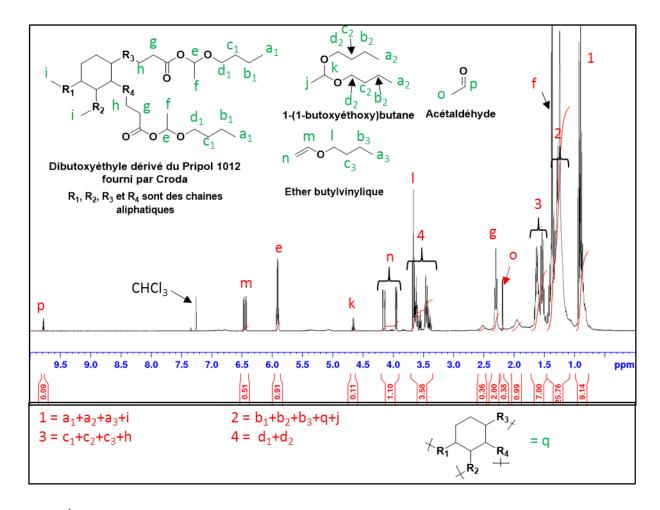
<u>RMN ¹H de l'Acétaldéhyde, Annexe 1, Figure 3, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 2,19 (d, 1H, C<u>H</u>₃-CH=O), δ = 9,78 (q_a, 1H, CH₃-C<u>H</u>=O).

Annexe 1, Figure 3: RMN ¹H du Pripol 1012 dans CDCl₃:



RMN ¹H du Pripol 1012, Annexe 1, Figure 4, CDCl₃, Compte tenu des incertitudes concernant la structure, seuls les pics caractéristiques clairement identifiés sont indiqués (δ = ppm): δ = 0,81-0,94 (t, 6H, CH₃-CH₂), 1,66 (q_i, 4H, CH₂-CH₂-COOH), δ = 2,35 (t, 4H, CH₂-CH₂-COO).

Annexe 1, Figure 4 : RMN ¹H dans CDCl₃ du brut réactionnel de la synthèse du dibutoxyéthyle dérivé du Pripol 1012 après 6h d'agitation :



RMN ¹H du dibutoxyéthyle dérivé du Pripol 1012, Annexe 1, Figure 5, CDCl₃, Compte tenu des incertitudes concernant la structure, seuls les pics caractéristiques clairement identifiés sont indiqués (δ = ppm): δ = 0,81-0,94 (t, 12H, CH₃-CH₂), δ = 1,38 (d, 6H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,5-1,67 (m, "4H, CH₂-CH₂-COO", "4H, CH₂-CH₂-CH₂-CHCH₃-O"), δ = 2,30 (dt, 4H, CH₂-CH₂-COO), δ = 3,45 (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,63 (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5,92 (q_a, 2H, OOC-CHCH₃-O).

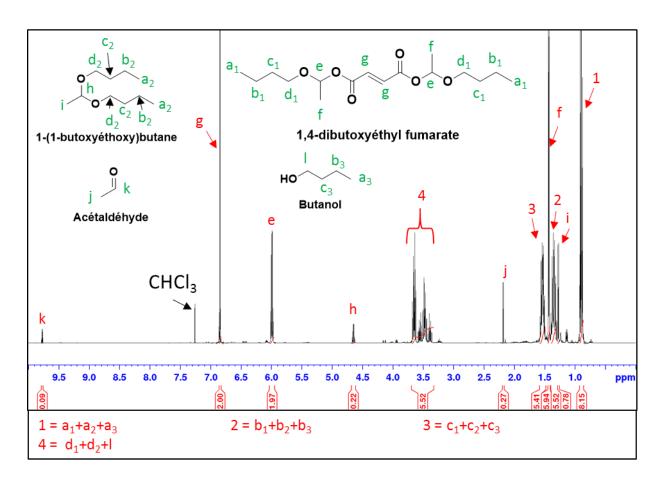
<u>RMN</u> ¹H de <u>l'Ether butylvinylique</u>, Annexe 1, Figure 3, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,93 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,4 (se, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), δ = 1,63 (q_i, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CO), δ = 3,67 (t, 2H, CH₂-CH₂-O), δ = 3,95 (d, 1H, CH_AH_B=CH-O), δ = 4,16 (d, 1H, CH_AH_B=CH-O), δ = 6,46 (dd, 2H, CH₂=CH-O).

<u>RMN ¹H du Dibutyl acétal, Annexe 1, Figure 3, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,28 (d, 3H, OOC-CHC<u>H</u>₃-O), δ = 1,3-1,4 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₃), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂-CH₃).

CH₂-COO), δ = 3,39 (dt, 1H, CH₂-C<u>H</u>_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,56 (dt, 1H, CH₂-CH_A<u>H</u>_B-O-CHCH₃-O), δ = 4,66 (q_a, 1H, OOC-C<u>H</u>CH₃-O).

<u>RMN ¹H de l'Acétaldéhyde, Annexe 1, Figure 3, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 2,19 (d, 1H, C<u>H</u>₃-CH=O), δ = 9,78 (q_a, 1H, CH₃-C<u>H</u>=O).

Annexe 1, Figure 5 : RMN ¹H dans CDCl₃ du brut réactionnel de la synthèse du 1,4dibutoxyéthyl fumarate après 6h d'agitation et évaporation de l'éther butylvinylique :



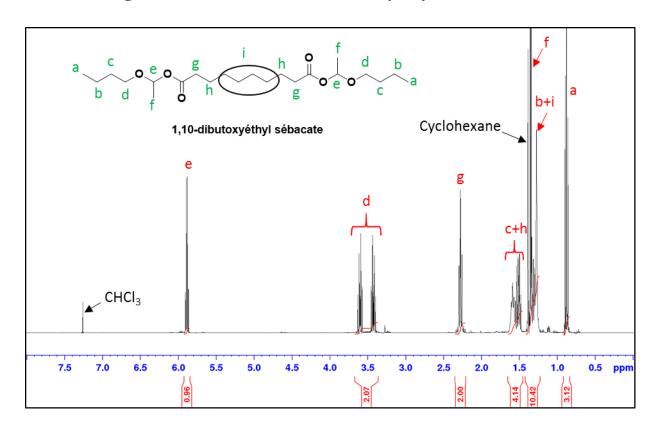
<u>RMN</u> ¹H du 1,10-Dibutoxyéthyl fumarate, Annexe 1, Figure 6, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,90 (t, 6H, CH₃-CH₂), δ = 1,30-1,40 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₃), δ = 1,44 (d, 6H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,49-1,58 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-COO), δ = 3,44-3,69 (m, 4H, CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O), δ = 6,00 (q_a, 2H, OOC-CHCH₃-O), δ = 6,85 (s, 2H, OOC-CHCH₂-COO).

<u>RMN ¹H du Dibutyl acétal, Annexe 1, Figure 6, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,28 (d, 3H, OOC-CHC<u>H</u>₃-O), δ = 1,3-1,4 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₃), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂-CH₃)

CH₂-COO), δ = 3,39 (dt, 1H, CH₂-C<u>H</u>_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,56 (dt, 1H, CH₂-CH_A<u>H</u>_B-O-CHCH₃-O), δ = 4,66 (q_a, 1H, OOC-C<u>H</u>CH₃-O).

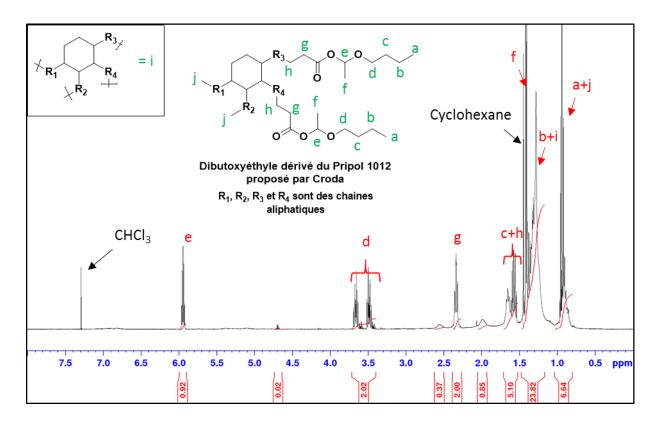
<u>RMN ¹H de l'Acétaldéhyde, Annexe 1, Figure 6, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 2,19 (d, 1H, C<u>H</u>₃-CH=O), δ = 9,78 (q_a, 1H, CH₃-C<u>H</u>=O).

Annexe 1, Figure 6: RMN ¹H du 1,10-Dibutoxyéthyl sébacate dans CDCl₃:



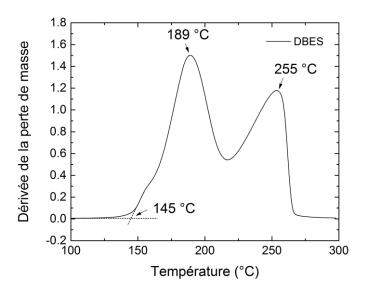
RMN ¹H du 1,10-Dibutoxyéthyl sébacate, Annexe 1, Figure 7, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,90 (t, 6H, CH₃-CH₂), δ = 1,25-1,45 (m, "4H, CH₂-CH₂-CH₃", "8H, CH₂-CH₂-CH₂"), δ = 1,38 (d, 6H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,49-1,66 (m, "4H, CH₂-CH₂-CH₂-COO", "4H, CH₂-CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O"), δ = 2,30 (dt, 4H, CH₂-CH₂-COO), δ = 3,45 (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,63 (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5,91 (q_a, 2H, OOC-C<u>H</u>CH₃-O).

Annexe 1, Figure 7 : RMN ¹H du dibutoxyéthyle dérivé du Pripol 1012 dans CDCl₃ :

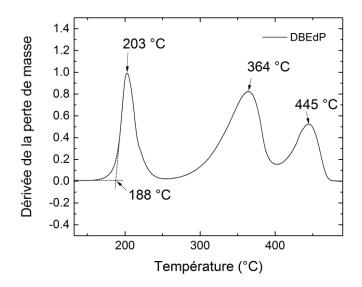


RMN ¹H du dibutoxyéthyle dérivé du Pripol 1012, Annexe 1, Figure 8, CDCl₃, Compte tenu des incertitudes concernant la structure, seul les pics caractéristiques clairement identifiés sont indiqués $(\delta = ppm)$: $\delta = 0,81-0,94$ (t, 12H, CH₃-CH₂), $\delta = 1,38$ (d, 6H, OOC-CHCH₃-O), $\delta = 1,5-1,67$ (m, "4H, CH₂-CH₂-COO", "4H, CH₂-CH₂-CH₂-CHCH₃-O"), $\delta = 2,30$ (dt, 4H, CH₂-CH₂-COO), $\delta = 3,45$ (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), $\delta = 3,63$ (dt, 2H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), $\delta = 5,92$ (qa, 2H, OOC-CHCH₃-O).

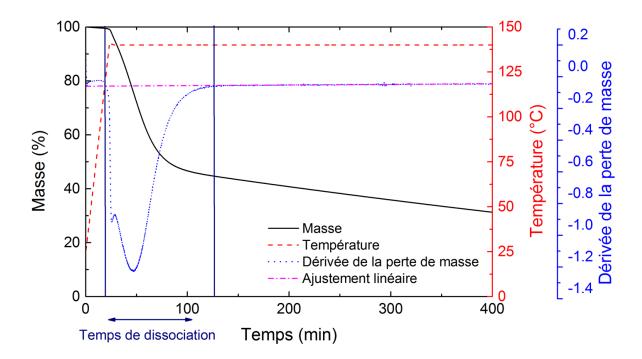
Annexe 1, Figure 8 : Dérivée du signal obtenu lors de l'analyse thermogravimétrique du DBES :



Annexe 1, Figure 9 : Dérivée du signal obtenu lors de l'analyse thermogravimétrique du DBEdP :

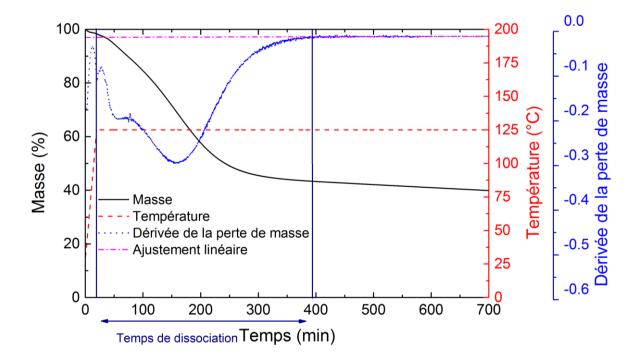


Annexe 1, Figure 10 : Détermination du temps de dissociation par utilisation de la dérivée de la perte de masse lors d'une analyse isotherme à 140 °C du DBES.

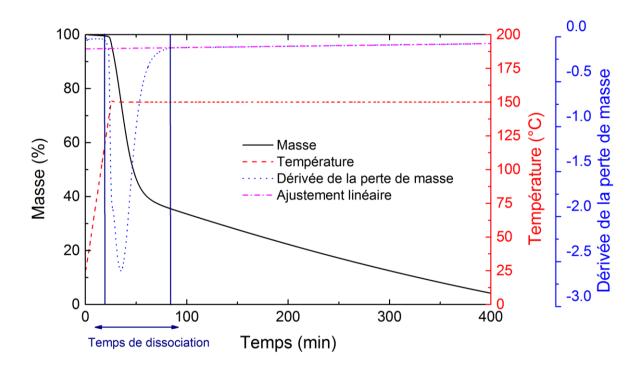


A la fin du phénomène de dissociation, la dérivée atteint un domaine linéaire (dégradation/évaporation constante de l'acide par unité de temps), la fin du phénomène de dissociation est donc considérée comme le point ou la courbe de la dérivé se mélange parfaitement avec l'ajustement de sa partie linéaire.

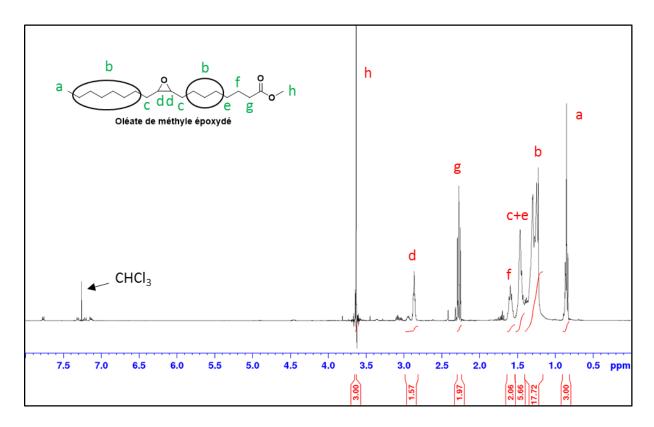
Annexe 1, Figure 11 : Détermination du temps de dissociation par utilisation de la dérivée de la perte de masse lors d'une analyse isotherme à 125 °C du DBES.



Annexe 1, Figure 12 : Détermination du temps de dissociation par utilisation de la dérivée de la perte de masse lors d'une analyse isotherme à 150 °C du DBES.

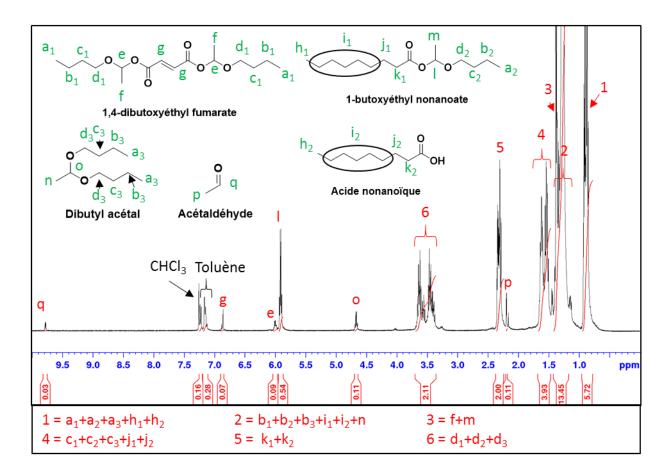


Annexe 1, Figure 13 : RMN ¹H de l'oléate de méthyle époxydé dans CDCl3 :



<u>RMN</u> ¹H de l'oléate de méthyle époxydé, Annexe 1, Figure 12, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,85 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,16-1,41 (m, "2H, CH₂-CH₂-CH₃", "16H, CH₂-CH₂-CH₂"), δ = 1,47 (m, "4H, CH₂-CH₂-CH", "2H, CH₂-CH₂"), δ = 1,6 (q_i, 2H, CH₂-CH₂-COO), δ = 2,27 (t, 2H, CH₂-CH₂-COO), δ = 2,83-2,98 (m, 2H, CH₂-C₂H₂O-CH₂), δ = 3,63 (s, 3H, O-CH₃).

Annexe 1, Figure 14 : RMN ¹H de la phase liquide du mélange DBEF/acide nonanoïque dans CDCl3 :



Il est important de noter que la présence de dibutyl acétal et d'acétaldéhyde est ici majoritairement due à l'absence de purification du **DBEF** après synthèse, et non à sa dégradation en présence d'acide nonanoïque ou d'eau contenu dans l'acide nonanoïque.

<u>RMN</u> ¹H du 1,10-Dibutoxyéthyl fumarate (**DBEF**), Annexe 1, Figure 15, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,90 (t, 6H, CH₃-CH₂), δ = 1,30-1,40 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₃), δ = 1,44 (d, 6H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,49-1,58 (m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂-COO), δ = 3,44-3,69 (m, 4H, CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O), δ = 6,00 (q_a, 2H, OOC-CHCH₃-O), δ = 6,85 (s, 2H, OOC-CH=CH-COO).

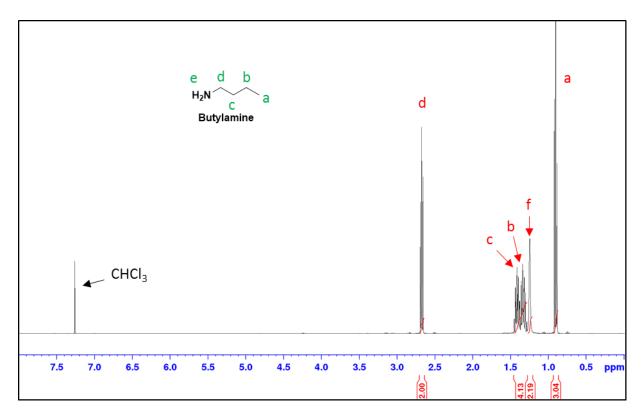
RMN ¹H du 1-Butoxyéthyl nonanoate (**BEN**), Annexe 1, Figure 15, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,86 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,25-1,45 (m, "2H, CH₂-CH₂-CH₃", "10H, CH₂-CH₂-CH₂"), δ = 1,37 (d, 3H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O), δ = 1,61 (q_i, 2H, CH₂-CH₂-COO), δ = 2,3 (dt, 2H, CH₂-CH₂-COO), δ = 3,45 (dt, 1H, CH₂-CH_ΔH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5,91 (q_a, 1H, OOC-CHCH₃-O).

<u>RMN</u> ¹H de l'acide nonanoïque, Annexe 1, Figure 15, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,86 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,25-1,45 (m, "2H, CH₂-CH₂-CH₃", "8H, CH₂-CH₂-CH₂"), δ = 1,61 (q_i, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-COO).

<u>RMN</u> ¹H du Dibutyl acétal, Annexe 1, Figure 15, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,28 (d, 3H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1,3-1,4 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), δ = 1,5-1,6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-COO), δ = 3,39 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3,56 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 4,66 (q_a, 1H, OOC-CHCH₃-O).

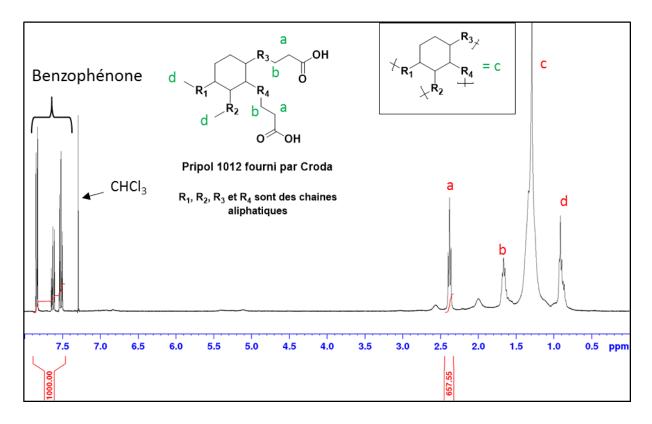
RMN ¹H de l'Acétaldéhyde, Annexe 1, Figure 15, CDCl₃ (δ = ppm): δ = 2,19 (d, 1H, CH₃-CH=O), δ = 9,78 (q, 1H, CH₃-C<u>H</u>=O).





<u>RMN ¹H de la butylamine, Annexe 1, Figure 16, CDCl₃ (δ = ppm):</u> δ = 0,90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1,24 (m, 2H, CH₂-NH₂), δ = 1,34 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), δ = 1,41 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), δ = 2,67 (t, 2H, CH₂-CH₂-NH₂).

Annexe 1, Figure 16 : RMN ¹H du Pripol 1012 mélangé à de la benzophénone dans CDCl₃:



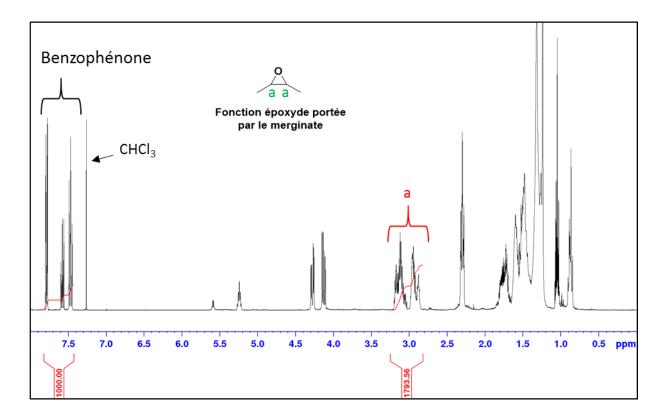
Dans cet exemple, pour une intégration de 1000 correspondant à la benzophénone, une intégration de 657,55 pour le signal correspondant aux hydrogènes en alpha de la position acide (a) est obtenue, soit une intégration de 328,8 par atome d'hydrogène. La quantité de matière de benzophénone intégrée ici étant de 2,36 10⁻⁵ mol, la quantité de fonctions acides équivalente = 2,36 $10^{-5} * 328,8/100 = 7,76 \cdot 10^{-5}$ mol/eq, et la masse de Pripol 1012 intégrée étant de 2,17 10^{-2} g, la masse molaire équivalente du Pripol 1012 par fonctions acides = 2,17 $10^{-2}/7,76 \cdot 10^{-5} = 280$ g/eq.

ANNEXE 2:

Sommaire:

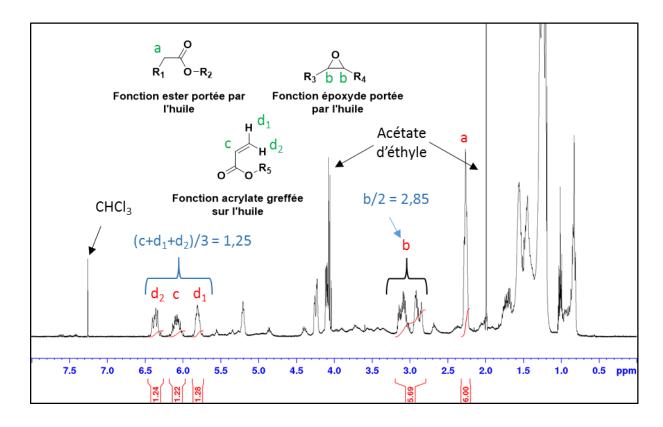
Annexe 2, Figure 1 : RMN ¹ H du Merginate ELO mélangé à de la benzophénone dans CDCl ₂
:203
Annexe 2, Figure 2 : RMN ¹ H du Merginate ELO après 8h de réaction avec de l'acide acrylique
dans CDCl ₃ 204
Annexe 2, Figure 3 : Ajustement de la dérivée du signal DSC par une gaussienne205
Annexe 2, Tableau 1 : Diluants réactifs envisagés206
Annexe 2, Figure 4 : Courbe DSC à 10 °C/min de l'huile de lin Merginate ELO207
Annexe 2, Figure 5 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenu sur RFT présentant l'apparition d'un phénomène de corrosion entre 30 et 36 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M
Annexe 2, Figure 6 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenu sur REH présentant l'apparition d'un phénomène de corrosion entre 90 et 162 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M
Annexe 2, Figure 7 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenu sur REHT présentant l'apparition d'un phénomène de corrosion entre 66 et 72 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M
Annexe 2, Figure 8: Tracé de constante diélectrique en fonction du carré du temps d'immersion pour l'échantillon RF
Annexe 2, Informations complémentaires210

Annexe 2, Figure 1 : RMN ¹H du Merginate ELO mélangé à de la benzophénone dans CDCl₃:

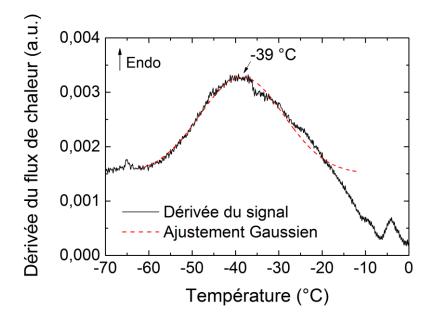


Dans cet exemple, pour une intégration de 1000 correspondant à la benzophénone, une intégration de 1793,6 pour les signaux correspondant au hydrogènes portés par les fonctions époxydes est obtenue, soit une intégration de 896,8 par atome d'hydrogène. La quantité de matière de benzophénone intégrée ici étant de 3,35 10^{-5} mol, la quantité de fonctions acides équivalente = 3,35 10^{-5} * 896,6/100 = 3,0 10^{-4} mol/eq, et la masse de Merginate ELO intégrée étant de 5,3 10^{-2} g, la masse molaire équivalente du Merginate ELO par fonctions époxydes = 5,3 10^{-2} /3,0 10^{-4} = 177 g/eq.

Annexe 2, Figure 2 : RMN ¹H du Merginate ELO après 8h de réaction avec de l'acide acrylique dans CDCl₃.



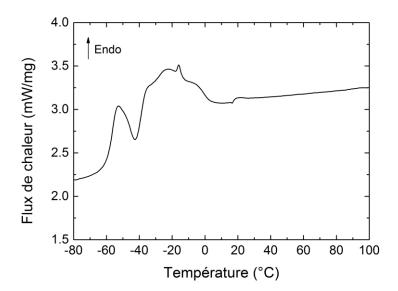
Annexe 2, Figure 3: Ajustement de la dérivée du signal DSC par une gaussienne



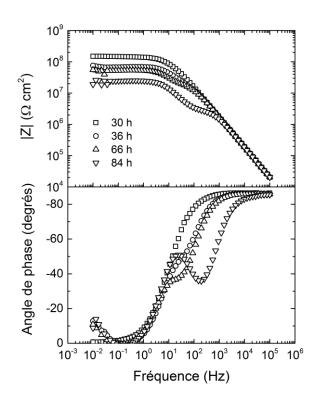
Annexe 2, Tableau 1 : Diluants réactifs envisagés.

Diluants réactifs envisagés	Structures
Méthacrylate de 2- diméthylamino)éthyle	H_3C CH_2 CH_3 CH_3 CH_3
Méthacrylate de glycidyle	H_2C CH_3
Acrylate d'éthyle	H ₂ C O CH ₃
Acrylate de butyle	H ₂ C O CH ₃
N,N-diméthyl acrylamide	H_2C CH_3 CH_3
Méthacrylate de di(éthylèneglycol) éther méthylique	H_2C O
Acrylate de méthyle	H ₂ C OCH ₃

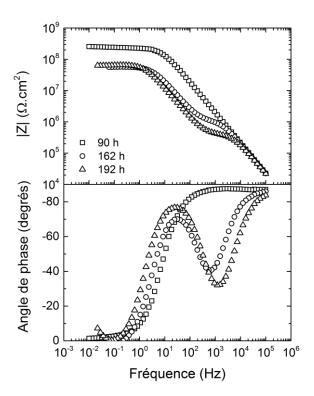
Annexe 2, Figure 4 : Courbe DSC à 10 °C/min de l'huile de lin Merginate ELO.



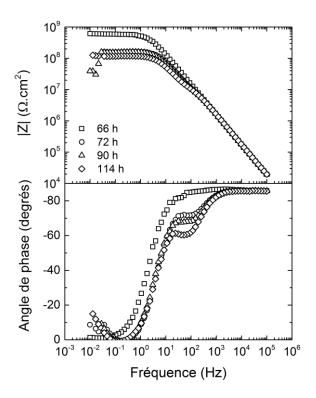
Annexe 2, Figure 5 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenu sur RFT présentant l'apparition d'un phénomène de corrosion entre 30 et 36 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M.



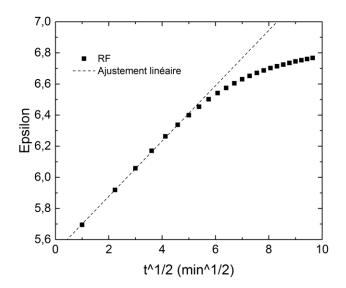
Annexe 2, Figure 6 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenu sur REH présentant l'apparition d'un phénomène de corrosion entre 90 et 162 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M.



Annexe 2, Figure 7 : Diagrammes d'impédance (coordonnés de Bode) obtenu sur REHT présentant l'apparition d'un phénomène de corrosion entre 66 et 72 h d'immersion dans une solution de NaCl 0.5M.



Annexe 2, Figure 8 : Tracé de constante diélectrique en fonction du carré du temps d'immersion pour l'échantillon RF



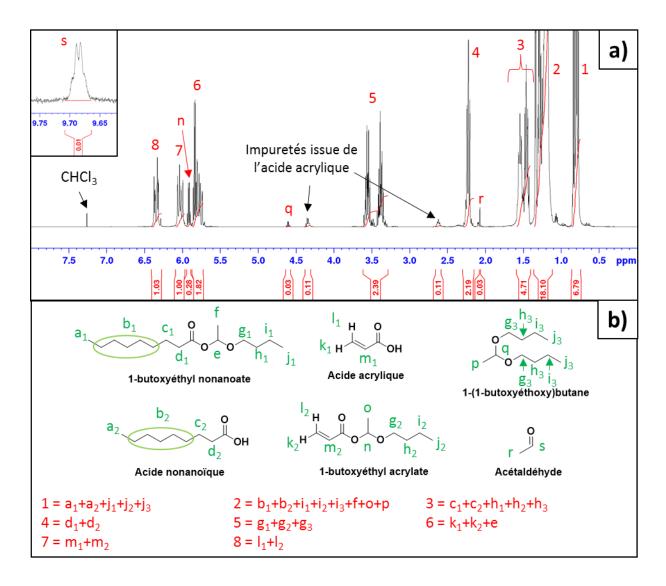
Annexe 2, Informations complémentaires

RMN ¹H du N-(3,4-dihydroxyphénéthyl) acrylamide, Annexe 2, Figure 13, (CD₃)₂CO (δ = ppm): $\delta = 2,68$ (t, 2H, C-CH₂-CH₂-NH), $\delta = 3,46$ (m, 2H, CH₂-CH₂-NH), $\delta = 5,56$ (dd, 1H, NOC-CH=CH_ΔH_B), $\delta = 6,19$ (dd, 1H, NOC-CH=CH_ΔH_B), $\delta = 6,28$ (q_Δ, 1H, NOC-CH=CH_ΔH_B), $\delta = 6,56$ (dd, 1H, C=CH-COH + C-CH=CH-COH), $\delta = 6,7-6,76$ (m, "1H, C=CH-COH + C-CH=COH" "1H, CH=CH-COH + CH-CH=COH"), $\delta = 7,33$ (m, "1H, CH₂-NH-CO), $\delta = 7,71$ (s, "1H, CH-COH).

ANNEXE 3:

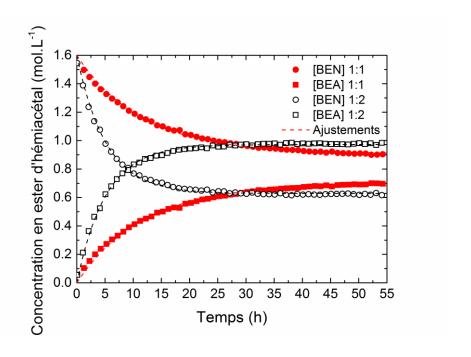
Annexe 3, Figure 1 : a) Spectre obtenu après 10h de suivi cinétique en conditions
stœchiométriques et b) structures associées
Annexe 3, Figure 2 : Concentrations déterminées toutes les 15 minutes par suivi cinétique par
RMN pour chaque mélange214
Annexe 3, Figure 3 : Evolution de la vitesse de formation de BEA en fonction du temps214
Annexe 3, Figure 4 : Ecart à l'équilibre de la concentration en BEN en fonction du temps pour
$[AA]_0/[BEN]_0 \approx 1$ (carrés rouges), et $[AA]_0/[BEN]_0 \approx 2$ (cercles noirs)
Annexe 3, Figure 5 : RMN ¹ H dans du CDCl ₃ de PRét dégradé par de l'acide trifluoroacétique
Annexe 3, Figure 6 : RMN ¹ H dans du CDCl ₃ de PMEH dégradé par de l'acide trifluoroacétique217
Annexe 3, Figure 7 : Déconvolution du chromatogramme de PRét avec trois gaussiennes218
Annexe 3, Figure 8 : Analyse thermogravimétrique à 10 °C/min de l'éther divinylique218
Annexe 3, Figure 9 : Comparaison des analyses thermogravimétriques à 10 °C/min du système
« dynamique » et de l'éther divinylique219
Annexe 3, Figure 10: Ajustement linéaire des facteurs de translation de PAc dans un plan d'Arrhenius
Annexe 3, Figure 11 : Ajustement linéaire indiquant la pente de la complaisance au fluage de
PDyn dans sa partie correspondant à la déformation constante
Annexe 3, Tableau 1 : Viscosité à zéro cisaillement (η ₀) de PDyn tirée de la pente des courbes de fluage à chaque température221
Annexe 3, Figure 12 : Ajustement linéaire indiquant la pente de la complaisance au fluage de PAc dans sa partie correspondant à la déformation constante
Annexe 3, Tableau 2 : Viscosité à zéro cisaillement (η ₀) de PAc tirée de la pente des courbes de
fluage à chaque température.
Annexe 3, Informations complémentaires 1 :

Annexe 3, Figure 1 : a) Spectre obtenu après 10h de suivi cinétique en conditions stœchiométriques et b) structures associées

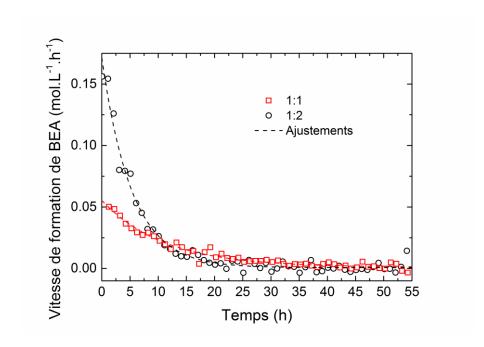


Il est à noter que la présence de 1-(1-butoxyéthoxy) butane et d'acétaldéhyde ont été observés dans le BEN utilisé pour le suivi cinétique et leurs concentrations ne changent pas au cours du temps. Ce qui indique l'absence de dégradation des esters d'hémiacétals pendant l'expérience.

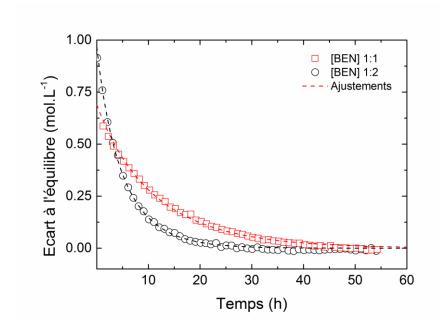
Annexe 3, Figure 2: Concentrations déterminées toutes les 15 minutes par suivi cinétique par RMN pour chaque mélange.



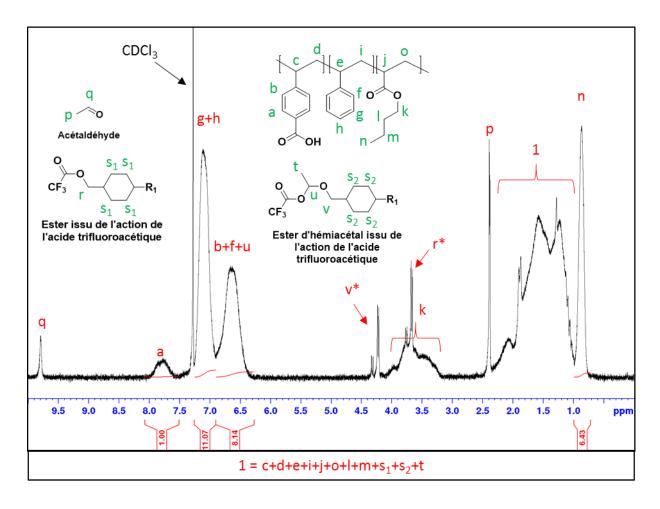
Annexe 3, Figure 3 : Evolution de la vitesse de formation de BEA en fonction du temps.



Annexe 3, Figure 4: Ecart à l'équilibre de la concentration en BEN en fonction du temps pour $[AA]_0/[BEN]_0 \approx 1$ (carrés rouges), et $[AA]_0/[BEN]_0 \approx 2$ (cercles noirs).

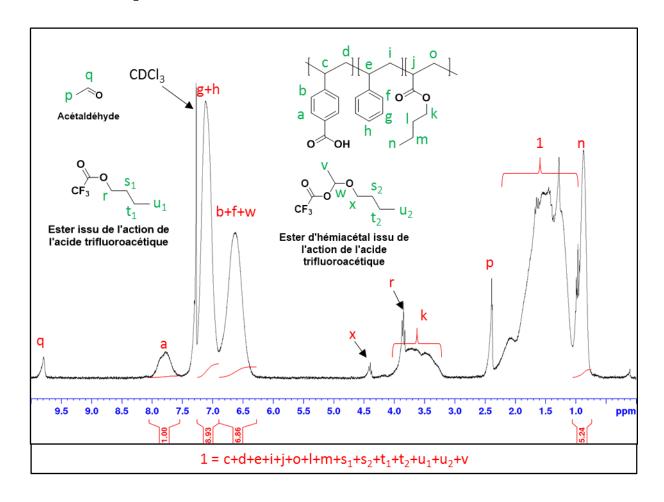


Annexe 3, Figure 5 : RMN ¹H dans du CDCl₃ de PRét dégradé par de l'acide trifluoroacétique.

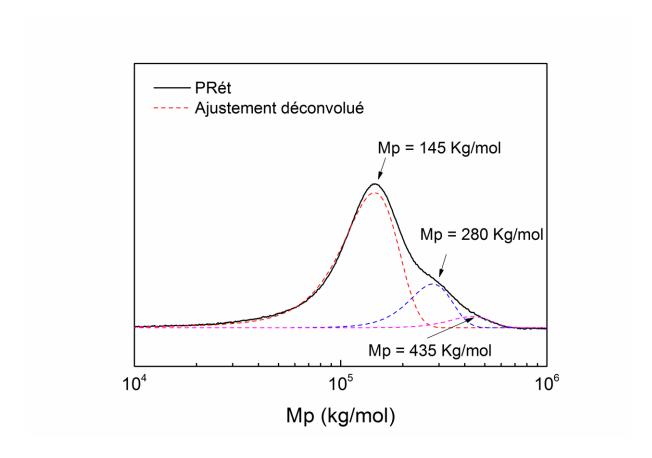


^{*}La présence de 2 signaux « r » et « v » est expliqué par la présence d'isomères dans l'éther divinylique 1,4-cyclohexanediméthanol.

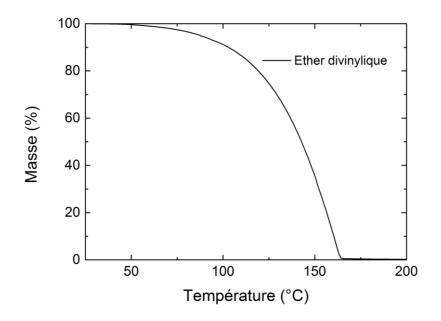
Annexe 3, Figure 6 : RMN ¹H dans du CDCl₃ de PMEH dégradé par de l'acide trifluoroacétique.



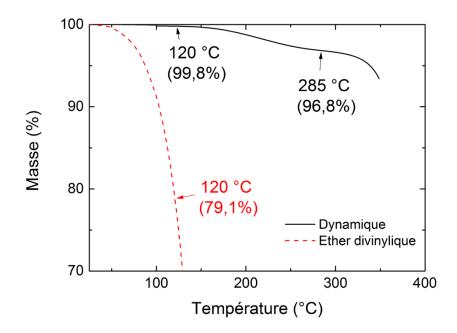
Annexe 3, Figure 7 : Déconvolution du chromatogramme de PRét avec trois gaussiennes.



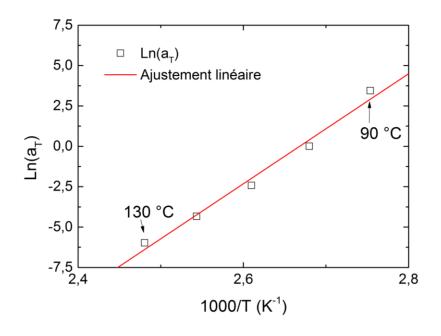
Annexe 3, Figure 8: Analyse thermogravimétrique à 10 °C/min de l'éther divinylique.



Annexe 3, Figure 9 : Comparaison des analyses thermogravimétriques à 10 °C/min du système « dynamique » et de l'éther divinylique.

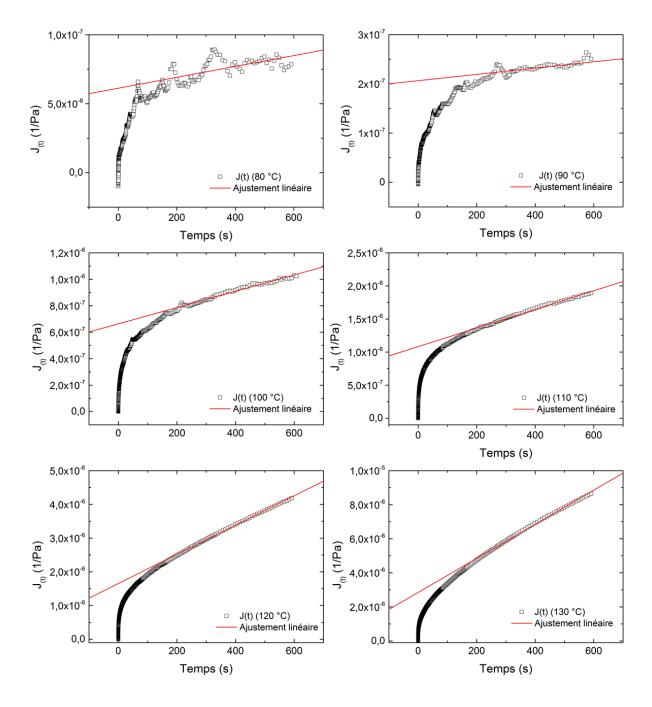


Annexe 3, Figure 10: Ajustement linéaire des facteurs de translation de PAc dans un plan d'Arrhenius.



Le point à 80 °C n'a pas pu être enregistré par manque de mobilité à cette température.

Annexe 3, Figure 11: Ajustement linéaire indiquant la pente de la complaisance au fluage de PDyn dans sa partie correspondant à la déformation constante

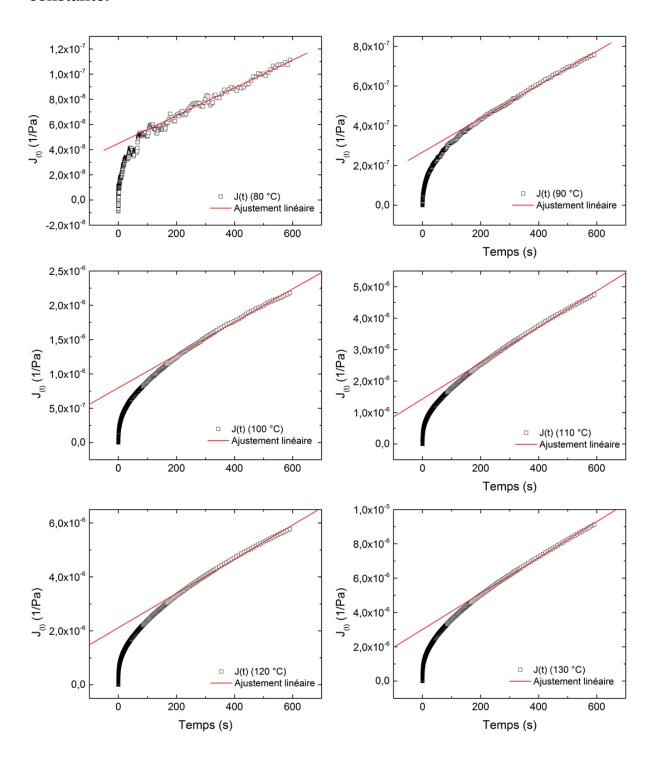


(la partie linéaire est considérée arbitrairement comme débutant à 200 secondes).

Annexe 3, Tableau 1 : Viscosité à zéro cisaillement (η_0) de PDyn tirée de la pente des courbes de fluage à chaque température.

Température (°C)	η ₀ mesuré (Pa.s)
80	2,5 10 ¹⁰
90	9,9 1010
100	1,6 10°
110	7,1 10 ⁸
120	2,3 10 ⁸
130	1,0 10 ⁸

Annexe 3, Figure 12 : Ajustement linéaire indiquant la pente de la complaisance au fluage de PAc dans sa partie correspondant à la déformation constante.



(la partie linéaire est considérée arbitrairement comme débutant à 200 secondes).

Annexe 3, Tableau 2 : Viscosité à zéro cisaillement (η_0) de PAc tirée de la pente des courbes de fluage à chaque température.

Température (°C)	η ₀ mesuré (Pa.s)
80	1,7 1010
90	1,2 109
100	4,2 10 ⁸
110	1,8 10 ⁸
120	1,6 10 ⁸
130	9,6 10 ⁷

Annexe 3, Informations complémentaires 1:

1-Butoxyéthyl acrylate (**BEA**) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ = ppm) : δ = 0.90 (t, 3H, CH₃-CH2), δ = 1.3-1.4 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), δ = 1.41 (d, 3H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1.5-1.6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O), δ = 3.47 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3.65 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5.99 (q_a, 1H, OOC-CHCH₃-O), δ = 6.11 (dd, 1H, CH_AH_B=CH-COO), δ = 6.42 (dd, 1H, CH_AH_B=CH-COO).

1-Butoxyethyl propionate (**BEP**) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ = ppm), Figure S2.: δ = 0.90 (t, 3H, CH₃-CH₂), δ = 1.13 (t, 3H, CH₃-CH₂-COO), δ = 1.3-1.4 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₃), δ = 1.37 (d, 3H, OOC-CHCH₃-O), δ = 1.5-1.6 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂-O-CHCH₃-O), δ = 2.33 (dq_a, 2H, CH₃-CH₂-COO), δ = 3.45 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 3.63 (dt, 1H, CH₂-CH_AH_B-O-CHCH₃-O), δ = 5.91 (q_a, 1H, OOC-CHCH₃-O).

Conception de revêtements polymères autoréparants basés sur la chimie des esters d'hémiacétals.

Ce travail de thèse a pour but de démontrer un concept d'autoréparation de matrice polymère via l'utilisation de fonctions esters d'hémiacétals. Ces fonctions sont connues pour se dissocier thermiquement en acides carboxyliques et en éthers vinyliques entre 100 et 250 °C selon leurs structures. Cette propriété est généralement utilisée pour faire réagir « sur demande » des acides carboxyliques. Cette réactivité « sur demande » est exploitée ici pour l'autoréparation, en ajoutant des esters d'hémiacétals dans une matrice polymère bio-sourcée et époxydée.

Une investigation des propriétés des fonctions esters d'hémiacétals a permis de sélectionner un « agent réparant », basé sur sa température de dissociation, et de démontrer sa capacité à réagir avec des fonctions époxydes. Elle a également permis d'identifier les contraintes dues à la réactivité de cette fonction, qui ont influencé le choix de la matrice polymère.

Une matrice polymère a été développée à partir d'huile de lin époxydée par greffage de fonctions acrylates. Cette huile a été mélangée avec un promoteur d'adhésion et un diluant réactif avant d'être déposée sous forme de revêtement sur un alliage d'aluminium 3003 et réticulée sous UV. Des mesures d'impédance électrochimique ont démontré des propriétés barrière intéressantes, et un impact positif de l'agent réparant lors d'un traitement thermique. Cependant, la matrice développée ne permet pas la réparation d'entailles ou de défauts de plusieurs microns de large, par manque de mobilité.

Pour résoudre cette difficulté, un réseau polymère dont la capacité d'écoulement est basé sur une réaction d'échange de fonctions esters d'hémiacétals, mise en évidence dans ce manuscrit, a été réalisée et une étude rhéologique a démontré sa capacité à s'écouler sous traitement thermique.

Design of self-healing polymer coatings based on hemiacetal ester chemistry.

This thesis work aim to demonstrate a polymer self-healing concept using hemiacetal ester functions. These functions are known to thermally dissociate into carboxylic acids and vinyl ethers between 100 and 250 °C depending of structures. This property is commonly use to react carboxylic acids "on demand". This "on demand" reactivity is exploited here for self-healing, by introducing hemiacetal esters into a bio-based epoxidized polymer matrix.

An investigation of the hemiacetal ester functions properties made possible the selection a "repairing agent", based on its dissociation temperature, and demonstrate its capacity to react with epoxy functions. Furthermore, this investigation granted the identification of restrictions dues to this function reactivity, which influenced the polymer matrix choice.

A polymer matrix was establish from epoxidized linseed oil by grafting of acrylate functions. This oil was mixed with an adhesion promotor and a reactive diluent before being deposited as a coating on 3003 aluminum alloy and cross-linked under UV. Electrochemical impedance measurements demonstrate interesting barrier properties and a positive impact of the repairing agent under thermal treatment. However, the established matrix do not present enough mobility to repair defects of several microns wide.

To solve this difficulty, a polymer network whose flow capacity is based on a hemiacetal ester exchange reaction, highlighted in this manuscript, was established and a rheological study demonstrated its flow ability under thermal treatment.