

Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme

Abir Ben Abdalah

▶ **To cite this version:**

Abir Ben Abdalah. Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme. Matériaux. HESAM Université; Université de Sousse (Tunisie), 2020. Français. NNT : 2020HESAE046 . tel-03117959

HAL Id: tel-03117959
https://pastel.hal.science/tel-03117959

Submitted on 21 Jan 2021

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

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

HESAM UNIVERSITÉ

Arts et Métiers Sciences et Technologies

École Doctorale : Sciences Des Métiers De L'ingénieur

[PIMM- Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux – Campus de Paris]

THÈSE

pour obtenir le grade de **Docteur d'HESAM Université**

préparée à **École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers**

Spécialité : **Mécanique des matériaux**

Présentée par : **Abir BEN ABDALAH**

soutenue publiquement le : 26 Novembre 2020

Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme

Thèse dirigée par :

Abbas TCHARKHTCHI & Fehmi GAMAOUN

et Co-encadrée par :

Achraf KALLEL

Jury

M. Mondher ZIDI, Professeur, ENIM, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir	Président
Mme. Marie France LACRAMPE, Professeure, IMT, Institut Mines-Télécom Lille Douai	Rapporteur
M. Tarak BOURAOUI, Professeur, ENIM, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir	Rapporteur
M. Tarek HASSINE, Maître de Conférences, ENISo, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse	Examinateur
M. Abbas TCHARKHTCHI, Professeur classe exceptionnelle, PIMM, Arts et Métiers ParisTech	Examinateur
M. Fehmi GAMAOUN, Professeur, ENISo, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse	Examinateur
M. Achraf KALLEL, Enseignant chercheur, Research Center, Léonard de Vinci Pôle Universitaire	Examinateur

T H È S E

Remerciements

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une thèse en cotutelle entre le laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux PIMM à Arts et Métiers ParisTech et le Laboratoire Mécanique de Sousse LMS à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sousse (ENISO).

Avant d'entamer la rédaction de ce rapport, il est opportun que j'adresse mes vifs remerciements et ma profonde gratitude :

- A mes directeurs Monsieur Fehmi GAMAOUN et Monsieur Abbas TCHARKHTCHI et à mon Co-encadrant Monsieur Achraf KALLEL pour m'avoir fait confiance en acceptant d'encadrer ce travail de recherche. Je les remercie également pour leur implication, leur suivi ininterrompu de ce projet, leurs conseils judicieux qui m'ont aidée à mener à bout ce travail, et pour leur soutien moral, encouragement et appui tout au long de cette thèse.
- Aux membres du jury Madame Marie France LACRAMPE, Monsieur Tarak Bouraoui, et Monsieur Mondher Zidi pour avoir fait l'honneur d'assister à ma soutenance et évaluer mon travail. Je remercie également Monsieur Tarak Hassine pour avoir accepté d'examiner ce travail, pour sa disponibilité et son implication dans le projet.
- A tous ceux qui, directement ou indirectement, ont aidé à la finalisation de ce travail, en particulier les membres du PIMM, LMS et ESILV (Research Center). Je remercie également Monsieur Emmanuel RICHAUD pour son aide précieux.
- A mes amis et collègues qui ont rendu mon quotidien agréable et avec lesquels j'ai passé des moments inoubliables. Je pense à Rihem, Maroua, Aroua, Hanen, Rawdha, Ines, Samia, Amina, Fatima, Sarah, Nyhal, Khawla, Eva, Abderazek, Houssem, Wissem, Ahmed, Mohamed, Souheib, Amine, Mohamed Besher et Peiyuan.
- A mes très chers parents, ABDALLAH et RABIAA. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien ne vaut les efforts fournis pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit des sacrifices que vous avez consentis pour ma formation.
- A mon frère Wissem, à mon frère Riadh et sa femme Sehir, à ma sœur Ichrak et à mes nièces Neyla, Rafif et Elif. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours à mes côtés.
- A tous mes amis qui trouveront ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.
- A tous les membres de ma famille, petits et grands. Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection.

Table des Matières

Introduction générale 9

Chapitre I Etudes Bibliographiques 13

Introduction 14

1. Les polymères 14

1.1. Définition, classes et propriétés des polymères 14

1.2. Les polymères et/ou les polyesters biodégradables 15

1.3. Mélange des polymères 16

1.3.1. Miscibilité/Immiscibilité 16

1.3.2. Morphologie des mélanges Immiscibles 17

1.3.2.1. Différents types de morphologie 18

1.3.2.2. Paramètres influents sur la morphologie 19

1.3.3. Compatibilité des mélanges 21

1.4. Relation entre la masse molaire et les propriétés des polymères 21

1.4.1. Notions de masses moléculaires et des masses molaires moyennes 21

1.4.2. Notion d'enchevêtrement 23

1.4.3. Masse molaire et viscosité 25

2. Vieillissement par hydrolyse enzymatique des polymères 26

2.1. Principe et mécanisme 26

2.2. Vieillissement physique 26

2.3. Vieillissement chimique 28

2.4. Hydrolyse enzymatique 31

2.4.1. Facteurs influents sur l'hydrolyse catalysée par enzyme 32

2.4.2. Effet de l'hydrolyse sur les propriétés des polymères 34

3. Les Polymères à Mémoire de Forme PMF 36

3.1. Définition et mécanisme de mémoire de forme 36

3.2. Les Classes des PMF 39

3.3. L'Effet Mémoire de Forme EMF 40

3.3.1. Principe et mécanisme 40

3.4. Mélanges des PMF et effet mémoire de forme 42

3.4.1. Notion de mélange des PMF 42

3.4.2. Type des mélanges des PMF 43

3.5. Les Polymères à mémoire de forme Biodégradables 45

3.6. Applications des PMF 46

3.6.1. Secteur médical et biomédical 46

3.6.2. Domaine Aéronautique et Aérospatial 48

3.6.3. Textile et autres applications technologiques ... 49
3.7. Modélisation du comportement viscoélastique et du mécanisme de mémoire de forme 50
3.7.1. Notion de Viscoélasticité ... 50
3.7.2. Modèles du mécanisme de mémoire de forme ... 51
3.7.3. Courbe dans le plan Cole-Cole ... 54
3.7.4. Modèles biparaboliques ... 55
Conclusion ... 58
Chapitre II Matériaux et Méthodes ... 60
Introduction ... 61
1. Matériaux ... 61
1.1. Poly(Caprolactone) PCL ... 61
1.2. Styrène-Butadiène-Styrène SBS ... 61
1.3. Mélange (40%PCL / 60%SBS) ... 62
1.4. Mise en œuvre des Matériaux ... 63
2. Techniques d'analyse ... 65
2.1. Chromatographie par perméation de gel (GPC) ... 65
2.2. Analyse calorimétrique différentiel (DSC) ... 66
2.3. Analyse mécanique dynamique (DMA) ... 68
2.4. Rhéologie à l'état fondu ... 69
2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ... 70
2.6. Essais de traction ... 71
3. Protocoles expérimentaux ... 73
3.1 Echantillonnage par hydrolyse enzymatique ... 73
3.2. Essais de mémoire de forme ... 74
Conclusion ... 75
Chapitre III Echantillonnage et vieillissement hydrolytique du PCL et du mélange (PCL/SBS) ... 77
Introduction ... 78
1. Influence de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du PCL pur 78
1.1. Effet de l'hydrolyse sur les propriétés internes et thermiques ... 79
1.2. Effet de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques et physiques ... 81
2. Changement de la masse molaire du PCL dans le mélange via l'hydrolyse enzymatique ... 85
3. Effet de la variation de la masse molaire sur la structure du mélange ... 87
Conclusion ... 89
Chapitre IV Effet mémoire de forme du mélange (40%PCL / 60%SBS) ... 91
Introduction ... 92

1. Effet mémoire de forme du mélange (PCL / SBS) 92
1.1. Essais mémoire de forme 92
1.2. Essais mémoire de forme multi-cycles 94
2. Force motrice de l'effet mémoire de forme : Méthode de détermination de la courbe Contrainte-Déformation 97
3. Relation entre la masse molaire et l'effet mémoire de forme 100
3.1. Effet du changement de la masse molaire sur les propriétés thermiques du mélange 101
3.2. Effet du changement de la masse molaire sur les propriétés mécaniques du mélange 103
4. Effet de la masse molaire sur la propriété à mémoire de forme 106
Conclusion 110
Chapitre V Modélisation du comportement viscoélastique du mélange (PCL/SBS) 112
Introduction 113
1. Viscoélasticité et modèles rhéologiques 113
2. Modèle biparabolique utilisé 115
3. Diagramme Cole-Cole et identification des paramètres du modèle. 117
3.1. Diagramme théorique 117
3.2. Courbe expérimental 118
3.3. Diagramme Cole-Cole 120
3.4. Modélisation du comportement de SBS/PCL non-vieilli et vieilli dans la zone 2 123
Conclusion 128
Conclusion générale et Perspectives 129
Références 133

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I.1.Types de morphologies de mélanges des polymères immiscibles : a) Nodulaire,) Lamellaire, et c) Co-continue (type fibrillaire)(35). 18
Figure I.2.Evolution de la morphologie en fonction de la fraction massique des composants(31). 19
Figure I.3. Exemple d'une courbe de distribution de masse moléculaire(43). 22
Figure I.4. Enchevêtrement : nœud physique. 23
Figure I.5. Schéma du mécanisme de plastification dans le polymère(61). 27
Figure I.6. Mécanisme de gonflement suite à la pénétration du solvant dans le réseau polymère(63). 27
Figure I.7.Réaction d'hydrolyse d'un groupement ester(66). 28
Figure I.8. Mécanisme de rupture des squelettes macromoléculaires(69). 29
Figure I.9. Mode d'action d'une enzyme(59). 31
Figure I.10. Effet de lipase sur le PCL(85). 32
Figure I.11. Evolution de courbe de distribution de masse de PCL durant l'hydrolyse(100). 35
Figure I.12.changement des propriétés mécaniques du PCL/PGC après hydrolyse(101). 36
Figure I.13. Recouvrance de la forme originale d'un PMF: **(a)** sous l'effet d'un champ électrique, **(b)** sous l'effet d'un champ magnétique(105). 37
Figure I.14. Recouvrance de la forme originale du Veriflex® sous l'effet de la chaleur(106). 37
Figure I.15. Recouvrance de la forme initiale d'un PMF sous l'effet de la température(107). 38
Figure I.16. Cycle thermomécanique de mémoire de forme(108). 38
Figure I.17. Mécanisme de l'effet mémoire de forme(8). 42
Figure I.18. Suture biodégradable à mémoire de forme pour la fermeture de plaie(132). 47
Figure I.19. Micro-actionneur en polymère à mémoire de forme utilisé dans l'élimination de caillot sanguin(108). 48
Figure I.20. Processus de recouvrance de la forme permanente d'une charnière constituée d'un composite PMF(138). 49
Figure I.21. Représentation schématique du mécanisme de Diaplex(139). 50
Figure I.22.Représentation rhéologique du modèle viscoélastique de Balogun. 52
Figure I.23. Diagramme Cole-Cole d'une matrice époxy(159). 55
Figure I.24. Représentation du modèle parabolique élémentaire. 56
Figure I.25. Représentation du modèle biparabolique série(160). 57
Figure I.26.Représentation du modèle biparabolique(160). 58

Chapitre II

Figure II.1. Polymérisation du PCL(1). 61
Figure II.2. Composition d'une chaîne principale du SBS. 62
Figure II.3. Structure chimique du SBS(2) 62
Figure II.4. Evolution de taux de recouvrance et de taux de fixation en fonction de la quantité du PCL(3). 63
Figure II.5. Forme des éprouvettes fabriquées(5). 64
Figure II.6.Courbe de distribution de masse du PCL. 66
Figure II.7.Courbe DSC du PCL et du mélange (PCL/SBS). 67
Figure II.8.Courbe Tan Delta de: PCL, SBS, et mélange 69
Figure II.9.Images MEB du mélange (40%PCL / 60%SBS) : (a) et (b) 5 um ; (c) 2 um. 71

Figure II.10. Eprouvette utilisé lors d'un essai de traction. 72
Figure II.11.Courbe de traction à la rupture de : PCL, SBS, Mélange..... 73
Figure II.12. Effet de l'enzyme de type Lipase sur le PCL(11). 75

Chapitre III

Figure III.1. Courbes de traction de SBS durant l'hydrolyse. 78
Figure III.2. Courbes de flux de chaleur pour différents temps d'hydrolyse du PCL. 79
Figure III.3. Résultats de DMA durant l'hydrolyse..... 81
Figure III.4. Courbes de traction à la rupture du PCL durant l'hydrolyse..... 81
Figure III.5. Evolution de la viscosité du PCL durant l'hydrolyse..... 83
Figure III.6.log (viscosité complexe) en fonction du temps d'hydrolyse. 84
Figure III.7. Courbe de distribution de masse du PCL : **(1)** avant hydrolyse ; **(2)** après 25 jours. 86
Figure III.8. Evolution du taux de cristallinité avec la diminution de M_w. 88

Chapitre IV

Figure IV.1.Taux de recouvrance pour différents taux de déformation. 93
Figure IV.2. Courbes de traction à différents cycles. 95
Figure IV.3. Taux de recouvrance à différents cycles. 95
Figure IV.4.Échantillon attaché à un témoin lors de la recouvrance..... 98
Figure IV.5. Essai de traction du témoin seul. 99
Figure IV.6. Evolution de la déformation = f (temps) : (a) échantillon à MF ; (b) témoin. 99
Figure IV.7.Courbe de la contrainte = f (déformation) obtenue durant la recouvrance par la méthode directe. 100
Figure IV.8. Résultats des tests de DSC du mélange pour différentes valeurs de M_W du PCL. 101
Figure IV.9.Résultats des essais de DMA du mélange pour différentes valeurs de M_W du PCL..... 102
Figure IV.10. Courbes de traction du mélange pour différentes M_w du PCL. 104
Figure IV.11. Evolution de la déformation à la rupture en fonction de M_w. 105
Figure IV.12. R_r du mélange pour différentes M_w du PCL. 106
Figure IV.13. Évolution de R_r en fonction de $1/M_w$. 107

Chapitre V

Figure V.1. Représentation du modèle biparabolique. 116
Figure V.2. Diagramme COLE-COLE hypothétique du modèle biparabolique. 118
Figure V.3.Spectre de E'= f (T) du mélange (SBS/PCL) vierge..... 119
Figure V.4.Spectre de E'' = f (T) du mélange (SBS/PCL) vierge..... 119
Figure V.5.Diagramme COLE-COLE du mélange (SBS/PCL) vierge. 120
Figure V.6.Diagramme Cole-Cole du mélange (SBS/PCL) vierge, dans la zone 3. 122
Figure V.7.Diagramme Cole-Cole du mélange (SBS/PCL) vierge, dans la zone 2. 122
Figure V.8.Diagramme Cole-Cole du SBS seul. 123
Figure V.9.Diagramme Cole-Cole pour PCL seul..... 123
Figure V.10.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w1} : Les points sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle. 124
Figure V.11.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w2} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle. 125

Figure V.12.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w3} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle. 125
Figure V.13.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w4} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle. 126
Figure V.14.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w5} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle. 126

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II.1. Dimension des éprouvettes d'étude(5). 65
Tableau II.2. Mw, Mn, et Idu PCL dans le mélange..... 66
Tableau II.3. Propriétés thermiques des matériaux d'étude. 69
Tableau II.4. Propriétés mécaniques du PCL, SBS, Mélange..... 73
Tableau II.5. Evolution de M_w avec le temps d'hydrolyse..... 74

Chapitre III

Tableau III.1. Evolution des propriétés thermiques du PCL pur durant l'hydrolyse. 80
Tableau III.2. Evolution des propriétés mécaniques du PCL pur durant l'hydrolyse. 82
Tableau III.3. Evolution de M_w et de M_n avec le temps d'hydrolyse. 87

Chapitre IV

Tableau IV.1. Propriétés du mélange à mémoire de forme (40% PCL / 60% SBS). 94
Tableau IV.2. Contrainte maximale, module de Young et taux de recouvrance du mélange à différents cycles. 96
Tableau IV.3. Dépendance des propriétés du mélange (PCL/SBS) de la masse molaire moyenne du PCL..... 102
Tableau IV.4. Variation des propriétés mécaniques du mélange avec Mw de PCL. 104
Tableau IV.5. Évolution de R_r avec la diminution de M_w. 107

Chapitre V

Tableau V.1. Différents modèles pour la prédiction du comportement viscoélastique des polymères. 114
Tableau V.2.Evolution des paramètres du modèle biparabolique avec la masse molaire. 127

Introduction générale

Les Polymères à Mémoire de Forme (PMF) sont des matériaux intelligents qui peuvent être déformés en une forme temporaire et récupérer leur forme initiale (permanente) sous l'effet d'un stimulus. Dans le cas d'une stimulation thermique, ces PMF sont appelés thermosensibles. Ce comportement est appelé Effet Mémoire de Forme (EMF).

La première utilisation officielle des PMF était en 1984 avec le développement du PMF à base de poly (norbornène) par la société française CDF Chimie. Cependant, la notion de l'EMF des polymères est restée peu connu et les recherches scientifiques dans ce domaine avaient été limitées jusqu'aux années 1990. C'était la découverte du PMF à base de polyuréthane segmenté par Mitsubishi Heavy Industries qui a stimulé des intérêts significatifs pour les PMF. Ceci est probablement en raison de la polyvalence de l'uréthane qui permet un réglage structurel facile et de l'importance industrielle du polyuréthane (1).

Ces matériaux présentent un champ de recherche actif car leurs applications touchent divers secteurs tels que la conception des appareillages biomédicaux, des équipages aérospatiaux et des vêtements intelligents (1–4). Récemment, l'utilisation des PMF devient très répandue dans le domaine biomédical puisqu'ils intègrent la propriété mémoire de forme avec des autres caractéristiques telles que la biocompatibilité, l'auto-dégradation et la biodégradation (2). Parmi les PMF biodégradables, on trouve ceux synthétisés à partir du Poly (ε-Caprolactone) PCL.

L'EMF des PMF thermosensibles peut être expliqué par la présence de 2 phases de structures différentes : des segments de chaînes durs et souples. La phase dure correspond aux réticulations (Cross-links ou net-points). Ils permettent la stabilisation de la forme et la détermination de la forme permanente. La phase souple (switching segments) correspond aux chaînes flexibles ou de commutation. Elles permettent le maintien de la forme temporaire (4). De ce fait, le concept des mélanges des PMF est introduit. Deux polymères immiscibles avec des propriétés mécaniques et physiques différentes peuvent être mélangés pour former un nouveau matériau avec un EMF. Un des deux polymères représente la phase dure et l'autre représente la phase souple (5). Dans notre étude, on s'intéresse à un mélange à mémoire de forme constitué d'un thermoplastique (PCL) et d'un élastomère (Styrène-Butadiène-Styrène SBS). Un autre concept concerne la force motrice responsable de la récupération de la forme. Durant la recouvrance, le PMF est soumis à une force motrice (''Driving Force'') qui lui permet

de revenir à sa forme permanente (6). L'énergie emmagasinée dans la structure agit en tant que la force motrice qui pourrait être responsable de l'EMF du polymère. Donc la détermination de cette force motrice pourrait aider à mieux comprendre l'origine de l'EMF.

Des recherches académiques récentes sur les PMF(4,7,8), qui s'intéressaient au concept de l'effet de mémoire de forme, ont indiqué que ce phénomène concerne non seulement des changements macroscopiques mais également des changements microscopiques. Cet EMF pourrait être liée aux altérations irréversibles de la microstructure. Par conséquent, même si le PMF peut conserver son EMF, il peut perdre ses propriétés initiales telles que le module et la température de transition, selon sa microstructure. En effet, l'EMF est une propriété des PMF qui pourrait être lié à certaines autres propriétés telle que l'hétérogénéité de la morphologie du polymère, la viscoélasticité, le degré de réticulation physique et chimique, et le volume…. A l'échelle macromoléculaire, ceci dépend de la structure de la chaîne, de la masse molaire, de la rigidité et de la polarité de la chaîne. Donc, il s'avère essentiel d'étudier la relation entre les propriétés du PMF et son effet mémoire de forme. Ceci pourrait permettre de trouver l'origine de l'EMF et de comprendre son mécanisme. Parmi les différentes propriétés du polymère, le rôle de la masse molaire est très spécifique et essentiel étant donné que nombreuses autres propriétés en dépendent. *La question est donc quelle sera la relation entre la masse molaire et l'EMF ?*

Pour changer la masse molaire et les propriétés physico-chimiques d'un polymère, plusieurs méthodes pourrait être employées. Citons parmi ces méthodes, le vieillissement par hydrolyse enzymatique qui représente le mode de dégradation principale des polyesters aliphatiques comme le PCL.

De ce fait, notre étude sera portée en premier lieu aux effets du vieillissement sur les propriétés microstructurales et physico-chimiques du PCL et du mélange à mémoire de forme (PCL/SBS). Le noyau de notre étude sera de caractériser l'effet mémoire de forme du mélange (PCL/SBS), d'étudier son mécanisme et son origine et d'évaluer l'influence de la masse molaire et des propriétés physico-chimique sur cet EMF. On a pour objectif aussi dans cette thèse de modéliser le comportement viscoélastique de ce PMF. Notre travail, suivra une démarche étalée sur plusieurs axes, allant de l'observation, le vieillissement et la caractérisation expérimentale à la modélisation, à savoir :

- Etudier et caractériser expérimentalement le comportement du mélange à mémoire de forme (PCL/SBS).

- Evaluer l'effet du vieillissement par hydrolyse enzymatique sur le PCL pur et sur la masse molaire ainsi que sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du PMF.
- Evaluer l'EMF du mélange et déterminer la force motrice responsable de la recouvrance.
- Evaluer l'influence du changement de la masse molaire et des propriétés du PMF sur son EMF.
- Modéliser le comportement viscoélastique du mélange à MF.

L'analyse des travaux bibliographiques précédents fait l'objet du premier chapitre intitulé « Etude Bibliographique ». En premier lieu, nous passerons en revue les propriétés des polymères, en particulier la notion de masse molaire ainsi que les mélanges des polymères et leurs morphologies. En deuxième lieu, nous présenterons certains aspects du mécanisme du vieillissement par hydrolyse enzymatique et de son effet sur les propriétés des polymères. En troisième lieu, nous détaillerons le comportement des PMF, leurs secteurs d'applications ainsi que la notion et le mécanisme de l'EMF. Nous présenterons également certains modèles rhéologiques utilisés pour prédire le comportement viscoélastique des polymères.

Le deuxième chapitre présentera les différents matériaux utilisés et leurs méthodes de mise en œuvre. Ce chapitre synthétisera aussi les procédures et les protocoles expérimentaux employés durant cette étude. Une caractérisation expérimentale des matériaux de référence sera également présentée. Les principaux résultats expérimentaux seront détaillés dans le troisième et le quatrième chapitre.

Dans le troisième chapitre, l'effet de l'hydrolyse enzymatique sur le PCL pur sera évalué dans la première partie. Dans la deuxième partie, le changement de la masse molaire du PCL dans le mélange sera étudié. Ainsi, des mélanges (PCL/SBS) avec différentes masses molaires du PCL seront obtenus. La dernière partie du chapitre présentera l'effet du changement de la masse molaire du PCL sur la structure de ce mélange.

Le quatrième chapitre est dédié à évaluer en premier lieu l'EMF du mélange (SBS/PCL) via des essais de mémoire de forme mono et multi-cycles. Ensuite, la force motrice responsable de la recouvrance sera déterminée en utilisant une méthode originale. Puis, l'effet de l'altération de la masse molaire sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du mélange sera étudié. Ainsi, l'influence de la masse molaire et donc des propriétés du mélange sur son EMF sera évaluée dans la dernière partie de ce chapitre.

La prédiction du comportement viscoélastique du mélange en utilisant un modèle biparabolique sera détaillée dans le cinquième chapitre.

Nous terminerons par une conclusion sous forme d'une synthèse générale. Des perspectives seront également proposées.

Les résultats de cette thèse ont fait l'objet de trois publications dans trois revues internationales et trois communications dans des congrès internationaux avec comité de lecture :

- Abir Ben Abdallah, Fehmi Gamaoun, Achraf Kallel, Abbas Tcharkhtchi. *Molecular weight influence on shape memory effect of shape memory polymer blend (poly (Caprolactone)/styrene-butadiene-styrene)*. Journal of Applied Polymer Science (2020); e49761.
- Abir Ben Abdallah, Achraf Kallel, Fehmi Gamaoun, Abbas Tcharkhtchi. *Enzymatic Hydrolysis of Poly (Caprolactone) and its Blend with Styrene–Butadiene–Styrene (40% PCL / 60% SBS).* Journal of Polymers and the Environment (2019) 27:2341–2351.
- Achraf KALLEL; Abir Ben Abdallah; Fehmi Gamaoun; Sedigheh Farzaneh; Hachmi BenDaly; Joseph Fitoussi; Abbas Tcharkhtchi. *Driving Force for Shape Memory Effect of Polymers*. Journal of Polymer Research (soumis).

- Abir Ben Abdallah, Achraf Kallel, Fehmi Gamaoun, Abbas Tcharkhtchi. *Enzymatic hydrolysis influence on the shape memory effect of the shape memory polymer blend (60%SBS / 40%PCL)*. European Polymer Congress, EPF 2019.
- Abir Ben Abdallah, Achraf Kallel, Fehmi Gamaoun, Abbas Tcharkhtchi. *Experimental Characterization of a Shape Memory Polymer Blend*. The International Congress of Mechanics, Mechatronics and Materials IC3M'2019.
- Abir Ben Abdallah, Achraf Kallel, Fehmi Gamaoun, Abbas Tcharkhtchi. *Shape Memory Property and Driving Force of the shape Memory Blend (40%PCL / 60%SBS).* 7th International Congress Design and Modelling of Mechanical Systems CMSM'2017.

Chapitre I
Etudes Bibliographiques

Introduction

Dans cette étude bibliographique une synthèse sur les polymères, en particulier les mélanges de polymères et leurs morphologies ainsi que la notion de masse molaire, sera présentée. Ensuite certains aspects généraux du vieillissement hydrolytique des polymères seront abordés. Nous mettrons l'accent essentiellement sur le mécanisme d'hydrolyse enzymatique, les paramètres influents ce type de vieillissement et son effet sur les propriétés des polymères. Une grande partie de cette étude sera consacrée aux polymères à mémoire de forme (PMF) qui représentent le noyau de notre étude. Le mécanisme du cycle mémoire de forme, l'effet mémoire, l'origine de cet effet et la notion des mélanges des PMF seront illustrés. Nous rapporterons également les applications de ces PMF. Finalement, certains modèles développés dans la littérature pour prédire le comportement viscoélastique des polymères et le mécanisme de mémoire de forme seront présentés.

1. Les polymères

1.1. Définition, classes et propriétés des polymères

Les polymères sont composés de macromolécules, c'est-à-dire des longues chaînes de molécules constituées par la répétition de nombreuses unités réactives, appelées monomères, reliées bout à bout (sans ou avec ramifications)(9). Cette entité forme une structure macromoléculaire organique ou inorganique composée de longues chaînes d'atomes. Les polymères sont identifiés par plusieurs caractéristiques : la masse molaire, le taux de cristallinité, la densité, l'arrangement entre les segments de chaînes, la température de fusion T_f et la température de transition vitreuse T_g qui au-delà de laquelle la mobilité moléculaire est élevée. Généralement, ces caractéristiques varient selon la composition chimique, le type de monomère et l'architecture moléculaire du polymère. Toutes ces propriétés conférèrent pour donner au polymère un comportement et des propriétés mécaniques et physico-chimiques spécifiques(10). Les polymères ont un comportement soit parfaitement élastique soit parfaitement visqueux. Cependant, à des températures intermédiaires, les polymères possèdent un comportement viscoélastique.

De point de vue de leur comportement mécanique et de leur mise en œuvre, les polymères peuvent être classés en trois familles principales : les thermodurcissables, les thermoplastiques, et les élastomères.

Dans notre étude, on utilisera un thermoplastique (le poly (ε -Caprolactone) PCL) et un élastomère (le Styrène-Butadiène-Styrène SBS).

Le PCL représente l'un des polyesters aliphatiques non toxique et biodégradable. C'est un thermoplastique semi-cristallin avec un taux de cristallinité entre 50% et 60%. C'est un polymère linéaire obtenu par la polymérisation d'ouverture de cycle du monomère ε-Caprolactone en présence d'alcool. Différents catalyseurs peuvent être utilisés pour cette polymérisation. On peut citer les catalyseurs à base d'étain ou à base des complexes organométalliques comme le Zinc(11). Les masses molaires de ces polymères varient entre 20000 et 100000 g/mol, en général. Sa température de fusion est comprise entre 58 et 65°C. Sa température de transition vitreuse est comprise entre -30 et -60°C(12). VanderHart(13), Biresaw(14) et d'autres études ont montré que le PCL peut être mélangé et il est compatible avec beaucoup d'autres polymères tels que le poly(Lactide) PLA, le poly (acétate de vinyle) PVA, le poly (chlorure de vinyle) PVC, le polyéthylène chloré, le polycarbonate et le poly (Styrène-Co-acrylonitrile)(15)... Le PCL représente l'un des matériaux principaux dans notre étude.

Le SBS est un copolymère amorphe. Ce polymère se compose de séquences rigides (polystyrène) et de séquences souples (polybutadiène). Il se comportement comme un caoutchouc à haute température avec un allongement à la rupture très important. Il est caractérisé par une faible température de transition vitreuse d'environ $-80°C$. Son mode de dégradation principal est la thermo-oxydation(16). Le SBS représente l'un des matériaux principaux dans notre étude.

1.2. Les polymères et/ou les polyesters biodégradables

Dans la norme NF EN 13432, on définit la biodégradabilité par la capacité intrinsèque du polymère à se dégrader par attaque microbienne ou enzymatique, afin d'altérer progressivement sa structure et se convertir finalement en H_2O, CO_2 et/ou CH_4 et une nouvelle biomasse(17). La biodégradation résulte le plus souvent une réaction d'hydrolyse chimique ou enzymatique qui se manifeste par la coupure des liaisons due à la diffusion d'eau. Ces liaisons peuvent être des ponts ester, anhydride, uréthane, amide ou ortho-ester(18). Dans l'industrie ainsi que dans la recherche, il y a un intérêt croissant pour les polymères biodégradables en raison de leurs utilisations attrayantes qui peuvent toucher les applications environnementales, biomédicales et agricoles.

Dans notre étude on s'intéresse à la biodégradation d'un polyester aliphatique qui est le PCL. Les polyesters aliphatiques se dégradent généralement par hydrolyse chimique ou enzymatique. Les polyesters biodégradables sont produits par des micro-organismes ou issus de la pétrochimie (comme le PCL) ou de monomères bio-dérivés(19). Ces polymères ont trouvé leur utilité dans l'industrie médicale en étant approuvés pour la première fois comme des sutures biodégradables dans les années 1960(20). Après cela, de nombreux polyesters à base d'acides lactiques comme le poly (Lactide) ainsi que la poly (Caprolactone) et la poly (dioxanone) ont été utilisés dans des dispositifs médicaux(21). La perspective de la dégradation hydrolytique des polymères par réaction enzymatique dans le corps humain est très intéressante pour des fins biomédicales. Dans notre étude, la dégradation par hydrolyse enzymatique du PCL et de son mélange avec le SBS sera évaluée. Les différents aspects associés à la dégradation par hydrolyse chimique et enzymatique ainsi qu'à la notion de biodégradation des polymères en général et du PCL en particulier seront détaillés et présentés dans la section 2 de ce chapitre.

1.3. Mélange des polymères

Le mélange c'est l'action de combiner des ingrédients en une seule masse de sorte que les parties constituantes deviennent imperceptibles. En transformation plastique cela représente la technique d'homogénéisation(22). Les mélanges de polymères sont des mélanges physiques d'au moins deux polymères avec ou sans aucune liaison chimique entre eux. Ce mélange a des propriétés uniques supérieures à celles d'un seul polymère et un coût inférieur. Cela permet de fabriquer des matériaux avec des propriétés personnalisées ce qui représente un atout majeur notamment dans l'industrie du plastique. La technologie de mélange offre également des opportunités intéressantes pour la réutilisation et le recyclage des déchets de polymères(23). Mélanger deux polymères peut donner soit une structure miscible soit une structure immiscible. La miscibilité de deux polymères est influencée par plusieurs facteurs comme la polarité, la masse molaire et le taux de cristallinité… La miscibilité détermine la structure du mélange et donc ces propriétés(24).

1.3.1. Miscibilité/Immiscibilité

Dans le contexte de ce travail, il est essentiel de bien définir le concept de miscibilité ou la non miscibilité des polymères. En effet, quand on effectue la mise en œuvre d'un alliage de polymères, on obtient principalement deux catégories de mélange(25).

Les Mélanges miscibles

Ce sont des mélanges homogènes. A l'échelle microstructurale, ils se présentent comme étant des systèmes monophasés, c'est-à-dire ils sont composés d'une seule phase. Ils se comportent comme un homopolymère dont les propriétés sont proportionnelles au rapport des constituants du mélange. Dans ce cas, une seule température de transition vitreuse est observée. On cite comme exemple des mélanges miscibles, le Poly (chlorure de vinyle) PVC mixé avec le poly (méthacrylate de méthyle).

Les Mélanges immiscibles

Ce sont des mélanges hétérogènes. Au niveau microstructural, si le mélange est constitué de deux polymères, deux phases distinctes sont obtenues. Dans ce cas, deux températures de transition vitreuses différentes sont observées. Les caractéristiques finales dépendent de la morphologie du mélange et leur contrôle est délicat. On cite le mélange de l'acide poly (Lactide) PLA avec le poly-butylène succinate PBS.

La majorité des polymères ayant une nature chimique différente sont immiscibles. La notion de miscibilité d'un mélange de polymères a été décrite par la théorie de Flory-Huggins(26). Elle est reliée à la variation d'énergie (enthalpie) libre du mélangeΔG_m(27) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \textbf{(1)}$$

Avec ΔH_m l'enthalpie du mélange, ΔS_m l'entropie du mélange et T la température absolue.

La condition nécessaire pour que le mélange soit miscible est : $\Delta G_m < 0$. Cette condition est non suffisante. La grandeur entropique, qui traduit le nombre de compositions accessibles, est généralement faible pour les mélanges macromoléculaires. La grandeur enthalpique quant à elle, correspond aux interactions moléculaires qui sont souvent répulsives pour deux monomères de nature différente. C'est pour cette raison que la majorité des polymères sont immiscibles(28).

1.3.2. Morphologie des mélanges Immiscibles

Dans le cas d'un mélange de polymères immiscibles, il est important d'étudier sa morphologie générée lors de sa mise en œuvre. Cette morphologie peut avoir une influence sur les propriétés finales de ce mélange. Elle peut agir sur ses caractéristiques mécaniques (module,

allongement à la rupture)(29), ou sur la température de transition vitreuse d'un des composants du mélange(30).

1.3.2.1. Différents types de morphologie

Le mélange de deux polymères non miscibles peut donner différentes morphologies. La Figure I.1 décrit les différentes morphologies possibles. Elles dépondent de la distribution spatiale des composants, de la forme, de la taille, de la composition des phases et de la nature des interfaces. La caractérisation de la morphologie permet de déterminer les caractéristiques macroscopiques de la structure. La morphologie de type nodulaire (sphérique) est la plus fréquente. Elle peut assurer une meilleure tenue à l'impact et une bonne résistance aux chocs(31). A titre d'exemple, dans le cas d'un mélange polyamide/caoutchouc, le changement de la morphologie et surtout la variation de la taille des nodules du caoutchouc modifie fortement les propriétés mécaniques du mélange. On trouve aussi une morphologie lamellaire qui peut augmenter l'effet barrière(32). Alors que la morphologie fibrillaire peut améliorer les propriétés élastiques(33). La morphologie co-continue, qui est associée à l'interpénétration de deux polymères immiscibles, peut assurer une combinaison des propriétés de chacun des polymères(34).

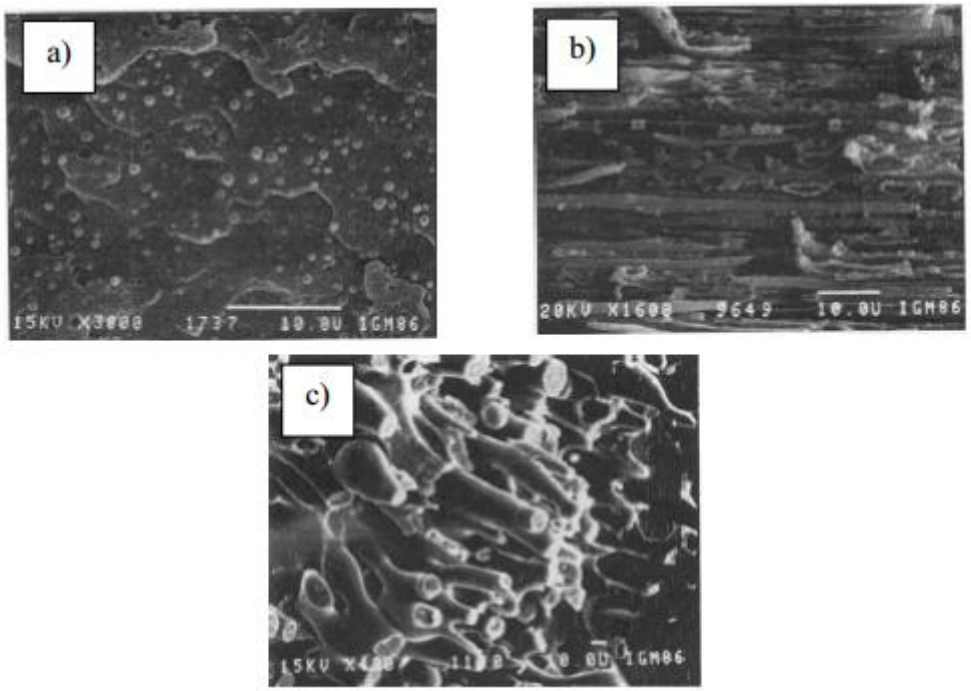


Figure I.1.Types de morphologies de mélanges des polymères immiscibles : a) Nodulaire, b) Lamellaire, et c) Co-continue (type fibrillaire)(35).

1.3.2.2. Paramètres influents sur la morphologie

Plusieurs paramètres peuvent influencer la morphologie du mélange des polymères(36):

- Les propriétés intrinsèques des polymères : composition du mélange (pourcentage massique), le rapport des viscosités, la tension interfaciale entre les deux constituants, ...
- Les conditions de la mise en œuvre : l'intensité du mélange (cisaillement), le rapport d'élasticité (qui dépend du temps du passage dans l'extrudeuse). Pour un même système de deux phases, en fonction des conditions de mise en œuvre, la morphologie peut évoluer énormément et peut se présenter sous forme co-continue ou nodulaire.

Effet de la composition

Les morphologies peuvent évoluer selon un axe en fonction de la composition des deux polymères. Dans les deux extrémités, un composant se trouve en taux minoritaire. Une morphologie dite dispersée (souvent nodulaire) est obtenue. Des particules ayant des formes et des tailles différentes sont dispersées dans une phase continue (la matrice). Dans les domaines intermédiaires, on trouve des morphologies co-continues. Au maximum de co-continuité, la distinction entre la matrice et la phase dispersée disparaît. La Figure I.2 représente l'évolution de la morphologie en fonction de pourcentage des constituants.



Figure I.2.Evolution de la morphologie en fonction de la fraction massique des composants(31).

Effet de la viscosité et de l'élasticité

De nombreuses études s'intéressent à évaluer la relation morphologie/rhéologie dans les mélanges. Paul et Barlow(37) ont élaboré des équations qui montrent qu'un rapport de viscosité entre les deux phases du mélange égal à 1 assure la coalescence et favorise alors la co-continuité. Le modèle de Zyrek et Miles(38), qui ne dépend que du rapport des viscosités des phases, a montré que la phase la plus fluide a tendance à recouvrir la deuxième phase et à former

donc la matrice. L'effet du rapport d'élasticité sur la morphologie des mélanges est moins prévisible. Des travaux(39) ont rapporté que si l'élasticité de la matrice est inférieure à celle de la phase dispersée, il est difficile d'avoir une structure nodulaire stable. Une structure fibrillaire ou lamellaire est donc obtenue. Bourry et al(40) ont confirmé ce résultat et ont montré que la phase ayant une élasticité plus grande a tendance à encapsuler la phase ayant la plus petite élasticité pour devenir la phase continue.

Influence de la mise en œuvre (cisaillement)

La structure finale d'un mélange bi-phasique dépend aussi du procédé de sa mise en œuvre. Les contraintes subies par le matériau dans une extrudeuse ou dans un malaxeur sont très différentes. Plusieurs recherches essayent de déterminer quand le mélange durant sa mise en œuvre obtient sa morphologie finale. Bourry et Favis(41) constatent que la structure, notamment la taille des nodules, est définitive dans la partie de fusion des granulés. En revanche, Lee et Han(42) remarquent que la morphologie co-continue découle du gradient de température et des paramètres de cisaillement. Elle prend sa structure définitive dans les dernières zones de l'extrudeuse. De plus, les contraintes de cisaillement pourraient influencer la taille de la phase dispersée. L'élévation de la vitesse de cisaillement provoque une diminution de coalescence ainsi qu'un contact plus limité entre les nodules et donc des inclusions plus faibles.

Effet de l'énergie interfaciale

L'altération de la tension interfaciale des mélanges immiscibles conduit à une variation de structure. Pour un mélange co-continu, les phases présentent une structure interpénétrée. La tension interfaciale a alors un rôle stabilisant qui est un effet opposé à la viscosité. Si la tension interfaciale augmente, les dimensions de la phase dispersée augmentent et un phénomène de coalescence peut avoir lieu. Le modèle de Willemse(43) montre que la viscosité de la matrice et la valeur de la tension interfaciale sont deux paramètres ayant des effets opposants. La co-continuité de phases dans un mélange peut apparaître dans l'un des deux cas suivants :

- Une tension interfaciale plus élevée et une viscosité de matrice plus petite.
- Une tension interfaciale plus faible et une viscosité de matrice plus élevée.

1.3.3. Compatibilité des mélanges

Les mélanges compatibles sont aussi non miscibles mais ils montrent, à l'échelle macroscopique, des propriétés physiques uniformes grâce aux fortes interactions et à la bonne adhésion entre les polymères du mélange. Ces mélanges sont parfois incompatibles à cause de l'absence d'interactions appropriées entre les chaînes. Ceci peut engendrer des problèmes de mise en œuvre, particulièrement des difficultés d'interface associées au manque de cohésion. Le procédé de compatibilisation sera employé pour améliorer les propriétés de concordance entre les deux phases du mélange en agissant sur sa morphologie(44). D'autre part, afin de réduire la tension interfaciale entre les phases, il est indispensable d'améliorer l'adhésion et d'homogénéiser leurs tailles. L'adhérence interfaciale a une forte influence sur les caractéristiques mécaniques finales du mélange. Un compatibilisant efficace peut être ajouté comme étant un troisième élément pour contrôler la stabilité de la morphologie en améliorant l'interaction entre les deux phases du mélange. L'utilisation des compatibilisant est une technique sensible. Bien qu'elle ait été employée dans plusieurs études, aucun protocole standard décrivant sa mise en œuvre n'a été présenté. Cela peut être dû à la présence de plusieurs paramètres comme la structure du compatibilisant, sa nature chimique, sa masse molaire et les propriétés du mélange... La compatibilisation vise à :

- Diminuer l'énergie interfaciale,
- Stabiliser la morphologie pour éviter son évolution pendant la transformation du mélange,
- Augmenter l'adhérence interfaciale entre les phases.

Les procédés de compatibilisation sont(22) :

- Création d'un copolymère par une réaction chimique à l'interface entre les deux constituants du mélange,
- Addition d'un copolymère formé au préalable qui peut interagir avec les deux composants de départ.

1.4. Relation entre la masse molaire et les propriétés des polymères

1.4.1. Notions de masses moléculaires et des masses molaires moyennes

La masse moléculaire et la distribution de masse molaire sont des propriétés propres aux polymères. Plusieurs caractéristiques mécaniques, rhéologiques et physiques dépendent de ces quantités(45). A titre d'exemple, les propriétés suivantes augmentent avec la masse molaire :

- le degré d’enchevêtrement
- la résistance mécanique: la résistance à la traction, l’allongement à la rupture (enchevêtrements)
- la résistance à la fatigue, la viscosité à l'état fondu (désenchevêtrement par reptation).

La longueur de chaînes moléculaires a un effet prépondérant sur les caractéristiques finales et de mise en œuvre des polymères. Généralement, une structure de longues chaînes est associée à une addition des forces intermoléculaires, des mouvements moléculaires lents et un enchevêtrement des chaînes (degré d’enchevêtrement plus élevé)(46). D’autre part, la masse molaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est composé de molécules de différentes tailles qui sont caractérisées chacune par une distribution de masses molaires. Les polymères sont réellement plus ou moins polydispersés. Les échantillons de polymères synthétiques contiennent toujours des chaînes de polymères de différentes longueurs. Ceci conduit à une utilisation de la courbe de distribution de masse moléculaire, la masse molaire moyenne en masse (poids) M_w et la masse molaire moyenne en nombre M_n(47). Une distribution de poids moléculaire peut être définie par une série de ces valeurs moyennes (Figure I.3)

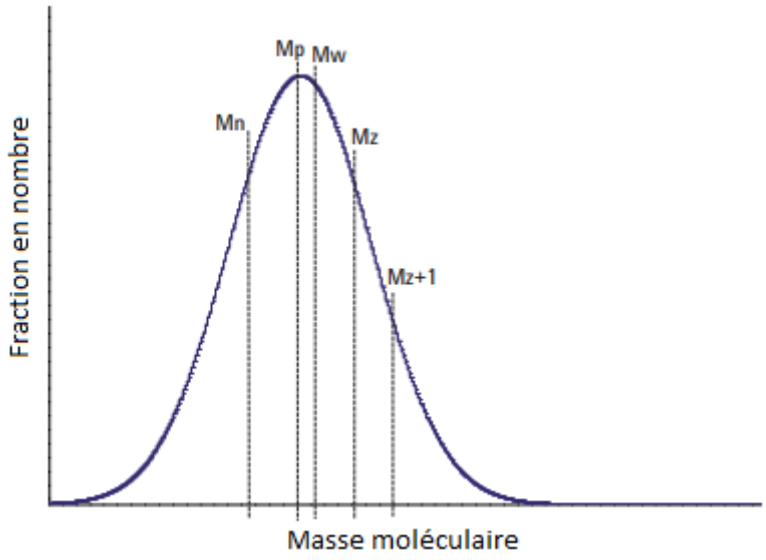


Figure I.3. Exemple d'une courbe de distribution de masse moléculaire(43).

Le poids moléculaire des polymères ne se produit pas comme une valeur discrète mais comme une distribution. Cela signifie que pour évaluer avec précision la distribution du poids moléculaire d'un polymère, nous devons compter le nombre de particules à chaque masse dans la distribution. Puis, à partir de ces valeurs, on calcule une moyenne qui décrit l'échantillon entier. On détermine donc la masse molaire moyenne en masse M_w, la masse molaire moyenne

en nombre M_n et la masse molaire moyenne en z M_z(appelée aussi haute masse molaire moyenne). Les masses molaires moyennes des polymères nous donnent une indication directe sur la longueur des chaînes individuelles.

La valeur de $M_n$influe sur les propriétés thermodynamiques et colligatives de la molécule. $M_w$est sensible aux grandes molécules. Elle influence les propriétés de volume et la ténacité du polymère. La valeur de M_w est toujours supérieure à la valeur de M_n sauf si le polymère est complètement monodispersé. M_w est la moyenne de poids moléculaire la plus souvent citée et étudiée puisqu'elle affecte de nombreuses propriétés physiques. $M_z$est sensible à des molécules plus grandes. Elle influe sur la viscoélasticité et le comportement à l'état fondu des polymères. Le rapport de M_w à M_n est utilisé pour calculer l'indice de polydispersité (I) d'un polymère. Cet indice fournit une indication de la plage de masse molaire du matériau. Il caractérise la forme et la largeur de la courbe de distribution de masse. Plus la distribution de poids moléculaire est large plus I est grand.

1.4.2. Notion d'enchevêtrement

L'enchevêtrement est un phénomène physique que ne se produit pas directement. Pour des molécules ayant une masse assez élevée, le mouvement d'un segment de chaîne entraine celui des segments de chaînes voisines. Les chaînes sont dites enchevêtrées. Donc le mouvement d'une chaîne est contraint par la présence des chaînes voisines. Ces contraintes topologiques sont appelées enchevêtrements. Les enchevêtrements paraissent comme des nœuds physiques(Figure I.4) qui forment un réseau temporaire(48).

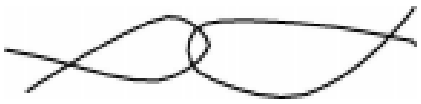


Figure I.4. Enchevêtrement : nœud physique.

Pour caractériser les enchevêtrements, les premiers modèles utilisés étaient des modèles topologiques. La viscosité évolue avec la masse selon une loi de puissance d'exposant 3,4 à partir de la masse molaire critique M_c. A l'état vitreux, le matériau est fragile au-dessous de M_c. Selon ces modèles topologiques(49), la valeur de M_c est égale à deux fois la masse entre enchevêtrements M_e.

$$M_c = 2 * M_e \ (2)$$

Doi-Edwards(50) a introduit un deuxième modèle d'enchevêtrement basé sur le concept de reptation présenté par Gennes(49) et par Colby et al(51). Ce modèle de reptation considère que chaque chaîne est libre de se déplacer dans un tube constitué par les chaînes voisines. Un glissement global des segments de chaînes les uns par rapport aux autres ne peut pas y avoir lieu. Tous ces modèles indiquent que M_e est plus grande lorsque la chaîne est plus rigide.

La masse entre enchevêtrements M_e est le paramètre fondamental qui permet de caractériser le réseau du polymère à l'état fondu. Pour mesurer M_e, il est nécessaire de déterminer le module au plateau caoutchoutique. Le module de plateau pour les polymères amorphes est plus facile à observer que pour les polymères semi-cristallins. La réduction de température engendre la cristallisation. Ceci implique un changement de comportement du polymère. L'équivalence temps-température ne peut s'appliquer que dans un domaine plus réduit. Plusieurs méthodes ont été proposées afin de mesurer le module au plateau caoutchoutique. La relation de Ferry(52) conduit à l'obtention d'une valeur du module au plateau:

$$\boldsymbol{G_N^0 = \frac{2}{\pi} * \int_{-\infty}^{+\infty} G^{"}(\omega) d ln \omega} \qquad (3)$$

Avec $G^{"}$, ω sont respectivement le module de perte et la fréquence angulaire.

Cette relation est valable pour des matériaux iso-moléculaires. Elle pourrait être appliquée aux polymères qui ont une distribution de masses molaires étroite.

Dans la plupart des modèles, le module $\mathbf{G_N^0}$ et le temps de rééquilibre des segments entre enchevêtrements $\boldsymbol{\tau_e}$ présentent les deux paramètres les plus importants. Une relation permet de relier M_e et le module au plateau $\mathbf{G_N^0}$(53):

$$\boldsymbol{G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e}} \qquad (4)$$

Avec ρ, R et T sont respectivement la masse volumique, la constante des gaz parfaits et la température absolue. La valeur expérimentale du module au plateau obtenu par des essais mécaniques permet de mesurer M_e.

D'autres méthodes ont été rapportées dans la littérature pour la détermination du module au plateau $\mathbf{G_N^0}$. Liu et al(54) ont modifié la relation de Ferry pour obtenir l'équation suivante :

$$\boldsymbol{G_N^0 = \frac{4}{\pi} * \int_{-\infty}^{\omega_{max}} G^{"}(\omega) d ln \omega} \qquad (5)$$

Pour certains matériaux(54) cette équation a évolué pour prendre la forme suivante:

$$\boldsymbol{G_{Nexp}^0 = 4.83\ G_{max}^{"}} \qquad (6)$$

Appliquer les relations présentées précédemment pour les polymères semi-cristallins demeure sensible. Wu(55) a proposé une relation qui relie le module au plateau et le croisement (G_x) de G′ (module de conservation) et G″ (module de perte), en tenant compte de l'indice de polydispersité M_w/M_n :

$$\log(\frac{G_N^0}{G_x}) = 0.38 + \frac{2.63 * \log\frac{M_w}{M_n}}{1 + 2.45 * \log\frac{M_w}{M_n}} \qquad (7)$$

1.4.3. Masse molaire et viscosité

A une température constante, la viscosité à l'état fondu pour un polymère augmente avec la masse molaire moyenne en masse M_w. L'équation de Mark-Houwink(56) donne la relation entre la viscosité intrinsèque d'un polymère avec sa masse molaire moyenne viscosimétrique :

$$\eta = K * {M_v}^{\alpha} \qquad (8)$$

Avec :

η : viscosité intrinsèque.

K et α des paramètres liés respectivement à la taille et à la conformation de la molécule.

M_v : Masse molaire moyenne viscosimétrique.

Schindler et al(57) ont déterminé les paramètres K et α pour le PLA :

$$\eta = 3.64 * 10^{-4} * {M_v}^{0.75} \qquad (9)$$

Koleske et Lundberg(56) ont déterminé les paramètres K et α pour le PCL :

$$\eta = 9.94 * 10^{-5} * {M_v}^{0.82} \qquad (10)$$

Pour le PCL et le PLA, la viscosité est proportionnelle à la masse molaire moyenne.

2. Vieillissement par hydrolyse enzymatique des polymères

2.1. Principe et mécanisme

La diffusion d'eau dans les polymères est à l'origine de leur vieillissement conduisant à un changement de leurs propriétés. Cette altération fait intervenir plusieurs phénomènes chimiques (structure chimique des macromolécules) ou physiques (fraction volumique, taux de cristallinité, contraintes internes…)(58). La dégradation des polymères est classée en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le cas du vieillissement physique, la structure chimique des macromolécules ne varie pas contrairement au vieillissement chimique car seules les compositions du matériau et/ou la configuration spatiale sont affectées(59).

2.2. Vieillissement physique

Le vieillissement physique est lié à une modification des propriétés du matériau sans qu'il y ait un changement de sa structure chimique. Ce vieillissement peut engendrer(59) :

- des variations de la configuration des macromolécules (cristallisation, relaxations d'enthalpie, de volume, de contrainte…)
- des changements de surface (fissuration en milieu tensioactif)
- l'activation des phénomènes de transport (migration d'adjuvants, pénétration de liquides)**.**

Ces mécanismes affectent la résistance mécanique du matériau. Le vieillissement physique est un processus lié à l'instabilité des polymères au-dessous de leur température de transition vitreuse (T_g). Au cours du refroidissement, le polymère se fige avec un excès d'enthalpie et de volume libre au passage de la zone de transition vitreuse. Le vieillissement physique, qui est réversible, découle d'une restructuration des molécules dans le matériau qui tendent à se rapprocher au maximum de l'état de stabilité. Ceci se traduit par un gonflement du matériau ou un gain de ductilité(60).

Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau. Elles se fixent préalablement sur les groupes hydrophiles du matériau. Ceci induit à la formation des liaisons secondaires de type Van der Waals ou des liaisons hydrogène entre les groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines. Ces groupes polaires du matériau vont se lier à une molécule d'eau. La Figure I.5 décrit le mécanisme de plastification dans le polymère.

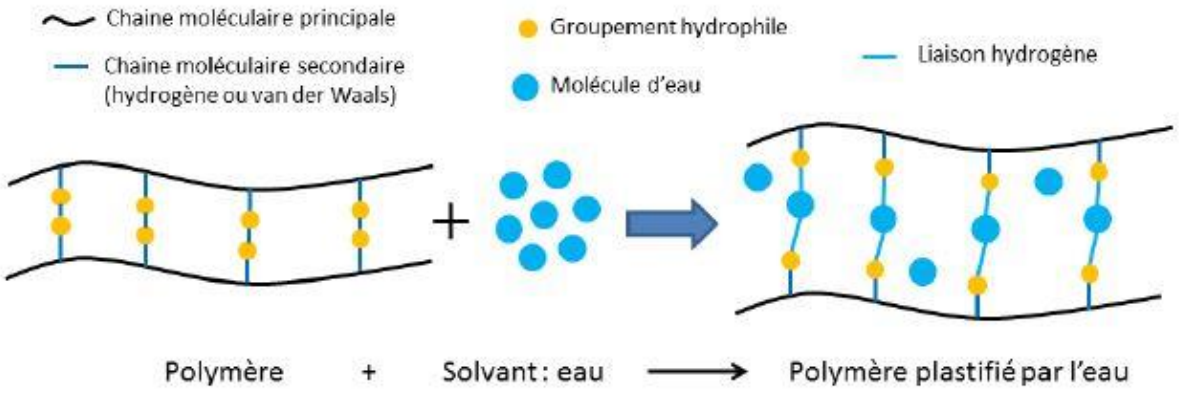


Figure I.5. Schéma du mécanisme de plastification dans le polymère*(61)*.

Ce phénomène provoque une augmentation de la mobilité des segments des chaînes. C'est le cas de plastification. Cette mobilité va influencer les propriétés physico-chimiques et mécaniques du polymère (généralement les modules de Young et de cisaillement). Ceci se manifeste par un comportement ductile de la structure et une diminution au niveau de la température de transition vitreuse.

La plastification s'accompagne aussi du gonflement. Ce dernier est dû à la diffusion d'eau à l'intérieur du polymère engendrant le plus souvent un développement des contraintes internes ou une croissance dimensionnelle. La Figure I.6 décrit la pénétration d'eau dans un polymère. Adamson et al. (62) ont rapporté deux types de gonflement : un gonflement faible, lorsque l'eau est principalement absorbée par les pores, et un gonflement de plus en plus fort lorsque l'eau se diffuse progressivement dans la structure moléculaire.

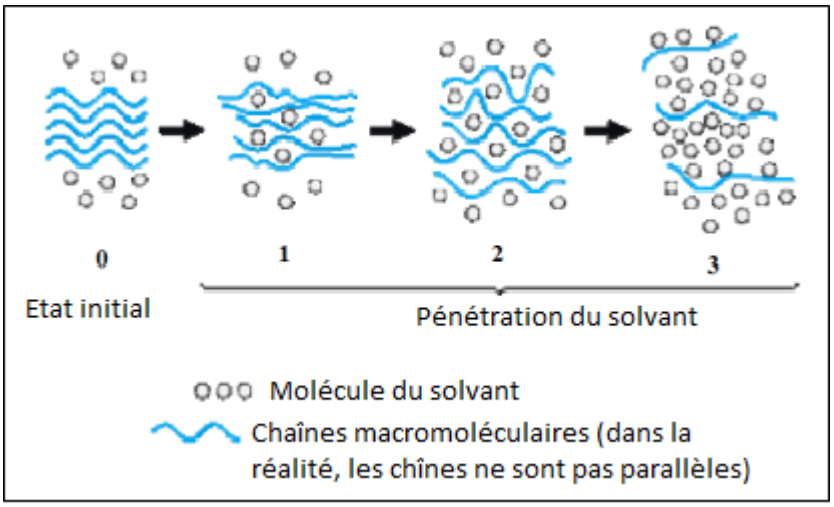


Figure I.6. Mécanisme de gonflement suite à la pénétration du solvant dans le réseau polymère(63).

2.3. Vieillissement chimique

Le vieillissement chimique qui consiste à une oxydation ou une hydrolyse présente le principal mécanisme de dégradation des polymères. Dans notre étude, on s'intéresse à l'hydrolyse qui peut être d'origine chimique ou enzymatique à travers les exo-enzymes libérées par les micro-organismes du milieu.

L'hydrolyse est le mécanisme de dégradation principale des polyesters aliphatiques comme le PLA et le PCL puisque ces polymères possèdent des liaisons esters qui sont facilement clivables(64). L'hydrolyse de ces polyesters commence par une phase d'absorption d'eau suivie d'un fractionnement hydrolytique des liaisons ester. Ceci conduit à la fragmentation moléculaire et à la scission des chaînes avec la formation de deux chaînes macromoléculaires plus courtes. La première se termine par un groupement hydroxyle et la deuxième se termine par une fonction carboxyle(65). Les groupements ester s'hydrolysent pour former l'alcool et l'acide précurseurs. La réaction d'hydrolyse pour l'ester est représentée dans la Figure I.7.

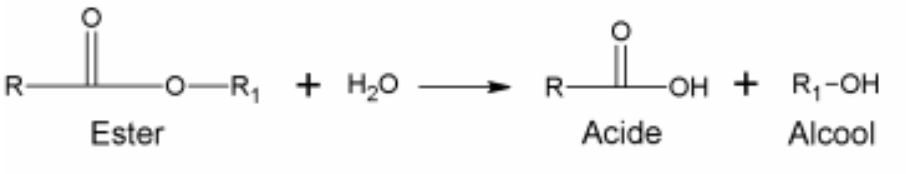


Figure I.7.Réaction d'hydrolyse d'un groupement ester(66).

La dégradation par hydrolyse est liée à des changements dans la structure du polymère tel que l'évolution des petites molécules issues du vieillissement et la rupture des chaînes(67). Pendant la diffusion d'eau, les molécules forment des liaisons avec les groupements hydrophiles du matériau ayant une polarité importante. Ceci induit une rupture de chaines entre les nœuds de réticulation et donc une formation de fragments de chaînes macromoléculaire. Ces chaînes sont libres dans le réseau et peuvent se diffuser vers l'extérieur(68). Le processus de rupture statistique des chaînes macromoléculaires est décrit dans la Figure I.8. C'est le cas de lessivage. Il se crée ainsi un volume libre et de nouveaux sites vides qui favorisent une absorption supplémentaire d'eau.

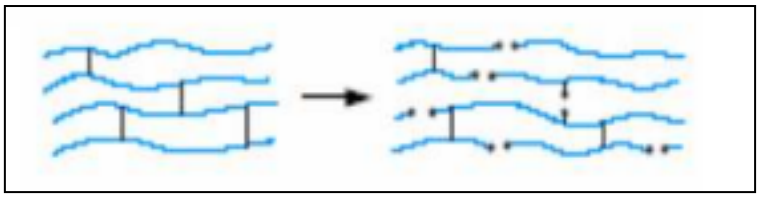


Figure I.8. Mécanisme de rupture des squelettes macromoléculaires(69).

Les deux principaux mécanismes de l'érosion chimique des polymères sont l'érosion de surface (hétérogène) et l'érosion de volume avec un taux constant dans la matrice du polymère (homogène). Pour la plupart des polymères, ces deux mécanismes se produisent simultanément(70).

Benedict et al(71) montrent que les régions amorphes se dégradent avant les régions cristallines. En effet, Li et al(72) ont indiqué que l'étape initiale d'hydrolyse est localisée dans les régions amorphes, ce qui donne aux chaînes restantes plus de mobilité et d'espace. Ceci induit à un réarrangement des chaînes et une augmentation du taux de cristallinité. Avec le temps, la phase cristalline peut être dégradée diminuant ainsi la cristallinité(73).

Concernant la cinétique de coupure des chaînes, Gillen et al(74) ont mis en évidence une approche mécanique afin d'évaluer la cinétique de rupture des chaines. Il précise que chaque hydrolyse provoque une coupure de chaines selon la réaction qui suit :

$$Ester + Eau \underset{K2}{\overset{K1}{\rightleftarrows}} Acide + Alcool \qquad (11)$$

La constante k1 représente la vitesse de la réaction d'hydrolyse et k2 représente la vitesse de la réaction d'estérification. Afin de simplifier les calculs, on suppose que l'hydrolyse soit non réversible, k2 est donc négligeable. La vitesse de coupure de chaînes est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{ds}{dt} = K1 * [eau] * [ester] = K1 * [eau] * [[ester]_0 - s] \qquad (12)$$

Avec

$[eau]$: la concentration en eau dans le polymère

$[ester]$: la valeur de la concentration des fonctions ester au temps t

$[ester]_0$: la valeur initiale de la concentration en fonction ester

S : le nombre de coupure des chaînes

Expérimentalement, le nombre de coupure des chaînes, s, est déterminé par la relation suivante :

$$s = \frac{1}{\overline{M_{n_t}}} - \frac{1}{\overline{M_{n_0}}} \qquad (13)$$

Avec

$\overline{M_{n_t}}$, $\overline{M_{n_0}}$: la masse molaire moyenne en nombre à un temps t et à t=0 respectivement

La concentration initiale de groupe ester est égale au ratio de la densité par rapport à la masse molaire du polyester. Il est également nécessaire de déterminer la concentration en eau. Chen(75) a rapporté que si l'échantillon était un film, la vitesse de diffusion de l'eau est beaucoup plus rapide que la vitesse de la réaction. Donc la concentration d'eau est égale à la masse à saturation. Cependant, si l'échantillon est volumineux, la concentration d'eau change selon l'épaisseur.

En outre, Deroine(59) a montré que suite à la dégradation accélérée, la masse molaire décroit jusqu'à atteindre une valeur critique. A partir de cette valeur les caractéristiques mécaniques diminuent fortement, ce qui cause la fragmentation du polymère. Cette fragilisation se produit à faible taux de conversion ($s << [ester]_0$). On a ainsi :

$$s = K1 * [eau] * [ester]_0 * t \qquad (14)$$

Cette étude a rapporté aussi que dans les polymères linéaires comme les polyesters PLA ou PCL, on a :

$$\frac{s}{\rho} = \frac{1}{\overline{M_{n_t}}} - \frac{1}{\overline{M_{n_0}}} \qquad (15)$$

Avec

ρ : Masse volumique (kg/l).

D'autre part, Bellenger et al(76) ont signalé que ce mécanisme est plus difficile à évaluer dans le cas des polymères réticulés car l'approche analytique de coupure des chaînes est très critique. L'approche analytique se base sur les mesures de la densité de réticulation selon la relation :

$$n_t = \frac{1}{\overline{M_{e_t}}} - \frac{1}{\overline{M_{e_0}}} \qquad (16)$$

Avec

$\overline{M_e}$ Masse molaire d'enchevêtrement entre les liaisons réticulées. Elle peut être calculée à partir de la loi de Flory du module caoutchoutique :

$$G = \frac{\rho RT}{\overline{M_e}} \qquad (17)$$

Avec G est le module de cisaillement au plateau caoutchoutique, R est la constante des gaz parfait, T est la température absolue et ρ est la densité du matériau.

2.4. Hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse est une réaction qui est susceptible d'être catalysée par plusieurs agents chimiques tels que les ions H+, OH-, les métaux de transition, les enzymes… Le PCL utilisé dans notre étude, étant un polyester aliphatique, se dégrade par hydrolyse chimique ou enzymatique. Pitt et al.(77) ont rapporté que la dégradation du PCL ayant lieu à travers l'hydrolyse chimique abiotique est lente à cause de son degré de cristallinité élevé. Le PCL peut se dégrader dans plusieurs environnements(78). Plusieurs études ont montré qu'il peut se dégrader dans des environnements naturels (rivière, sol, mer, compost…)(79) en présence des microbes(80) et des enzymes(81). Les algues, les bactéries et microbes ou les enzymes disposent d'un important effet exo-enzymatique capable de déclencher le vieillissement des macromolécules organiques. Ces derniers sont incapables de se bio-assimiler de façon directe à cause de leur masse molaire élevée. Catalyser l'hydrolyse de ces polymères par des enzymes conduit à les réduire en éléments plus petits de faibles masses molaires. Ce processus est décrit dans la Figure I.9.

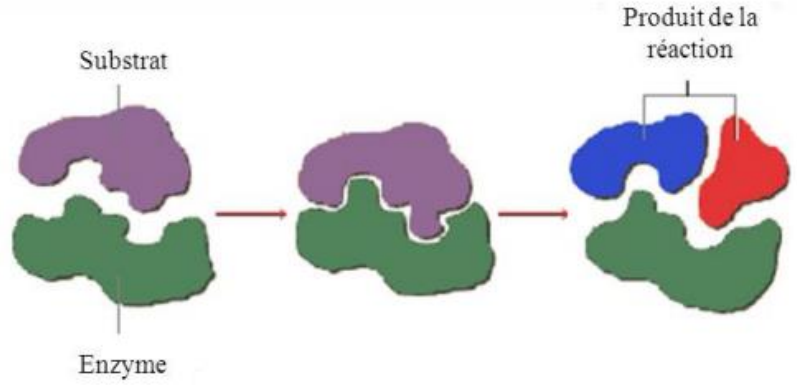


Figure I.9. Mode d'action d'une enzyme(59).

Plusieurs études ont été menées sur la dégradation du PCL en présence des enzymes. Tokiwa et al. (82) ont montré que plusieurs lipases peuvent catalyser l'hydrolyse du PCL(83) comme la lipase Pseudomonas et la lipase R. arrhizus. Gan et al(84) ont confirmé que l'enzyme de type lipase Pseudomonas a un meilleur impact pour catalyser l'hydrolyse du PCL par rapport à d'autres enzymes. La dégradation du PCL par hydrolyse se produit par la rupture des liaisons esters. L'enzyme Lipase attaque ces liaisons esters et cause la scission des chaînes (Figure I.10). La dégradation des régions amorphes de PCL est plus rapide que celle des régions cristallines.

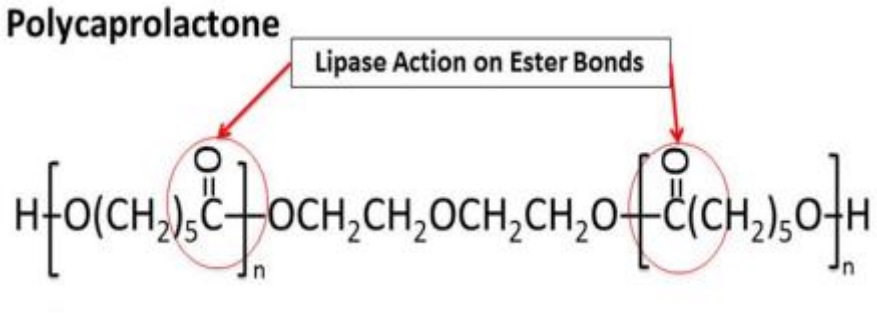


Figure I.10. Effet de lipase sur le PCL(85).

Au fur et à mesure que les chaînes sont hydratées, les groupes fonctionnels sont hydrolysés et les chaînes polymériques brisées. Le polymère finit ainsi par être décomposé en oligomères puis en monomères. L'hydrolyse se manifeste par des coupures des chaînes et donc une réduction de la masse molaire(86). La dégradation enzymatique peut se dérouler de la manière suivante : d'abord, des endo-enzymes provoquent des coupures aléatoires des liaisons esters des chaînes carbonées du polyester. Ceci induit la libération du polymère de masse molaire plus faible. Puis, une réduction significative des masses molaires moyennes du polymère résiduel se produit.

2.4.1. Facteurs influents sur l'hydrolyse catalysée par enzyme

L'hydrolyse du PCL catalysée par une lipase est affectée par plusieurs facteurs tels que le type de l'enzyme(82), le milieu de la réaction d'hydrolyse, la masse moléculaire du PCL(84), la cristallinité(87) et la porosité(81). Suming et al(88) ont indiqué que la présence des cavités et la concentration de lipase favorise l'hydrolyse enzymatique du PCL. La masse molaire et la cristallinité sont les facteurs dominants dans la biodégradation du PCL.

Les enzymes

Le rôle de l'enzyme est important puisqu'elle catalyse les réactions chimiques comme l'hydrolyse. Les enzymes qui sont des protéines polypeptides ayant une masse molaire élevée découlent de la condensation des acides aminés. Une chaîne peptidique se forme et se replie pour donner un arrangement tridimensionnel propre à chaque enzyme.

Paramètres physico-chimiques du milieu

Parmi les facteurs influents sur la dégradation des polymères on cite la température(89), l'humidité et le pH. Le vieillissement hydrolytique est une réaction chimique activée par la température. Cette dernière favorise non seulement la diffusion de l'eau dans le polymère mais également l'activité des enzymes. Le polymère est plus susceptible de subir l'hydrolyse quand la température du milieu est plus grande que sa température de transition vitreuse parce que ses chaînes deviennent moins figées et donc plus facile de se rompre(90). En outre, Mukai et al(91) ont signalé que le taux d'humidité et la teneur en eau facilitent l'action des enzymes. Plus l'humidité est élevée, plus les enzymes ont une facilité d'attaquer le polymère et de le dégrader. Concernant le pH, c'est le facteur qui va déterminer l'existence ou pas des micro-organismes. Shah(92) a indiqué que pour que les enzymes vivent, il faut que le pH du milieu soit neutre ou presque.

Morphologie, structure et propriétés du polymère

Les caractéristiques intrinsèques initiales du polymère influencent fortement son vieillissement. Les polymères sont des matériaux qui possèdent des unités répétitives. Cette spécificité permet de densifier le réseau macromoléculaire et d'accroître le taux de cristallinité. Ceci rend les groupements hydrolysables moins accessibles par les enzymes(93). Néanmoins, des études(94) prouvent que les polymères ayant des longues unités sont plus hydrolysables par les enzymes puisqu'ils disposent davantage de régions amorphes. De plus, Eldsater et al(95) ont rapporté que la dégradation chimique des polymères semi-cristallins, le PCL en particulier, conduit généralement à une augmentation du degré de cristallinité indiquant le vieillissement privilégié de la zone amorphe. En outre, la taille et le nombre de cristallites accélèrent la mobilité des chaînes des phases amorphes. Ils influencent ainsi la vitesse de dégradation.

D'autre part, la masse molaire et le taux de cristallinité ont des effets notables sur l'hydrolyse enzymatique des polyesters. Les polymères ayant une masse molaire élevée restent relativement peu sensibles aux attaques enzymatiques(96). Une faible masse molaire favorise la

dégradation et l'action des enzymes. Cependant, une haute masse molaire va ralentir les enzymes.

Un polymère amorphe se dégrade d'une manière plus rapide et plus facile qu'un polymère semi-cristallin. Plus le taux de cristallinité est élevé moins le polymère semi-cristallin est susceptible de s'hydrolyser facilement. Comme les chaînes sont plus arrangées, l'accessibilité des enzymes devient limitée. Benedict et al(71) ont montré que les zones amorphes du PCL se dégradent plus vite que les zones cristallines.

2.4.2. Effet de l'hydrolyse sur les propriétés des polymères

La dégradation hydrolytique des polymères en général et des polyesters comme le PCL et le PLA conduit non seulement à une variation de la masse moléculaire(97) mais également à une altération des propriétés physiques et mécaniques tels que le module d'Young, la résistance à la traction et la déformation à la rupture(98)… Les températures de fusion et de transition vitreuse ainsi que le taux de cristallinité sont aussi altérées(99).

Pour les polyesters aliphatiques (PCL, PLA…), la masse molaire diminue durant la dégradation hydrolytique. Deroine(59) a étudié la cinétique des coupures de chaînes de PLA en se basant sur une approche mécanistique. Il a montré que la masse molaire moyenne en masse M_n diminue au cours du vieillissement dans l'eau. La perte de la masse molaire est attribuée à la scission aléatoire des groupements esters durant l'hydrolyse. En outre, il a été montré que la masse molaire du PCL diminue durant la dégradation. Cette diminution est accompagnée par un élargissement de la distribution de masse molaire et du développement de pics de masse molaire faibles. Tsuji et Ishizaka(100) ont réalisé une dégradation du PCL pur et du mélange PCL/PLLA par hydrolyse catalysée avec la lipase Rhizopus arrhizus. Ils ont remarqué que la dégradation par hydrolyse du PCL pur est plus signifiante que celle du mélange PCL/PLLA. Ils ont constaté que la distribution de la masse molaire du PCL augmente légèrement (Figure I.11) et que la masse molaire diminue après 15 jours d'hydrolyse enzymatique. Sa durée est déterminée selon la masse molaire initiale et la composition chimique du polymère.

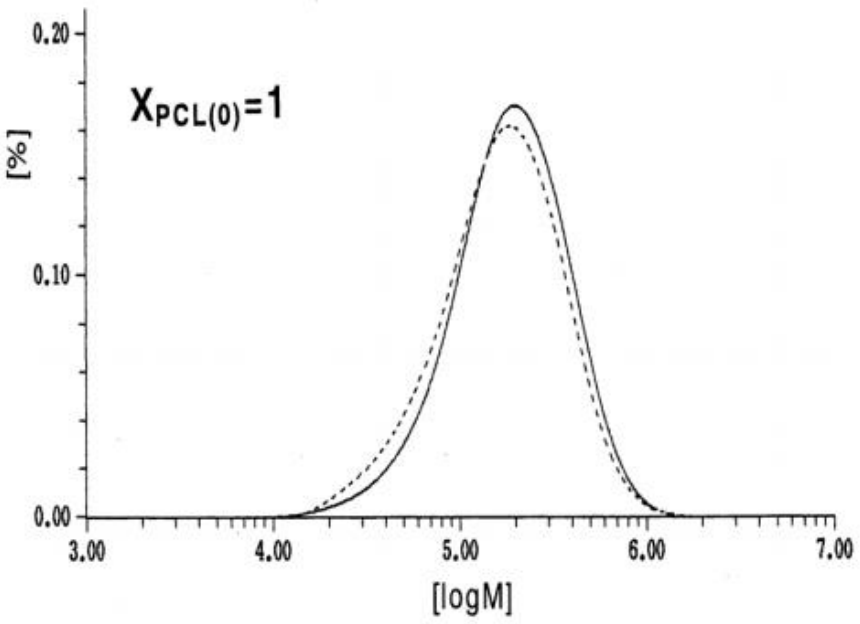


Figure I.11. Evolution de courbe de distribution de masse de PCL durant l'hydrolyse(100).

D'autre part, la libération des produits de la dégradation implique un changement dans les propriétés mécaniques. Harsh N et al(101) ont effectué une dégradation par hydrolyse catalysée par la lipase Pseudomonas fluorescent du PCL/PGC. Ils ont constaté une réduction de la résistance à la traction, du module élastique et de la déformation au cours de l'hydrolyse (Figure I.12).

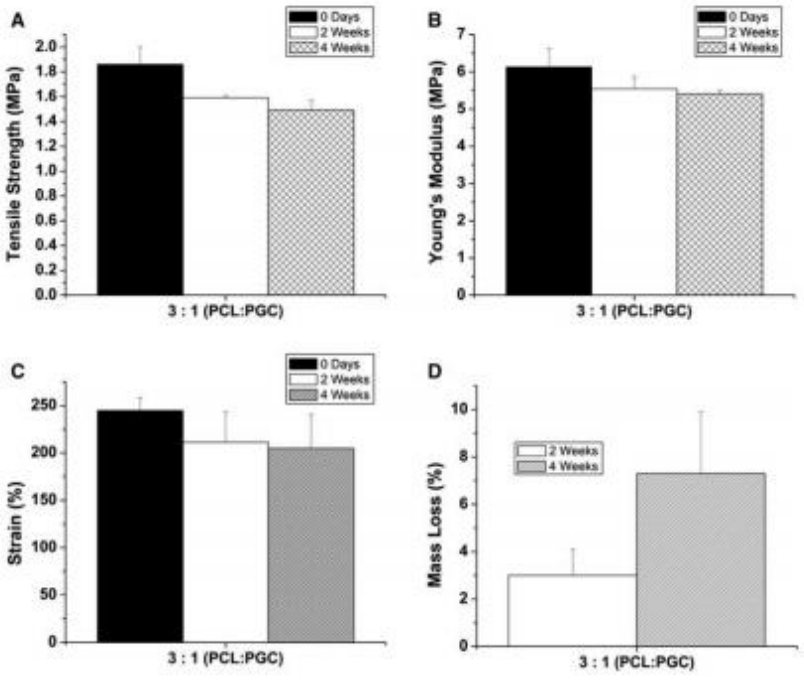


Figure I.12. Changement des propriétés mécaniques du PCL/PGC après hydrolyse(101).

Tjong(102) a préparé un mélange de PCL/polypropylène (PP) et un mélange de polyéthylène glycol (PCE)/ PP. Ensuite, il a réalisé le vieillissement de ces deux mélanges dans une solution tampon. Il a évalué la dégradation par les changements de la force (résistance) mécanique de ces mélanges. Cette étude a rapporté que les mélanges PP/PCE (75/25) et PP/PCL (75/25) montrent une diminution linéaire de la résistance à la traction avec le temps. Ceci est dû à la dégradation par hydrolyse de ces matériaux durant leur immersion dans la solution tampon.

Les coupures de chaînes dues à l'hydrolyse vont affecter les propriétés thermiques et mécaniques des polymères. En effet, les ruptures de chaînes entraînent une réduction de la déformation à la rupture. Cette diminution s'accompagne, dans le cas du PLA à titre d'exemple, d'une augmentation du module d'Young directement liée à l'élévation de la cristallinité(103).

Eldsäter et al(95) ont rapporté que le vieillissement par hydrolyse des films de PCL affecte ses propriétés thermiques ainsi que son taux de cristallinité. Le degré de cristallinité augmente d'une manière continue (de 54 à 68%) avec le temps de dégradation. La température de fusion augmente également durant la dégradation.

3. Les Polymères à Mémoire de Forme PMF

3.1. Définition et mécanisme de mémoire de forme

Les polymères à mémoire de forme (PMF) appartiennent à la classe des matériaux intelligents puisqu'ils sont capables de mémoriser une forme permanente, de se déformer en une forme temporaire et de récupérer leur forme originale (permanente) sous l'effet d'un stimulus externe. Parmi ces stimuli on cite la température, la lumière, un champ magnétique ou électrique…(104). La Figure I.13 illustre la recouvrance de la forme d'un PMF sous l'effet d'une stimulation électrique (a) et magnétique (b). La Figure I.14 représente la recouvrance de la forme permanente du Veriflex® sous l'effet de la température.

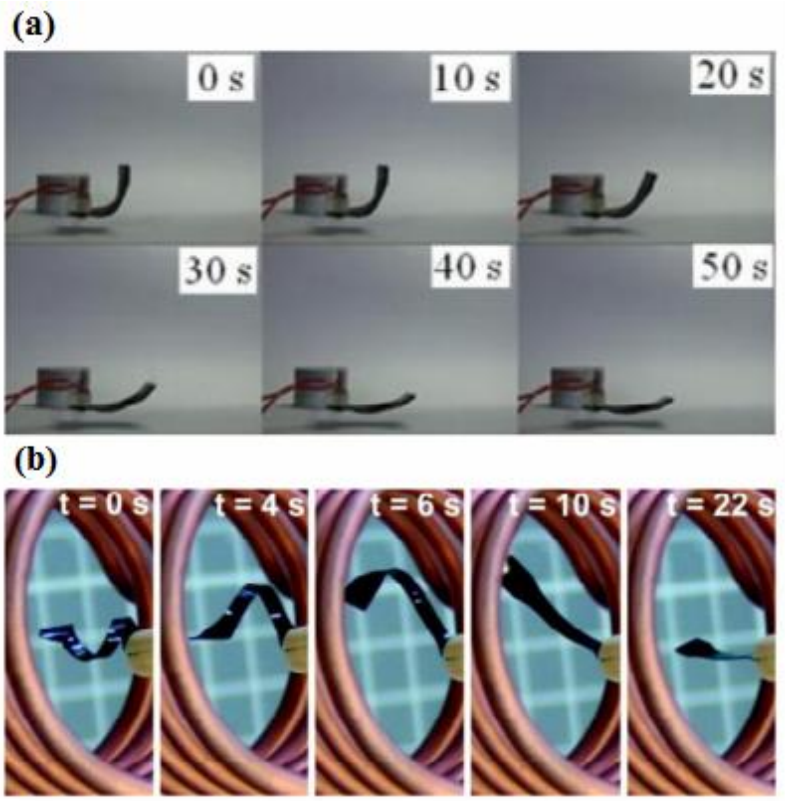


Figure I.13. Recouvrance de la forme originale d'un PMF: **(a)** sous l'effet d'un champ électrique, **(b)** sous l'effet d'un champ magnétique*(105)*.



Figure I.14. Recouvrance de la forme originale du Veriflex® sous l'effet de la chaleur(106).

Lorsque les PMF recouvrent leur forme initiale sous l'effet de la température, ils sont appelés des PMF thermosensibles. Ces PMF sont les plus utilisés et étudiés dans le domaine académique et industriel. La Figure I.15 représente la recouvrance de la forme permanente d'un PMF sous une activation thermique. Dans notre étude on s'intéresse aux PMF thermosensibles.

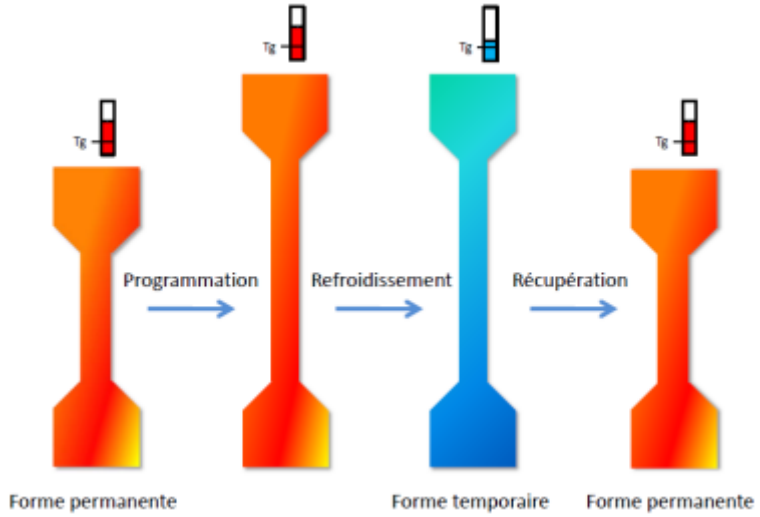


Figure I.15. Recouvrance de la forme initiale d'un PMF sous l'effet de la température(107).

Dans le cas d'une stimulation thermique, le PMF suit un cycle thermodynamique spécifique. Ce cycle se compose principalement de 4 étapes. Pendant la première étape, on applique une contrainte à haute température jusqu'à atteindre une déformation maximale $\boldsymbol{\varepsilon_m}$**(1)**. Pendant la deuxième étape, le matériau est refroidi en maintenant le taux de déformation $\boldsymbol{\varepsilon_m}$ (étape de fixation) **(2).** Au cours de la troisième étape, l'échantillon est libéré de toute contrainte **(3)** pour obtenir la forme temporaire. Finalement, le PMF est réchauffé **(4)** pour qu'il revienne à sa forme permanente $\boldsymbol{\varepsilon_p}$ (étape de recouvrance). La Figure I.16 illustre un cycle thermomécanique du mémoire de forme.

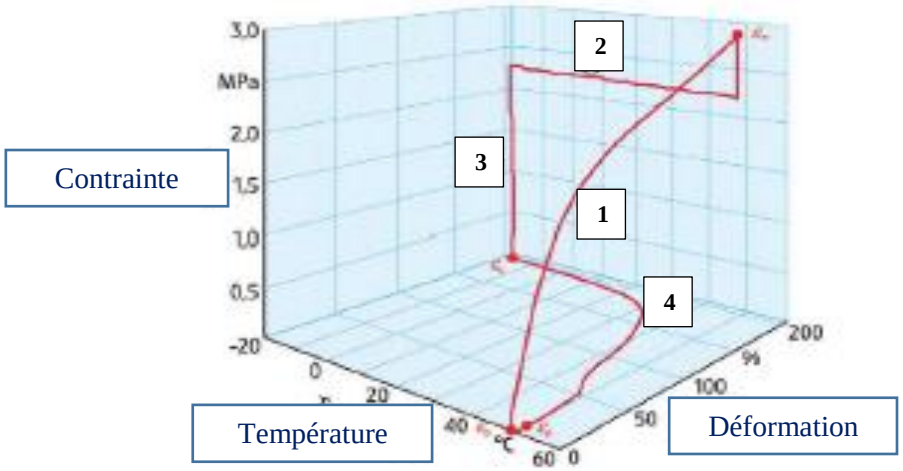


Figure I.16. Cycle thermomécanique de mémoire de forme(108).

Ce cycle thermomécanique peut être répété plusieurs fois afin d'évaluer l'effet du nombre des cycles sur les déformations $\boldsymbol{\varepsilon_m}$, $\boldsymbol{\varepsilon_u}$et $\boldsymbol{\varepsilon_p}$. Ces taux de déformation permettent de déterminer le taux de recouvrance R_r et le taux de fixationR_f. Le taux de fixation R_f, qui représente la capacité du PMF à maintenir 100% de déformation après le relâchement des mors, est calculé à partir de l'équation suivante(108) :

$$R_f(N) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon_u(N)}}{\boldsymbol{\varepsilon_m}} \qquad (18)$$

Le taux de recouvrance R_r, qui représente la capacité du PMF à retrouver sa forme initiale, est déterminé selon l'équation suivante(108) :

$$R_r(N) = \frac{\boldsymbol{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}}{\boldsymbol{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)}} \qquad (19)$$

R_r peut être déterminé aussi à partir de la relation suivante :

$$R_r = \frac{L_u - L_f}{L_u - L_i} * 100 \qquad (20)$$

Avec :

- L_i: La longueur initiale de l'échantillon.
- L_u : La longueur quand l'échantillon est libéré des contraintes (Mors relâchés).
- L_f : La longueur après la recouvrance.
- N : Le nombre de cycle.

Le cycle de mémoire de forme est réalisé à une température de transition donnée notée (T_{trans}). Cette température peut être égale à la température de transition vitreuse (T_g) ou à la température de fusion (T_f) selon le type de polymère. La fixation de la forme est obtenue en refroidissant l'échantillon en dessous de T_{trans} grâce à une diminution du volume libre et du micromouvement brownien associés à T_g ou la formation de domaines cristallins associés à T_f(109).

3.2. Les Classes des PMF

Les PMF peuvent être classés selon le type des réticulations et de la température de transition en quatre groupes(3): les polymères vitreux à réticulations chimiques **(classe1),** les polymères semi-cristallins à réticulations chimiques **(classe2),** les polymères vitreux à

réticulations physiques **(classe3)** et les polymères semi-cristallins à réticulations physiques **(classe4).**

Les PMF peuvent aussi être classés selon leur structure chimique : des **PMF thermodurcissables** et des **PMF thermoplastiques**(110). La température de transition utilisée pour l'effet mémoire des PMF thermodurcissables est généralement la température de transition vitreuse T_g. Tandis que celle des PMF thermoplastiques est généralement la température de fusion T_f. Parmi les PMF thermoplastiques on cite le polyuréthane (PU), les polyoléfines réticulées et les polystyrènes (PS). Ce type de PMF est généralement utilisé dans des applications industrielles. Cependant les PMF thermodurcissables sont plus adaptés aux applications aérospatiales. Ils possèdent des températures de transition élevées, des taux de fixation et de recouvrance élevés et une récupération de forme rapide(111).

3.3. L'Effet Mémoire de Forme EMF

3.3.1. Principe et mécanisme

L'effet mémoire de forme EMF est la capacité de recouvrance du polymère. A l'échelle microstructurale, l'EMF pourrait être dû à la variation de la mobilité moléculaire au sein du polymère. Lorsque le PMF est dans sa forme permanente, les chaînes sont en état thermodynamique stable. A haute température, les chaînes ont une grande mobilité et en appliquant une contrainte extérieure l'arrangement des chaînes varie et entraîne une diminution de l'état entropique du polymère suivi d'un changement de sa forme. En refroidissant le matériau, cet état entropique est bloqué conduisant à la fixation (ou le figeage) de la forme temporaire. Finalement, en réchauffant le PMF, la mobilité des chaînes est activée de nouveau, ce qu'entraîne l'augmentation de l'entropie du polymère et ainsi le retour à sa forme initiale(1).

En outre, l'EMF varie selon la classe du PMF étudié(112).

- La propriété mémoire des **polymères thermoplastiques amorphes** est limitée puisque seuls les nœuds d'enchevêtrement peuvent assurer une faible mémoire de forme. Cependant, l'application d'une déformation trop grande engendre le désenchevêtrement des chaînes et entraînera une déformation irréversible.
- **Les polymères thermoplastiques semi-cristallins** sont plus fiables. Les cristallites assurent la mémoire de forme(113). La température de transition correspond alors à la température de fusion T_f qui est la température au-delà de laquelle le matériau a une plus grande mobilité et peut être facilement déformé.

- **Les élastomères**, ayant une température de transition vitreuse T_g inférieure à 0 °C, sont les moins utilisés pour leur EMF.
- **Les polymères thermodurcissables** représentent les principaux PMF étudiés(114)(115).

La Figure I.17 illustre le mécanisme de l'effet mémoire de forme d'un PMF thermodurcissable. Elle représente les différentes phases d'un cycle de mémoire de forme.

Phase (1) : Dans sa forme initiale à température ambiante, les liaisons de Van der Waals assurent la rigidité du polymère

Phase (2) : En chauffant le matériau, ces liaisons s'effacent, ce qui permet la mobilité des chaînes dans la limite des nœuds de réticulation (l'allongement du polymère est d'autant plus important que la longueur des chaînes entre ces nœuds est grande).

Phase (3) : Le PMF peut donc être déformé. Des contraintes internes se créent car les molécules ne sont plus dans leur état stable.

Phase (4) : En refroidissant à déformation maintenue, les liaisons de Van der Waals réapparaissent et permettent de maintenir le polymère dans la forme temporaire.

Phase (5) : En réchauffant le polymère, les liaisons de Van der Waals se cassent, et le PFM récupère sa forme permanente sous l'effet de la libération des contraintes internes. C'est la propriété mémoire de forme d'un PMF thermodurcissable(8).

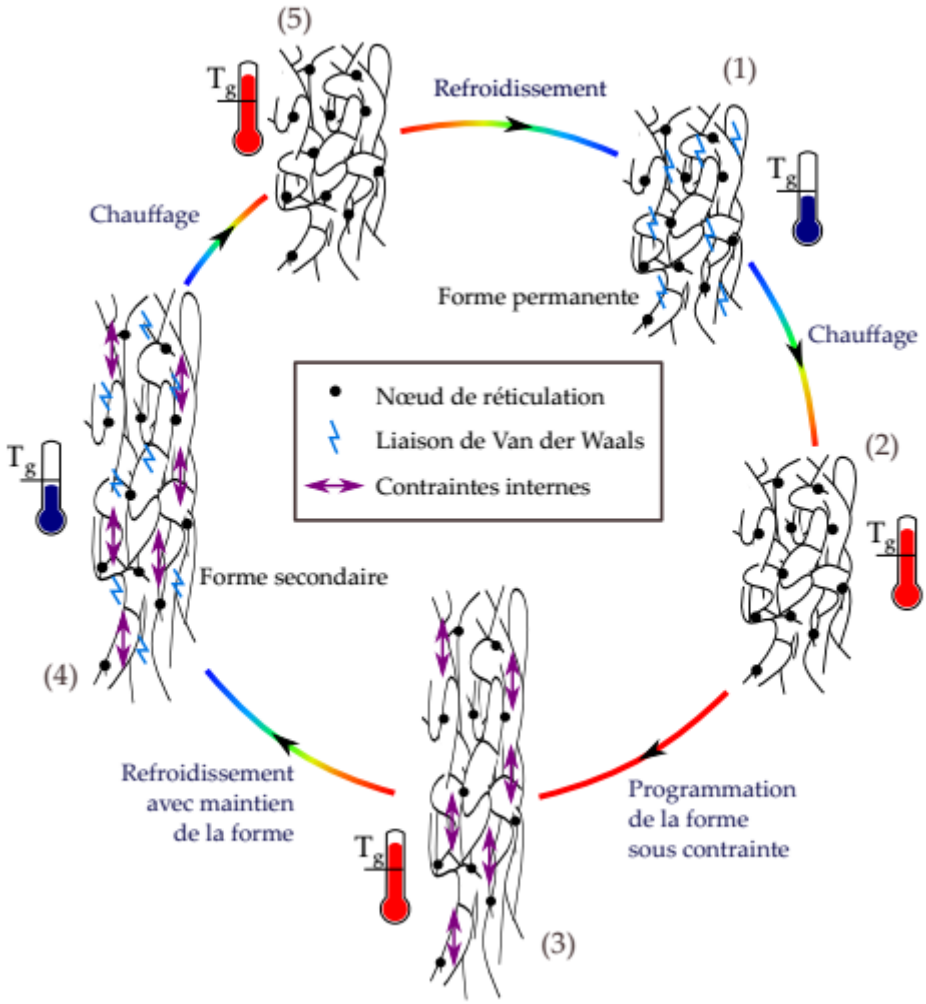


Figure I.17. Mécanisme de l'effet mémoire de forme(8).

De plus l'effet mémoire de forme des polymères est relié à plusieurs autres aspects comme la cristallisation, la rigidité et les réticulations. D'autres facteurs peuvent aussi influencer l'EMF comme le réarrangement des chaînes, la formation de nouveaux domaines de structure et le degré d'enchevêtrement des chaînes du polymère. Aussi, l'EMF peut être affecté par la microstructure du matériau qui s'est produite durant sa synthèse(116). Bien que toutes ces interactions physiques confèrent des propriétés uniques aux polymères à mémoire de forme, le processus global de recouvrance de forme reste le même (Figure I.16).

3.4. Mélanges des PMF et effet mémoire de forme

3.4.1. Notion de mélange des PMF

Au niveau moléculaire, l'effet mémoire de forme nécessite la présence de deux éléments clés dans l'architecture du polymère : les réticulations (Cross-links ou net-points) et les chaînes flexibles ou de commutation (switching segments). Les réticulations permettent de déterminer

la forme permanente alors que les segments de commutation permettent de maintenir la forme temporaire(4).

La capacité des PMF thermosensibles de changer de forme pourrait être expliquée par la présence de 2 natures de structures différentes : segments de chaînes durs et souples (4). La phase dure représente les réticulations ou les points de connexion. Ces réticulations servent en premier temps comme des points d'accroche entre les chaînes pour bloquer leurs glissements. Ceci assure la stabilisation de la structure et la détermination de la forme permanente. Les réticulations peuvent être de nature chimique (des liaisons covalentes) ou physique (des interactions intermoléculaires : des enchevêtrements, des liaisons hydrogène et des forces de Van der Waals). Les réticulations chimiques sont obtenues à la suite de la réaction de deux groupes fonctionnels qui forment une liaison covalente. Tandis que les points de connexion physiques nécessitent une morphologie de polymère constituée d'au moins deux domaines séparés. Ces domaines peuvent être formés par des chaînes latérales ou par des segments de chaîne reliant deux points. Les segments durs agissent comme des points de réseau physiques qui exercent une force motrice pour récupérer la forme permanente. Tandis que la phase souple (switching segments) est formée par des chaînes flexibles à haute température. Les segments de ces chaînes sont sensibles au stimulus. Ils permettent de fixer la forme temporaire et assurer le changement de forme(117,118).

La coexistence de phases dure et souple permet d'introduire la notion des mélanges des polymères à mémoire de forme. En effet, deux polymères immiscibles avec des propriétés mécaniques et physiques différentes peuvent être mélangés pour former un nouveau polymère avec un effet mémoire de forme. Un des deux polymères représente la phase dure et l'autre représente la phase souple(119). Mélanger deux polymères pour obtenir un PMF a principalement deux objectifs :

- (1) améliorer ou régler les propriétés de ce PMF comme la température de transition, les propriétés mécaniques et viscoélastiques et la propriété de mémoire de forme,
- (2) créer un nouveau matériau ayant la capacité de mémoire de forme avec un polymère qui présente la phase de fixation et l'autre qui forme la phase de changement de forme(112).

3.4.2. Type des mélanges des PMF

Mélanger deux polymères peut donner un PMF d'une meilleure capacité de recouvrance. Les deux polymères constituant le mélange sont immiscibles et ils présentent deux

températures de transition vitreuse. Un des deux polymères correspond à la phase dure et l'autre à la phase souple(7). On trouve différents types des mélanges des PMF.

Mélange PMF/ Polymère

En mixant un PMF avec son polymère miscible, on peut varier sa température de transition et ses propriétés mécaniques. Liu et al.(120) ont mélangé le PMF constitué de polyuréthane (PU) avec le poly (chlorure de vinyle) dans le but de varier la température de transition et améliorer les propriétés mécaniques. Le poly (chlorure de vinyle) est miscible avec la phase souple du PU. Nous citons aussi le mélange de poly-Lactide qui a été durci en lui ajoutant l'élastomère de polyamide. Les propriétés mécaniques de ce PMF ont été améliorées(121).

Mélange polymère cristallin / polymère amorphe

Mélanger des polymères amorphes avec d'autres cristallins a pour but de créer des nouveaux PMF(122). Ces PMF ont une très grande utilité pour les industriels car on peut obtenir des matériaux qui répondent à des exigences spécifiques. Le polymère cristallin joue le rôle de la phase dure (les réticulations). On cite le poly (fluorure de vinylidène), le poly-Lactide, le poly (chlorure de vinyle), le poly (éthylène glycol) … Tandis que le polymère amorphe joue le rôle de la phase souple. On cite le poly (acétate de vinyle), le poly (acrylate de méthyle), le poly (acrylate d'éthyle)… Jeong et al(123) ont préparé un mélange de polyuréthane (PU) et de poly (chlorure de vinyle) PVC pour obtenir un PMF avec des meilleures propriétés mécaniques et une différente température de transition. Mather et al(124) ont mélangé des polymères amorphes avec d'autres cristallins afin de créer des nouveaux PMF. Le polymère cristallin, tel que (fluorure de vinylidène), le poly-Lactide, le poly (chlorure de vinyle) ou le poly (éthylène glycol), joue le rôle de la phase dure (les réticulations). Tandis que le polymère amorphe, tel que le poly (acétate de vinyle), le poly (acrylate de méthyle) ou le poly (acrylate d'éthyle), joue le rôle de la phase souple.

Mélange polymère cristallin / polymère cristallin

Deux polymères cristallins peuvent être mixés pour former un mélange de PMF. Behl et al(125) ont mis en œuvre un mélange de deux polymères cristallins le poly (p-Dioxanone) PPDO et le poly (Caprolactone) avec le poly (alkyle) comme agent compatibilisant. Le PPDO forme la phase dure qui fixe la forme permanente. Le poly (Caprolactone) forme la phase souple qui détermine la température de transition. Les propriétés mécaniques du mélange ont été

facilement réglées. Behl et al(125) ont utilisé deux polymères cristallins le poly (p-Dioxanone) PPDO et le poly (Caprolactone) avec le poly (alkyle) comme agent de compatibilité pour préparer un PMF. Le PPDO forme la phase dure et le poly (Caprolactone) forme la phase souple. Les propriétés mécaniques de mélange peuvent être facilement réglées. Finalement, le mélange d'un élastomère avec un autre polymère peut donner un PMF

Mélange élastomère / polymère cristallin ou amorphe

En mélangeant un élastomère avec un autre polymère peut donner un PMF. Weiss et al(126) ont formé un PMF en mélangeant un ionomère (élastomère) avec de acides gras (et leurs sels) à faible masse molaire. La séparation monophasique des ionomère développe des réseaux de réticulation. Les sels donnent la température de transition. Tcharkhtchi et al(4) ont étudié l'effet mémoire de forme d'un mélange se constituant de l'acide poly-lactique PLA (80%) et de poly (butylène succinate) PBS (20%). Ils ont rapporté que ce mélange montre un effet mémoire partiel car il récupère 24% de sa forme initiale à la fin de la recouvrance. Cependant, ce taux de recouvrance augmente avec le nombre de cycle de mémoire de forme. Le mélange à MF recouvre 42% après le 2ème cycle, 71% après le 3ème, et 82% après le 4ème cycle. Ce résultat indique qu'un polymère avec un effet mémoire partiel peut se transformer en un PMF sans aucune modification chimique. Zhang et al(119) ont mélangé le Styrène-Butadiène-styrène (SBS) et le poly (Caprolactone) (PCL) pour obtenir un PMF dont le taux de recouvrance est ajustable en fonction de la quantité de chaque constituant. L'élastomère (SBS) représente la phase souple et le thermoplastique (PCL) représente la phase dure. Il a montré qu'une quantité de PCL entre 30% et 50% donne des taux de recouvrance et de fixation maximaux.

Mélanger deux polymères peut présenter plusieurs défis. L'effet mémoire de forme dépend de la microstructure, la morphologie et les propriétés physico-chimiques de chaque polymère du mélange. L'impact de la compatibilité et les interactions entre les différentes phases sur la capacité recouvrance doit être étudié et contrôlé.

3.5. Les Polymères à mémoire de forme Biodégradables

La synthèse de PMF à partir de polymères biodégradables est devenue une pratique répondue dans le domaine biomédical dans le but d'éviter la nécessité de retirer l'implant chirurgical. Les polymères principalement utilisés sont le poly (acide glycolique), le poly (L-Lactide) (PLLA) et le poly (ε- Caprolactone) (PCL)(127).

Song et al(128) ont étudié un PMF à base de Poly(Lactide) PLA à huit bras contenant un noyau rigide de silsesquioxane oligomère polyédrique (POSS). La réticulation a été réalisée en réagissant le polyol POSS-PLA avec le diisocyanate d'hexaméthylène (HDMI) pour donner le réseau de PMF correspondant. Le noyau de nanoparticules a amélioré l'uniformité et la distribution spatiale des chaînes de PLA et a aidé à atténuer l'enchevêtrement excessif des chaînes qui pourrait autrement entraver la récupération de forme.

De plus, Lendlein et al(127) ont démontré que les di-méthacrylates de PCL de différentes masses moléculaires ont d'excellentes propriétés mécaniques avec des valeurs quantitative de R_r et R_f. Jing et al(129) ont synthétisé des poly (uréthane) PU à base de PCL et ont montré que ses propriétés thermiques dépendaient de la masse moléculaire. La température de fusion variait de 43°C à 48 °C avec des segments PCL de 2 000 à 10 000 g/mol, respectivement.

Récemment, les PMF basés sur le PCL avec des architectures en forme d'étoile ont gagné un intérêt considérable. Li et al(130) ont évalué un nouveau poly (ester-uréthane) biodégradable à 3 bras contenant des segments de PCL avec une température de transition de 36 à 38 °C. Le poly (ester-uréthane) a été synthétisé à travers la polymérisation par ouverture de chaîne de ε- Caprolactone initié par le glycérol en présence du catalyseur enzymatique Novozyme 435. Par la suite, le triol PCL a été traité par le diol hexane (HD) pour former le segment dur. Il a été démontré que la forme de l'étoile joue un rôle essentiel dans l'obtention d'une température de transition proche de la température du corps humain. Les auteurs ont signalé que la grande masse moléculaire des segments PCL à trois bras a contribué à préserver la cristallinité à des températures inférieures à celle accessible par les réseaux du PCL linéaires.

3.6. Applications des PMF

Les PMF peuvent trouver leur utilité dans plusieurs secteurs d'applications. On peut citer à titre d'exemple la conception des appareillages biomédicaux, des vêtements isolants, des équipages aérospatiaux ainsi que d'autres applications technologiques.

3.6.1. Secteur médical et biomédical

Lendlein et al(131) ont rapporté une potentielle application des PMF thermoplastique dans le domaine biomédical. Une suture biodégradable est construite à base de copolymère (ester uréthane) pour la fermeture de plaie. Le polymère a été déformé à une température supérieure à sa température critique. Puis, cette forme temporaire a été bloquée en le refroidissant à une température inférieure à sa température critique. La suture à mémoire de

forme (MF) peut être appliquée sous cette forme temporaire, et sous l'effet de chauffage, elle se serre pour faire un nœud et ainsi récupérer la forme permanente (Figure I.18). La recouvrance est soigneusement contrôlée pour assurer la fermeture complète de la plaie tout en réduisant au minimum le risque de nécrose tissulaire ou de hernie adjacente engendrant la formation des cicatrices.

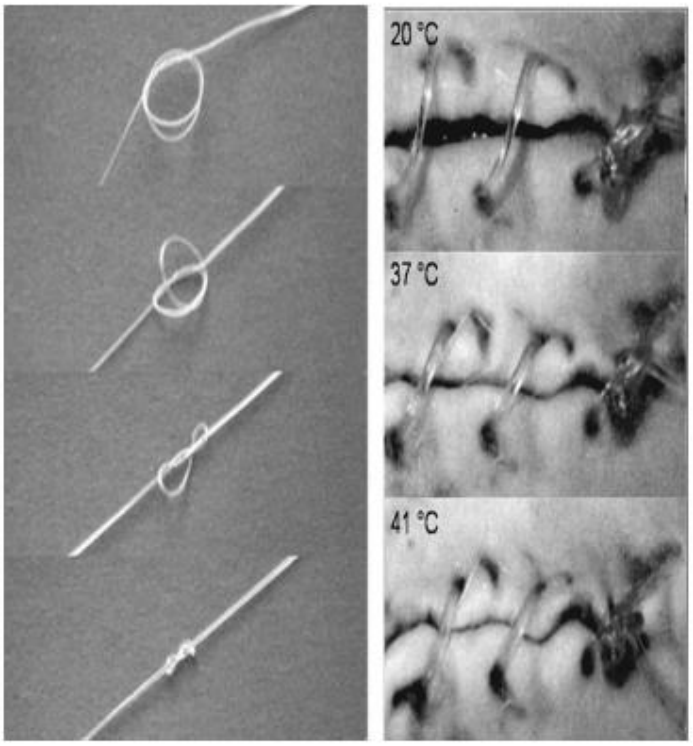


Figure I.18. Suture biodégradable à mémoire de forme pour la fermeture de plaie(132).

Parmi les dispositifs biomédicaux, on mentionne aussi le micro-actionneur en PMF activé par lazer et utilisé dans l'élimination de caillot sanguin(108). Les étapes de l'élimination de l'occlusion vasculaire provoquée par un thrombus sont illustrées dans la Figure I.19. Lemicro-actionneur à MF est introduit dans le vaissau sanguin. Ensuite, il est chauffé à traver un lazer et prend ainsi sa forme permanente de tire-bouchon. Puis, le micro-actionneur est retiré permettant l'élimination mécanique du thrombus.



Figure I.19. Micro-actionneur en polymère à mémoire de forme utilisé dans l'élimination de caillot sanguin(108).

En outre, les PMF ont été utilisés comme des auto-déployant stents cardiovasculaires et neuro-vasculaires(133). Ohya et al(134) ont étudié les propriétés à mémoire de forme des copolymères (uréthane ester(PCL)) comme étant un dispositif pour le largage de médicaments. Les PMF peuvent être utilisés aussi comme des systèmes de fixation externe des fractures osseuses(135). Jung et Cho(136) ont montré qu'un PMF à base de PCL peut être utilisé comme un fil orthodontique alternatif au fil en alliage à mémoire de forme. Ces fils en PMF possèdent de nombreux avantages tels que la faible densité, le taux de recouvrance élevé, le traitement facile, la transparence et l'aspect esthétique satisfaisant.

3.6.2. Domaine Aéronautique et Aérospatial

Les PMF deviennent de plus en plus utilisés dans le secteur aéronautique en particulier dans la fabrication des ailes déformables et à géométrie variable (les ailes 'morphing'). Les PMF employés ont une vitesse d'activation élevée sous l'effet d'un stimulus. Ils permettent d'économiser l'énergie lors de changement de forme par rapport aux actionneurs mécaniques. Ils sont capables d'être à la fois capteurs et activateurs, ce qui explique leur performance énergétique par rapport aux actionneurs mécaniques(137). Les PMF peuvent être aussi utilisés dans le domaine aérospatial dans le développement des dispositifs à structures déployables. Liu et al(132) ont cité l'exemple des panneaux photovoltaïques d'un satellite qui sont composés d'une structure à couches minces déployables fabriquées de composites à mémoire de forme. Les charnières dans la structure déployable du satellites ont fabriquées des composites à mémoire de forme(111). Leng et al(138) ont étudié un composite en PMF renforcé par des fibres de carbone et utilisé dans des structures activement déformables. Dans ces structures, une flexion d'un angle supérieur à 90° demeure le mode de déformation principal. Cette déformation est souvent inférieure à 10%. La Figure I.20 décrit le procès de déploiement de la charnière constituée de composite en PMF.

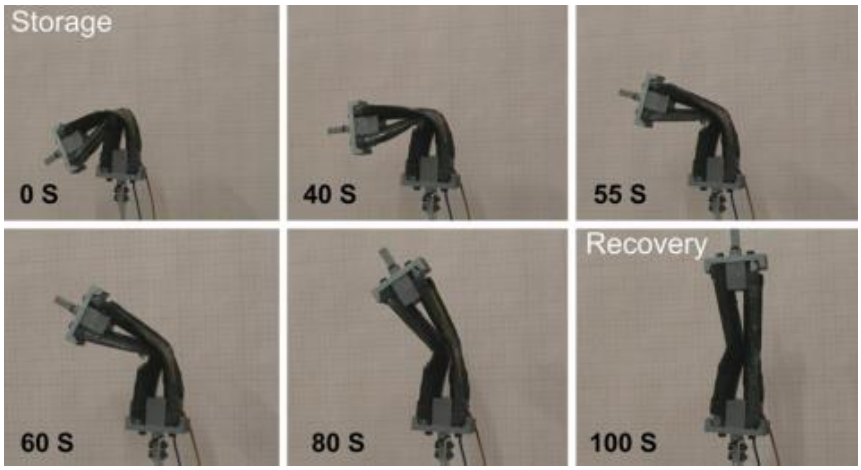


Figure I.20. Processus de recouvrance de la forme permanente d'une charnière constituée d'un composite PMF(138).

3.6.3. Textile et autres applications technologiques

Les PMF sont largement utilisés dans le domaine de textile. Mitsubishi Heavy Industries(139) a développé un tissu intelligent, appelé « Diaplex », en plaçant le stratifié en PMF entre deux couches de tissu comme le montre la Figure I.21. Ce tissu utilise le mouvement micro-brownien des chaînes de polymère pour contrôler la perméabilité. Lorsque la température corporelle est inférieure à une certaine température, la structure moléculaire est rigide, ce qui réduit la perméabilité. Par conséquent, la chaleur ne peut pas s'échapper et la température corporelle est maintenue à un niveau de confort. Et quand la température du corps monte au-dessus d'un certain niveau, le mouvement micro-brownien augmente, ce qui conduit à l'élévation de la perméabilité. Ainsi, l'excès de chaleur du corps est éliminé. John(140) a rapporté que l'utilisation de la propriété de mémoire de forme dans le textile est principalement appliquée pour piloter la perméabilité des tissus à la vapeur d'eau. Cela a permis de concevoir des tissus respirant tels que les semelles intérieures, les vêtements de pluie et les couvre-bottes.

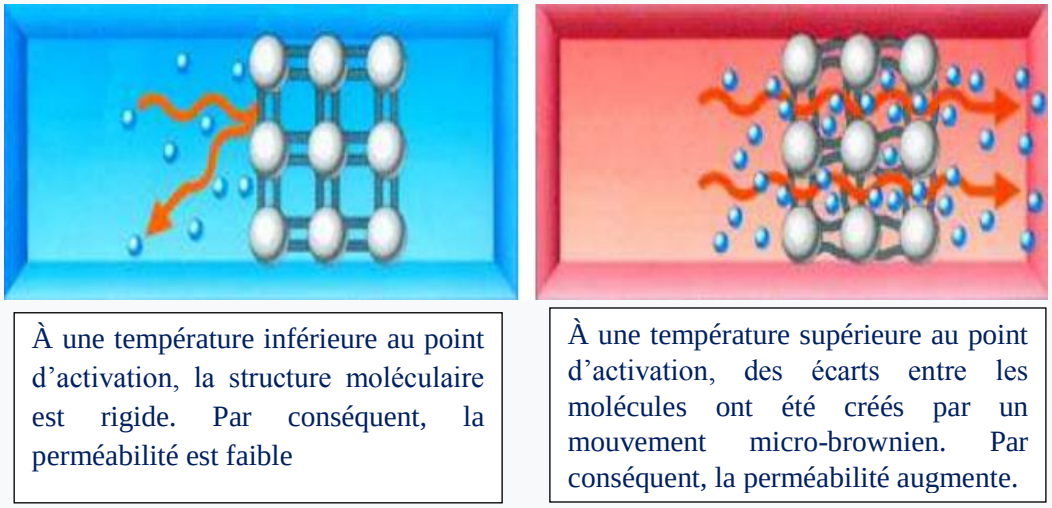


Figure I.21. Représentation schématique du mécanisme de Diaplex(139).

Les PMF sont aussi utilisés pour la conception des joints rétractables et des tubes thermo-rétractables. Si le tube chauffé au-dessus de sa température de transition, il se rétrécit et revient à sa forme originale. Ceci assure la fixation, l'étanchéité et l'isolation. Ils sont largement utilisés comme enveloppes de câbles électriques assurant ainsi l'isolation et la protection contre l'abrasion de l'environnement(141).

Les PMF ont été aussi employés dans la fabrication des capteurs et des actionneurs(142-143). DiOrio et al(144) ont développé des PMF avec une forte précision sur le taux de recouvrance pour différentes plages de température. Yao et al(145) ont proposé une méthode pour fabriquer des composites PMF qui pourraient être utilisés comme actionneurs flexibles.

3.7. Modélisation du comportement viscoélastique et du mécanisme de mémoire de forme

Des modèles et des lois de comportement utilisés pour la modélisation du comportement viscoélastique des polymères et du mécanisme de mémoire de forme des polymères seront présentés dans cette section.

3.7.1. Notion de Viscoélasticité

La particularité des polymères réside dans le faite qu'ils sont viscoélastiques c'est-à-dire qu'ils représentent simultanément le comportement d'un matériau élastique et celui d'un matériau visqueux(146). Le mélange utilisé dans notre étude est un matériau viscoélastique thermosensible. Lorsqu'un polymère est soumis à une sollicitation (déformation, contrainte ou

déplacement), sa réponse pourrait dépendre du temps, de la température et de la vitesse d'application. Ceci rend difficile la prédiction de leur comportement.

La rhéologie est utilisée afin d'établir des relations qui permettent de relier la déformation à la contrainte et de prévoir le comportement du polymère soumis à une sollicitation. La plupart des modèles rhéologiques actuels ont été utilisés pour décrire le comportement viscoélastique linéaire (ou de Boltzmann) des polymères. Un matériau est viscoélastique linéaire si son module d'équilibre et sa fonction relaxation ne dépendent pas de la déformation ou si son coefficient de viscosité et sa fonction fluage ne dépendent pas de la contrainte. Si ces conditions ne sont pas présentes, le polymère a un comportement viscoélastique non linéaire(146). Les études ont indiqué que quasiment tous les polymères obéissent aux lois de la viscoélasticité linéaire lorsque les déformations appliquées sont petites. Yannas(147) a indiqué que les seuils à ne pas dépasser pour rester dans le comportement linéaire sont de 1% quand le polymère est dans la zone vitreuse, de 1 à 50% dans la zone de transition et de 100 à 150% dans la zone caoutchouteuse.

Pour la caractérisation du comportement viscoélastique des polymères, divers modèles rhéologiques ont été utilisés. Ils prennent en considération les phénomènes physiques macroscopiques des polymères. Ils doivent être capables de décrire le phénomène de fluage et de relaxation. Ces modèles utilisés pour prévoir le comportement mécanique macroscopique d'un polymère viscoélastique sont composés d'une combinaison d'amortisseurs (éléments visqueux Newtoniens) et de ressorts (éléments élastiques Hookéens). Parmi ces modèles, on cite le modèle de Zener, le modèle de Maxwell et le modèle de Kelvin-Voigt.

3.7.2. Modèles du mécanisme de mémoire de forme

Plusieurs modèles qui sont employés pour étudier le comportement thermomécanique des PMF utilisent une modélisation constitutive. Les PMF présentent un comportement non linéaire avec une large déformation. Tobushi et al(148) ont étudié un modèle constitutif linéaire et non linéaire utilisant pour la viscoélasticité une loi linéaire standard. Ce modèle implique l'utilisation de plusieurs paramètres de matériaux afin d'obtenir un effet de mémoire de forme (EMF). Une version tridimensionnelle du modèle de Tobushi a été développée par Balogun et Mo(149). Diani et al(150) ont proposé un modèle similaire qui met en jeu plusieurs paramètres du matériau. Baghani Met al(151) ainsi que Chen Y et al(152) ont utilisé la fraction volumique des phases souple et dure des PMF comme paramètre dans leurs modèles. Qi et al(153) ont développé un modèle de déformation finie tridimensionnel utilisant l'approche par transition de

phase. D'autres modèles constitutifs étendus permettant de suivre le mécanisme de MF ont été développés par Nguyen(154) et Chen J et al(155). Le modèle constitutif viscoélastique de Balogun et Mo(156) sera présenté en détail.

Modèle constitutif viscoélastique de Balogun

Ce modèle thermomécanique, qui se base sur le modèle viscoélastique linéaire standard, a été utilisé pour décrire le comportement des PMF. Le modèle rhéologique (Figure I.25) se compose d'un ressort (élément élastique) en parallèle avec le modèle de Maxwell. Ces deux éléments sont en série avec un élément de stockage de déformation et un élément thermique. L'ajout de l'élément d'emmagasinage de déformation permet de révéler le mécanisme de stockage de déformation interne quand la température diminue. Ce modèle propose aussi un paramètre de matériau appelé le facteur de liaison (contraignant) qui tient en compte l'architecture interne (moléculaire) et la morphologie du polymère quand la température change. La déformation totale se décompose en déformation emmagasinée (storage strain), déformation mécanique et déformation thermique. Ce modèle rhéologique est appliqué pour les quatre étapes du cycle typique de mémoire de forme : (1) déformation du matériau à haute température, (2) refroidissement du matériau en présence d'une déformation maintenue (fixation), (3) libération des contraintes (forme temporaire), (4) réchauffage du matériau (recouvrance).

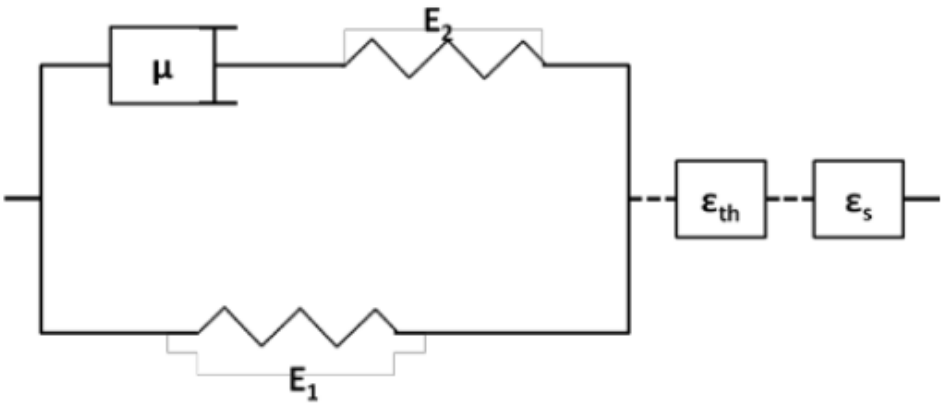


Figure I.22.Représentation rhéologique du modèle viscoélastique de Balogun

Relation contrainte-déformation

Le modèle viscoélastique linéaire standard a été modifié afin de définir la relation entre la contrainte et la déformation. Ainsi on obtient :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = \frac{\dot{\boldsymbol{\sigma}}}{\mathbf{E(T)}} + \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\boldsymbol{\mu}\mathbf{(T)}} + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\boldsymbol{\lambda}\mathbf{(T)}} + \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\mathbf{th}} + \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}_{\mathbf{s}} \qquad (21)$$

Avec : **E** est le module élastique, **μ** est la viscosité et **λ** est temps de retard. On remarque que le modèle comporte la contribution de la déformation emmagasinée et de la déformation thermique.

L'équation 21 est associée au modèle rhéologique présenté dans la Figure I.22.

Dans la représentation rhéologique, les traits pointillés ont été utilisés pour montrer que les deux composants ε_{th} et ε_s dépendent de la température.

Analyse et validation du modèle

Ce modèle permet de décrire le cycle thermomécanique classique que suit un PMF dans le cas d'une stimulation thermique. La relation contrainte déformation pour chaque étape est alors déterminée

1ere étape : déformation à haute température

On applique une charge à haute température. A cette étape, on n'a que la déformation mécanique. On n'a ni de déformation emmagasinée (car $\dot{T} = 0$)**,** ni de déformation thermique. Ainsi, on obtient :

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbf{E}\left(\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} - \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\boldsymbol{\mu}} + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\boldsymbol{\lambda}}\right) \qquad (22)$$

2eme étape : fixation de la forme

L'emmagasinage de la déformation commence en refroidissant le matériau en présence d'une déformation maintenue. La déformation mécanique est censée être constante.

$$\frac{\boldsymbol{d\sigma}}{\boldsymbol{dT}} = \boldsymbol{E}\left[\left(\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\boldsymbol{\lambda}} - \frac{\boldsymbol{\sigma}}{\boldsymbol{\mu}}\right)\frac{\mathbf{1}}{\dot{\mathbf{T}}} - \boldsymbol{\sigma}\,\frac{\boldsymbol{dE^{-1}}}{\boldsymbol{dT}}\right] \qquad (23)$$

3eme étape : libération des contraintes

A cette étape, la contrainte est égale à zéro. On a une certaine perte de déformation selon la capacité du PMF à fixer une forme temporaire.

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = -\frac{\boldsymbol{\varepsilon}}{\boldsymbol{\lambda}\mathbf{(T)}} \qquad (24)$$

4eme étape : réchauffage du matériau (libération de déformation emmagasinée)
La déformation emmagasinée est libérée dans la structure lorsque le matériau est réchauffé. La contrainte est égale à zéro.

$$\frac{d\varepsilon}{dT} = \left[\left(\frac{\varepsilon}{\lambda} + \dot{\varepsilon}_{th} + \dot{\varepsilon}_{s}\right)\frac{1}{\dot{T}}\right] \qquad (25)$$

Ce modèle a été comparé aux résultats expérimentaux de Tobushi et al(157) pour 2 taux de déformation (2.4% et 4%). Le modèle prédit les contraintes résiduelles introduites à la fin de l'étape 2 pour la déformation de 2,4% d'environ 20% et plus de 9% pour 4,0% de déformation. À l'étape 3, pour les données expérimentales, la perte de contrainte est de 20% à 2,4% et de 10% à 4,0%. Cependant, pour le modèle, la contrainte stockée à la fin de l'étape 3 est restée à peu près la même que la contrainte mécanique appliquée. La recouvrance de la forme est décrite par le modèle dans les deux conditions de pré-chargement. La déformation stockée à l'étape 3 est libérée lorsque le polymère est réchauffé à l'étape 4. Un comportement non linéaire est observé à la fois par l'expérience et par le modèle. Dans les deux cas (2.4% et 4% de chargement), les déformations prédites par le modèle sont supérieures aux résultats expérimentaux.

Dans notre travail, l'étude des caractéristiques dynamiques (modules) dans le plan complexe (diagramme Cole-Cole) sera établie afin de prédire le comportement viscoélastique et évaluer les propriétés intrinsèques de notre matériau. L'utilisation du module complexe permet de généraliser aux matériaux viscoélastiques des méthodes de résolution de problèmes mécaniques développées pour les matériaux élastiques.

3.7.3. Courbe dans le plan Cole-Cole

Il s'agit d'une représentation dans le plan complexe du module de perte E" (partie imaginaire de E*) en fonction du module de conservation E' (partie réelle de E*). La courbe obtenue est caractéristique du polymère étudié. Lorsque le polymère obéit au principe de superposition Temps-Température, les points expérimentaux, obtenus pour différentes températures et fréquences, permettent de donner une courbe unique. Cette courbe se caractérise par une allure dissymétrique. Cette représentation, introduite par Cole(158), est appelée diagramme Cole-Cole. La courbe Cole-Cole permet de définir 4 grandeurs(159) :

E'= E_0 : module relaxé qui correspond aux basses fréquences ou aux hautes températures. E' = E_∞ : module instantané correspondant aux basses températures ou aux hautes fréquences. - les valeurs α et β des angles de raccordement de la courbe avec l'axe des réels aux points E_0 et E_∞.

La Figure I.26 représente un exemple de diagramme Cole-Cole pour l'époxy.

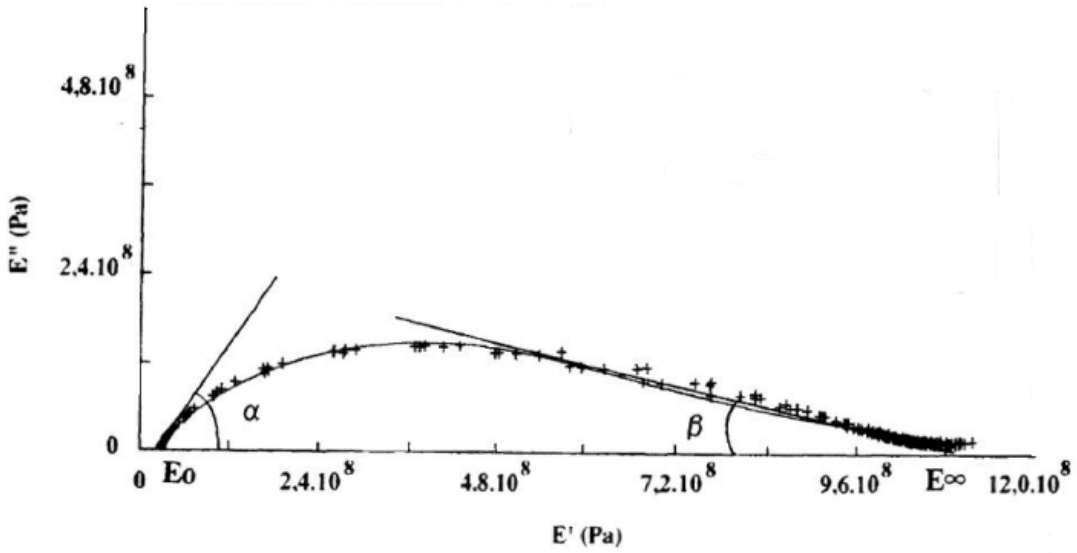


Figure I.23. Diagramme Cole-Cole d'une matrice époxy(159).

A partir de la Cole-Cole, il est possible de décrire le comportement viscoélastique du polymère en utilisant divers modèles phénoménologiques.

3.7.4. Modèles biparaboliques

Elément parabolique

L'élément parabolique est un modèle analogique dont le comportement est intermédiaire entre celui d'un ressort et d'un amortisseur. Il présente une fonction de fluage de type parabolique et donc un module complexe E* qui s'écrit comme suit :

$$E^* = (\mathrm{i}\omega\tau)^K \qquad (26)$$

Avec

i : nombre complexe défini par $i^2 = -1$

ω = 2πf : la pulsation, avec f la fréquence.

k : paramètre tel que 0<k<1

τ : temps caractéristique qui dépend de la température.

La représentation de L'élément parabolique par un modèle de Maxwell (ou de Kelvin-Voigt) généralisé nécessite une infinité d'éléments (ressorts + amortisseurs)(160).

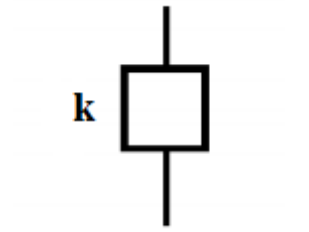


Figure I.24. Représentation du modèle parabolique élémentaire.

Différents modèles biparaboliques

Modèle biparabolique série

Le modèle biparabolique série est un modèle analogique à 4 paramètres qui est constitué d'un ressort de raideur E_∞ (représentant le module instantané) en série avec deux amortisseurs à lois de fluage paraboliques de paramètres k et k'. Ce modèle peut être représenté par une infinité d'éléments de Maxwell en parallèle ou de Kelvin-Voigt en série d'éléments.

Le module complexe E* s'écrit comme suit :

$$E^* = \frac{E_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{-k} + Q(i\omega\tau)^{-k'}} \qquad (27)$$

Avec

i : nombre complexe défini par $i^2 = -1$,

$\omega = 2\pi f$: pulsation

E_∞ : Module instantané, limite du module complexe quand ω_τ tend vers l'infini

k, k' : paramètres que 0<k'<k<1,

Q : paramètre d'ajustement

τ : temps caractéristique.

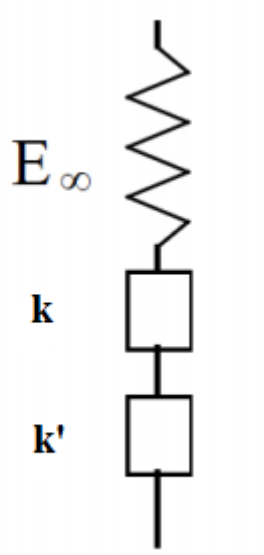


Figure I.25. Représentation du modèle biparabolique série(160).

Modèle biparabolique (limité)

Le modèle biparaboliques limité consiste à ajouter au modèle biparaboliques série un ressort en parallèle de très faible rigidité par rapport à E_∞ (Figure I.29). C'est un modèle analogique qui permet de représenter le comportement viscoélastique du polymère à travers la détermination de ces six paramètres (E_0, E_∞, k, k', Q, τ). Ces six constantes pourraient être obtenues par un procédé d'optimisation à partir des résultats de module complexe.

Le module complexe E* s'écrit comme suit :

$$E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + (i\omega\tau)^{-k} + Q(i\omega\tau)^{-k'}} \qquad (28)$$

Avec les mêmes annotations que précédemment et E_0 le module statique ou relaxé.

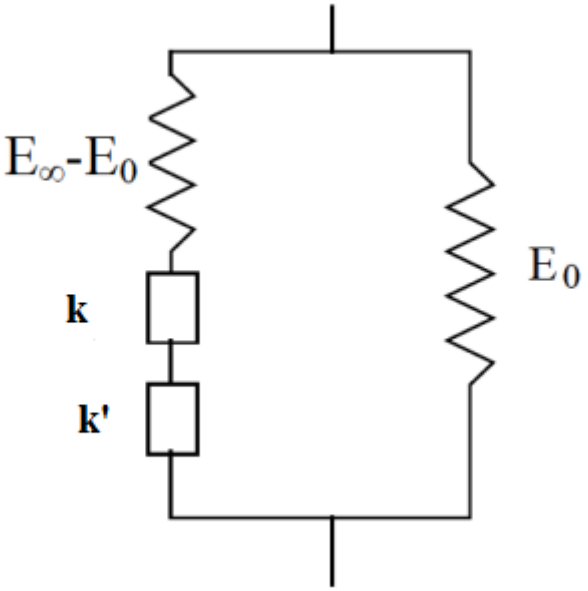


Figure I.26.Représentation du modèle biparabolique(160).

Dans notre travail, le modèle biparabolique sera utilisé pour décrire le comportement viscoélastique du matériau d'étude.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, des aspects généraux des polymères, leurs classes ainsi que leurs propriétés ont été présentés. Une attention particulière a été accordée à la morphologie des mélanges immiscibles de polymères. La morphologie des mélanges a une influence importante sur les propriétés macroscopiques. Ensuite, les notions des masses moléculaires et de la distribution de masse ont été rapportées. La masse moléculaire et les masses molaires moyennes présentent un effet prépondérant sur la mise en œuvre et les caractéristiques finales des polymères. La notion d'enchevêtrements et la relation entre la masse molaire et la viscosité des polymères ont été également détaillées. Dans la deuxième partie, un état d'art sur le vieillissement hydrolytique des matériaux a été présenté. La dégradation par hydrolyse enzymatique est une méthode utilisée pour changer la masse molaire et les propriétés des polymères, essentiellement des polyesters aliphatiques. La troisième partie de ce chapitre a été dédiée à la présentation des différents types de PMF. Ces matériaux intelligents, essentiellement utilisés dans le domaine biomédical et le domaine aéronautique, représentent le noyau de notre étude. Le mécanisme de mémoire de forme ainsi que le cycle mémoire (chauffage, déformation, fixation et recouvrance) ont été décrits. La notion de l'EMF a été également détaillée. Le concept des mélanges des PMF et sa relation avec l'effet mémoire a été

aussi rapporté. Les méthodes de fabrication et les domaines d'applications des PMF ont été également présentés. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous avons rapporté les différents approches et modèles développés dans la littérature pour modéliser le comportement viscoélastique des polymères et le mécanisme de mémoire de forme. Les modèles biparaboliques ont été particulièrement présentés.

L'EMF des polymères concerne non seulement des changements macroscopiques mais également des changements microscopiques. La variation des propriétés microstructurales, mécaniques et viscoélastiques du PMF pourrait impacter son effet mémoire. Donc, il s'avère essentiel d'étudier la relation entre la masse molaire et les propriétés du PMF, d'une part, et son effet mémoire, d'autre part.

La relation contrainte-déformation-température permettra de suivre l'évolution du polymère durant le cycle de MF. La réponse thermomécanique du PMF dépend de ses propriétés microstructurales. Une caractérisation efficace des propriétés physico-chimiques des polymères étudiés est indispensable pour déterminer les différents paramètres influents sur le mécanisme de l'EMF.

Chapitre II
Matériaux et Méthodes

Introduction

Ce chapitre est dédié à la présentation et la caractérisation des matériaux ainsi que les procédures et protocoles expérimentaux utilisés durant cette étude. La première partie de ce chapitre présente les matériaux d'étude et leurs méthodes de mise en œuvre. La deuxième partie détaille les protocoles expérimentaux qui ont permis d'évaluer les propriétés morphologiques, viscoélastiques et mécaniques des matériaux de référence. Une attention particulière a été attribuée au protocole permettant d'examiner l'effet mémoire de forme du matériau. La dernière partie est dédiée à la description du protocole d'hydrolyse enzymatique.

1. Matériaux

1.1. Poly(Caprolactone) PCL

Le Poly(Caprolactone) PCL est un polyester aliphatique. Le PCL *CAPA 6800* a été choisi pour notre étude. Il est commercialisé par Perstrop Limited UK. Son degré de cristallinité se situe entre 50% et 60%. Sa formule chimique est sous la forme : $[-O\ -(CH_2)_5\ -CO\ -]_n$. La Figure II.1 expose la réaction de production du PCL.

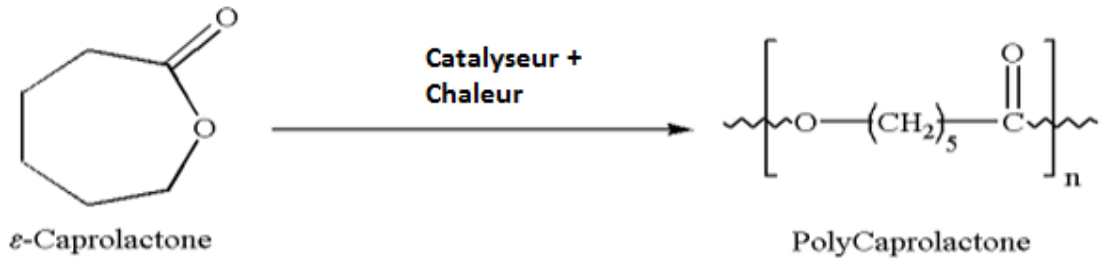


Figure II.1. Polymérisation du PCL(161).

1.2. Styrène-Butadiène-Styrène SBS

Le Styrène-Butadiène-Styrène SBS est un copolymère dont la chaîne principale est composée de deux segments rigides de polystyrène (PS) sur les deux cotés et d'un segment souple de polybutadiène (PB) au milieu (Figure II.2).

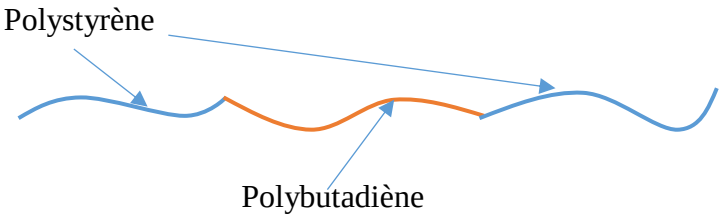


Figure II.2. Composition d'une chaîne principale du SBS.

Le SBS que nous avons utilisé pour notre étude est commercialisé par Sinopec Groupe. Sa structure chimique est présentée dans la Figure II.3.

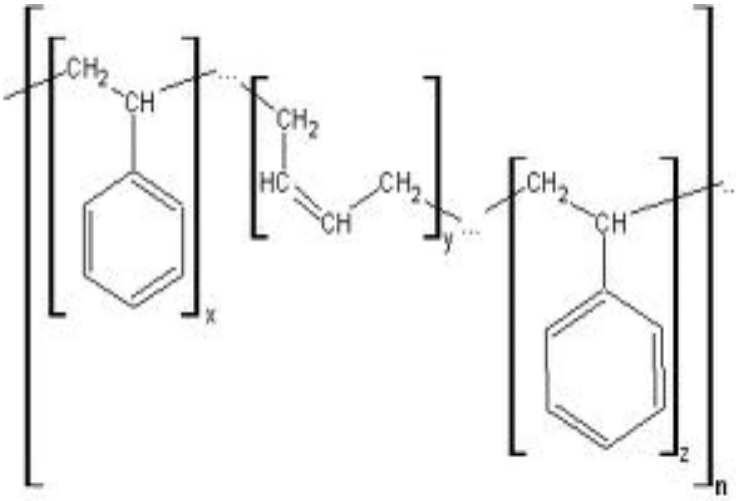


Figure II.3. Structure chimique du SBS(162).

1.3. Mélange (40%PCL / 60%SBS)

Pour notre étude, un mélange composé de *40 % de Poly(Caprolactone) (PCL) et de 60% de styrène Butadiène Styrène (SBS)* a été utilisé. Selon plusieurs études (5,163), ce mélange pourrait conduire à la formation d'un polymère à mémoire de forme. En effet, Zhang et al(5) ont rapporté qu'un mélange de deux polymères immiscibles peut former un PMF avec des propriétés ajustables selon la quantité de chaque constituant. Ils ont mélangé ces deux polymères (PCL et SBS) à différentes concentrations (%). Puis, ils ont étudié l'effet mémoire de forme de ce mélange immiscible. Il a été démontré que la quantité du SBS et du PCL mise en jeu détermine

la capacité de recouvrance et de fixation d'un tel mélange à mémoire de forme. Il a été observé que le taux de recouvrance et de fixation maximal est obtenu avec un mélange ayant une quantité du PCL entre 30% et 50%. Ce résultat est représenté dans la Figure II.4. Cependant, cette étude n'a pas caractérisé la propriété mémoire de forme de ce mélange. Aussi on n'y trouve aucune analyse de la relation entre l'effet mémoire de forme et les propriétés mécaniques et viscoélastiques de ce mélange. En outre, Tcharkhtchi et al. ont signalé dans une autre étude(163) qu'un mélange de 40% de PCL et 60% de SBS donne un taux de recouvrance total. Pour ce mélange immiscible, le PCL représente la phase dure et le SBS représente la phase souple.

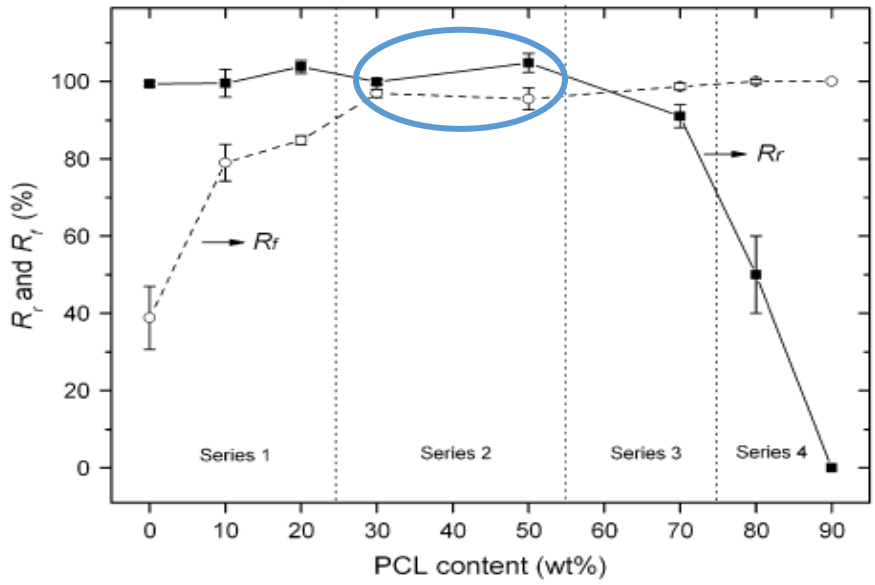


Figure II.4. Evolution de taux de recouvrance et de taux de fixation en fonction de la quantité du PCL(5).

1.4. Mise en œuvre des Matériaux

Le PCL et le SBS se présentent à l'état brut sous forme de poudre. Les éprouvettes utilisées lors de nos essais ont été obtenues par deux processus de fabrication classiques. Ce mélange a été tout à bord extrudé, afin d'avoir une homogénéité dans la composition, puis injecté dans un moule afin d'avoir la forme finale des éprouvettes.

L'extrusion a été réalisée en utilisant une extrudeuse bi-vis de HAAKE PolyLab System.

Pour le PCL, les conditions d'extrusion sont :

- Températures entre 50°Cet 80°C,
- Vitesse de 300 tr/min,
- Refroidissement à l'eau.

Concernant le SBS et le mélange (40% PCL et 60% SBS), les conditions d'extrusion sont les suivantes :

- Températures entre 80°Cet 180°C,
- Vitesse de 300 tr/min,
- Refroidissement à l'eau.

Des granulés de PCL, SBS et de mélange ont été obtenus. Ces granulés ont été ensuite introduits dans la machine d'injection Codim Multiprocessor System afin d'obtenir les éprouvettes finales.
Les paramètres d'injection du PCL sont :

- Températures entre 50°Cet 90°C,
- Vitesse d'injection de $10mm/s$,
- Pression de 50 bars.

Pour le mélange, l'injection a été réalisée sous les conditions suivantes :

- Températures entre 80°Cet 180°C,
- Vitesse d'injection de $10mm/s$,
- La pression de 45 bars.

A la fin de cette étape, nous avons obtenu des éprouvettes de PCL, de SBS et du mélange de forme haltère (Figure II.5) selon la norme ISO 527-2, 5A(164). Les dimensions des éprouvettes obtenues sont données en Tableau II.1.

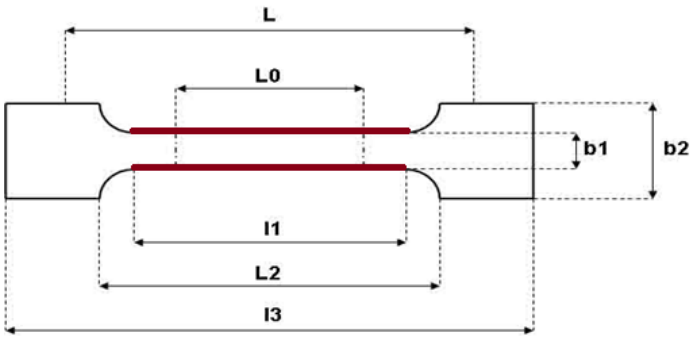


Figure II.5. Forme des éprouvettes fabriquées(164).

Tableau II.1. Dimension des éprouvettes d'étude(164).

Norme	Type d'éprouvette	l3	l1	b2	b1	h	L0	L	Forme
ISO 527-2	5A	> 75	25 ± 1	12,5±1	4±0,1	> 2	20 ± 0,5	50 ± 2	Haltère

2. Techniques d'analyse

2.1. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Afin de déterminer les masses molaires moyennes et de caractériser la courbe de distribution des masses (MWD), la chromatographie par perméation de gel (GPC ou SEC) a été employée. Les essais de GPC ont été réalisés en utilisant une machine HPLC GPC Waters 717+. Le choix d'un bon dissolvant est essentiel lors de la réalisation des tests GPC. Pour notre étude, nous avons utilisé le Tétrahydrofurane (THF) comme solvant qui offre une bonne solubilité du PCL(165). La GPC nécessite un étalonnage à l'aide de la courbe de distribution de masse d'un polymère standard. Dans notre cas, nous avons utilisé comme standard le polystyrène (PS) avec des masses moléculaires connues. La courbe MWD de PS, appelée courbe de calibration, permet de calculer M_w, M_n, et I.

Durant cette étude, seule la variation de masse molaire de PCL sera évaluée. Les essais de GPC ont été réalisés afin d'évaluer M_w, M_n, et I du PCL dans le mélange (40%PCL / 60%SBS). Ces valeurs sont alors déterminées selon les équations suivantes :

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \qquad (29)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \qquad (30)$$

$$I = \frac{M_W}{M_n} \qquad (31)$$

Avec: N_i est le nombre des macromolécules et M_i est la masse moléculaire.

La Figure II.6 présente la courbe de distribution de masse de PCL de référence. Le Tableau II.2 illustre les valeurs de M_w, M_n et I du PCL dans le mélange.

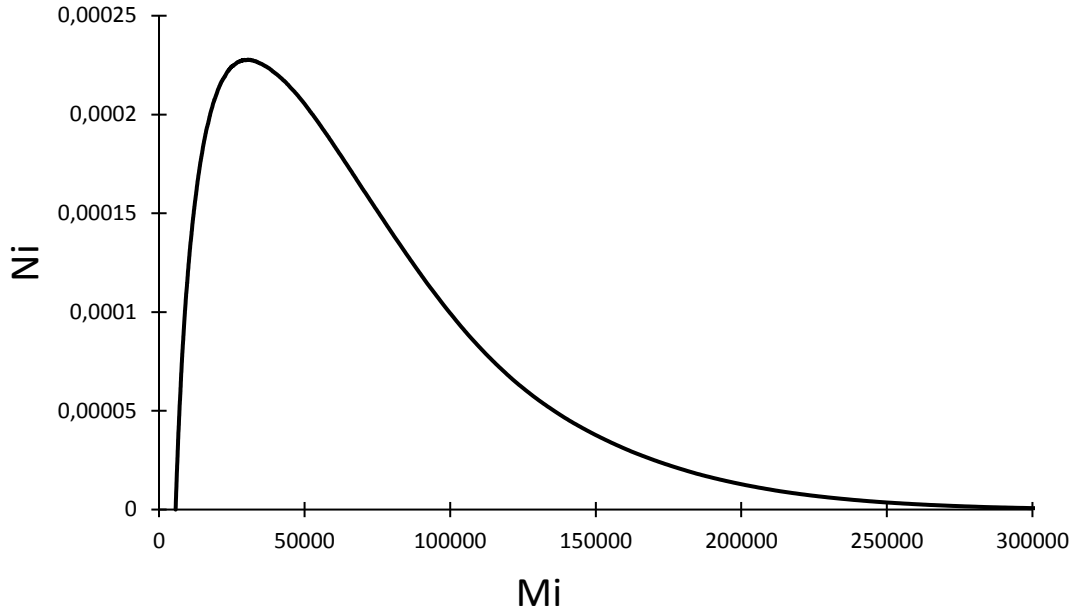


Figure II.6.Courbe de distribution de masse du PCL.

Les résultats de GPC montrent que le PCL dispose d'une masse molaire moyenne en masse de $\boldsymbol{71223 g/mol}$ et d'une masse molaire moyenne en nombre de $\boldsymbol{41970 g/mol}$. M_n est associée aux propriétés colligatives du polymère, tandis que $\boldsymbol{M_w}$ est associée aux propriétés physiques. Pour les polymères, $\boldsymbol{M_w}$ décrit la longueur des chaînes individuelles. La masse molaire du PCL utilisé est relativement élevée. Ce qui se traduit par des chaînes molaires plus longues et donc un degré d'enchevêtrement plus élevé(166). Le ratio de $\boldsymbol{M_w}$ par rapport à $\boldsymbol{M_n}$ permet de déterminer l'indice de polydispersité I qui caractérise la largeur de la courbe MWD du PCL. Pour le PCL de référence le ratio I est égal à 1,69. Ce résultat signifie que le PCL a une distribution de largeur moyenne puisque $\boldsymbol{1.2 < I < 2}$.

Tableau II.2.M_w, M_n, et Idu PCL dans le mélange.

$\boldsymbol{M_w}$ **[g/mol]**	$\boldsymbol{M_n}$ **[g/mol]**	**I**
71223	41970	1.69

2.2. Analyse calorimétrique différentiel (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) *"Differential Scanning Calorimetry"* est une technique qui permet d'analyser les transitions thermiques des polymères. La DSC permet de caractériser les transitions de phase du polymère étudié. Elle permet ainsi de déterminer : la

température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_c), et l'enthalpie de fusion (ΔH_f). ΔH_f permet de calculer le taux de cristallinité (X_c) en utilisant la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} * 100 \qquad (32)$$

Avec ΔH_{f0}: l'enthalpie de fusion du matériau pur totalement cristallin. Pour le PCL ΔH_{f0} est égale à 142 J/g(167).

Les analyses de DSC ont été effectuées via la machine DSC Q1000 V9.0 Build 275 TA Instruments. L'appareil a été calibré en utilisant l'indium. Des coupelles contenant le matériau ayant une masse entre 7g et 8g ont été préparées. Ensuite, ces échantillons ont été soumis à un cycle de 1erchauffage/refroidissement/2ème chauffage. La température varie entre -80°C et 80°C avec une rampe constante de $5°C/min$.

Ces essais permettent de déterminer les propriétés T_f, T_c et X_c du PCL et du mélange. Le SBS est un polymère amorphe qui ne dispose ni du point de fusion ni de cristallisation. La Figure II.7 présente la courbe de flux de chaleur du PCL et du mélange (PCL/SBS).

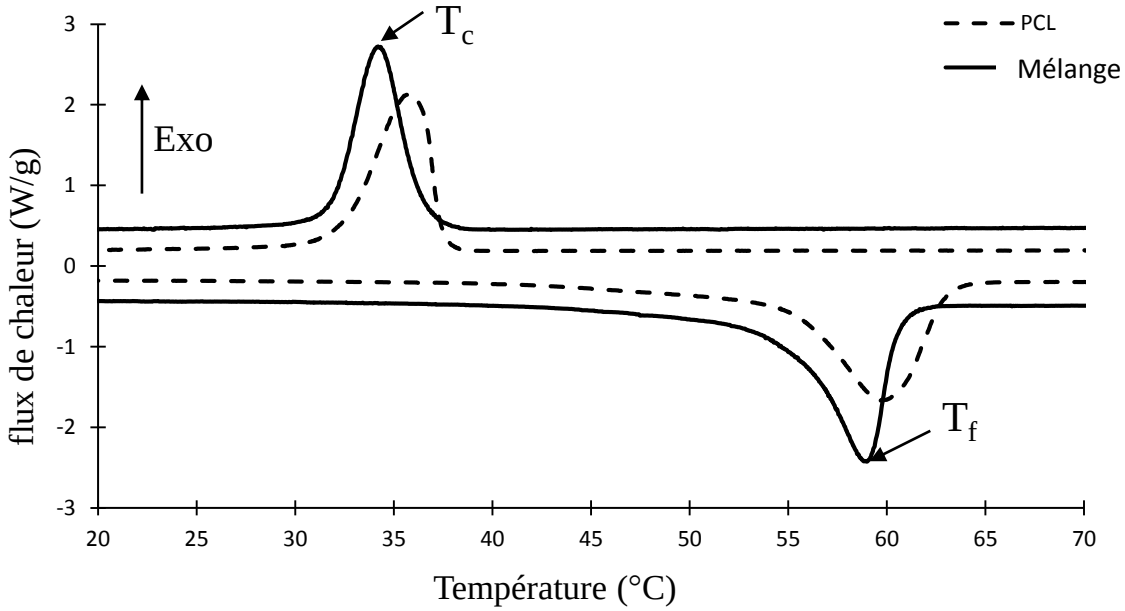


Figure II.7.Courbe DSC du PCL et du mélange (PCL/SBS).

On remarque qu'à l'issu de l'essai de DSC, la courbe de flux de chaleur en fonction de la température du PCL présente deux pics. Un premier pic exothermique apparait à 35.7°C qui caractérise la température de cristallisation T_c du PCL. Un deuxième pic endothermique apparait à 59.7°C qui caractérise sa température de fusion T_f. Le taux de cristallinité X_c du PCL, calculé à partir de l'équation 32, est égal à 50.5%. Ce résultat confirme le caractère semi-

cristallin du PCL. De même, la courbe de flux de chaleur du mélange présente 2 pics. Le premier apparait à 34.1°C qui correspond à la T_c. Le second apparait à 58.9°C qui correspond à la T_f. Les résultats de DSC indiquent que le taux de cristallinité du mélange est égal à 51.4%. Il est important de mentionner que le pourcentage de SBS est éliminé dans le calcul de X_c du mélange. Ce taux de cristallinité ainsi que les températures de fusion et de cristallinité du mélange correspondent à la phase du PCL.

2.3. Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique (DMA) *''Dynamic Mechanical Analysis ''*est une méthode qui permet d'évaluer les températures de transition, les propriétés mécaniques et le comportement viscoélastique du matériau.

Pour notre étude, la DMA est utilisée pour déterminer les températures de transition vitreuse (T_α) du PCL, du SBS et du mélange. Les essais ont été réalisés avec une machine DMA de type Q800 TA Instruments, selon les conditions suivantes :

- mode de sollicitation en traction à une fréquence de 1 Hz
- une plage de température qui varie entre -100°C et 100°C à une rampe de $5°C/min$.

Les courbes de Tan-Delta en fonction de la température des trois matériaux (PCL, SBS, mélange) sont présentées dans La Figure II.8. Le paramètre Tan Delta mesure l'amortissement durant la déformation dynamique, traduisant la capacité du matériau viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique sous forme de chaleur. La courbe Tan Delta présente des pics qui correspondent directement aux valeurs de T_α.

Selon les résultats des analyses DMA, le PCL montre un seul pic à -40.1°C, qui correspond à sa température de transition vitreuse T_α. De même, le SBS montre aussi un seul pic à -76°C, qui correspond à sa T_α. Cependant, la courbe Tan-Delta du mélange présente deux pics distincts. Le premier est à -80.7°C et le deuxième est à -39.7°C. Ces deux températures correspondent aux deux T_α du mélange (PCL/SBS). En effet, la présence de deux températures de transition vitreuse montre que les deux matériaux du mélange sont immiscibles. Ce résultat est en cohérence avec le travail de Zhang et al(5). La plus faible température ($T_{\alpha1}$) est associée à la phase souple du mélange (SBS). Tandis que la température la plus élevée ($T_{\alpha2}$) est associée à sa phase dure (PCL).

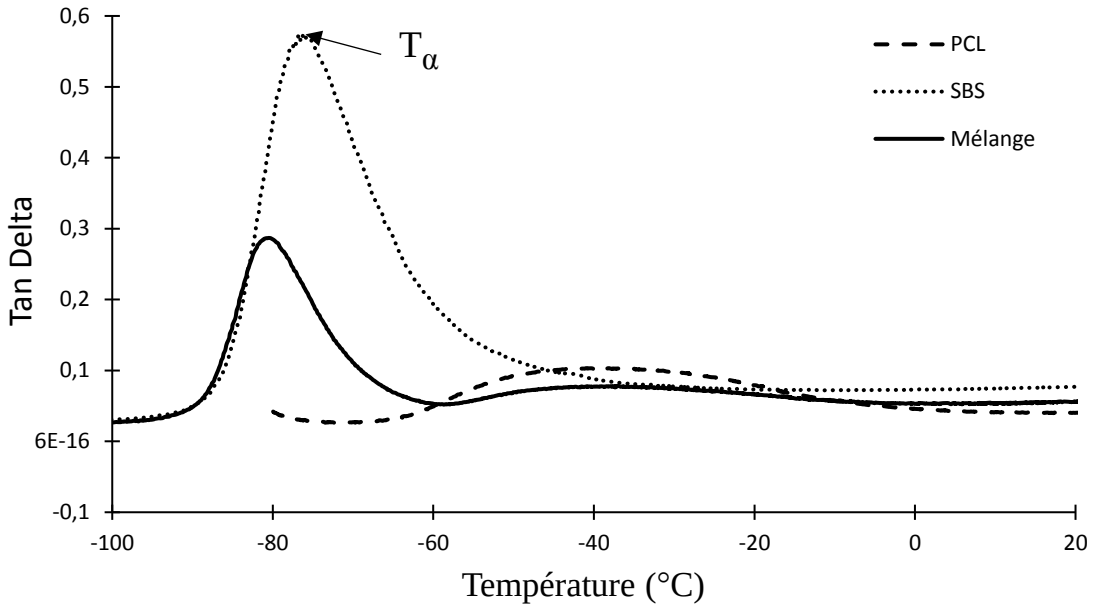


Figure II.8.Courbe Tan Delta de: PCL, SBS, et mélange

Les propriétés thermiques du PCL, du SBS, et du mélange (SBS/PCL) sont récapitulées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3. Propriétés thermiques des matériaux d'étude.

Matériau	$T_{\alpha 1}$ (°C)	$T_{\alpha 2}$ (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f(J/g)	X_c (%)
PCL		$-40.1°C$	59.7	35.7	71.7	50.5
SBS	$-76°C$					
Mélange	$-80.7°C$	$-39.7°C$	58.9	34.1	73	51.4

2.4. Rhéologie à l'état fondu

La rhéologie à l'état fondu est une technique qui permet d'évaluer expérimentalement le comportement et les propriétés viscoélastiques des polymères. L'essai de rhéologie a été mené en utilisant un rhéomètre rotatif MCR 502 d'Anton Paar. Les échantillons ont été soumis à des tests isothermes avec une température de 90°C pour le PCL et 180°C pour le mélange, le PCL et le SBS. La déformation d'essai est constante, de 0.02%, et la fréquence angulaire varie entre $0.1 rad/s$ et $100 rad/s$. Tous les essais ont été effectués sous air et avec une configuration plan-plan de deux plateaux de rhéomètre ayant un intervalle entre eux de $1 mm$.

2.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) *"Scanning Electron Microscopy"* est une technique qui se base sur l'interaction matière-électron. En effet, le principe du MEB est de faire correspondre le déplacement d'un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons, et qui est focalisé sur la surface d'échantillon à analyser de manière synchrone, avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique.

Les observations MEB ont été réalisées en utilisant une machine de type Hitachi 4800 avec une tension de **5V à 10V** pour caractériser la morphologie du mélange et analyser l'interface PCL/SBS. Avant de les analyser au MEB, les échantillons ont été coupés transversalement *in situ* dans un bain d'azote liquide, puis métallisés. La Figure II.9 représente le résultat des observations MEB du mélange PCL/SBS.

Les images MEB montrent bien l'existence de deux zones différentes. Les régions claires ou brillantes correspondent à la phase dure (PCL). Tandis que les régions sombres correspondent à la phase souple (SBS). L'existence de deux régions distinctes montrent bien l'immiscibilité de deux polymères car l'intrinsèque immiscibilité entre le PCL et le SBS conduit toujours à une séparation de phases dans leur mélange. Ce résultat est en accord avec le résultat obtenu par les essais de DMA, où nous avons indiqué la présence de deux températures de transition vitreuse différentes, une correspondant à la phase du PCL et l'autre à la phase du SBS. D'autre part, puisque la quantité du PCL est élevée (40%), elle ne forme pas une phase dispersée et discontinue dans la matrice SBS (60%). En effet, les deux polymères constituent deux phases continues dans le mélange. Cette continuité de phase peut indiquer que bien que les deux polymères constituant le mélange (PCL/SBS) soient immiscibles, ils sont compatibles. La morphologie co-continue qui est associé à l'interpénétration des deux polymères immiscibles pourrait conduire à une certaine compatibilité(34). De plus, on peut supposer que le PCL et le SBS forment deux phases avec une bonne adhésion entre eux à l'interface grâce à une certaine miscibilité partielle. Ce résultat est en accord avec le travail de Zhang et al(5) qui ont mélangé ces deux polymères (PCL et SBS) avec des pourcentages différents. Ils ont indiqué, à partir des observations de microscope à force atomique, que lorsque la quantité du PCL dans le mélange (SBS/PCL) augmente, la phase du PCL se transforme d'un caractère dispersé à un caractère continu. En effet, lorsque le pourcentage du PCL est inférieure à 20%, ce polymère constitue une région dispersée dans la matrice SBS. Tandis que si le pourcentage du PCL est supérieure à 30%, sa phase devient de plus en plus continue.

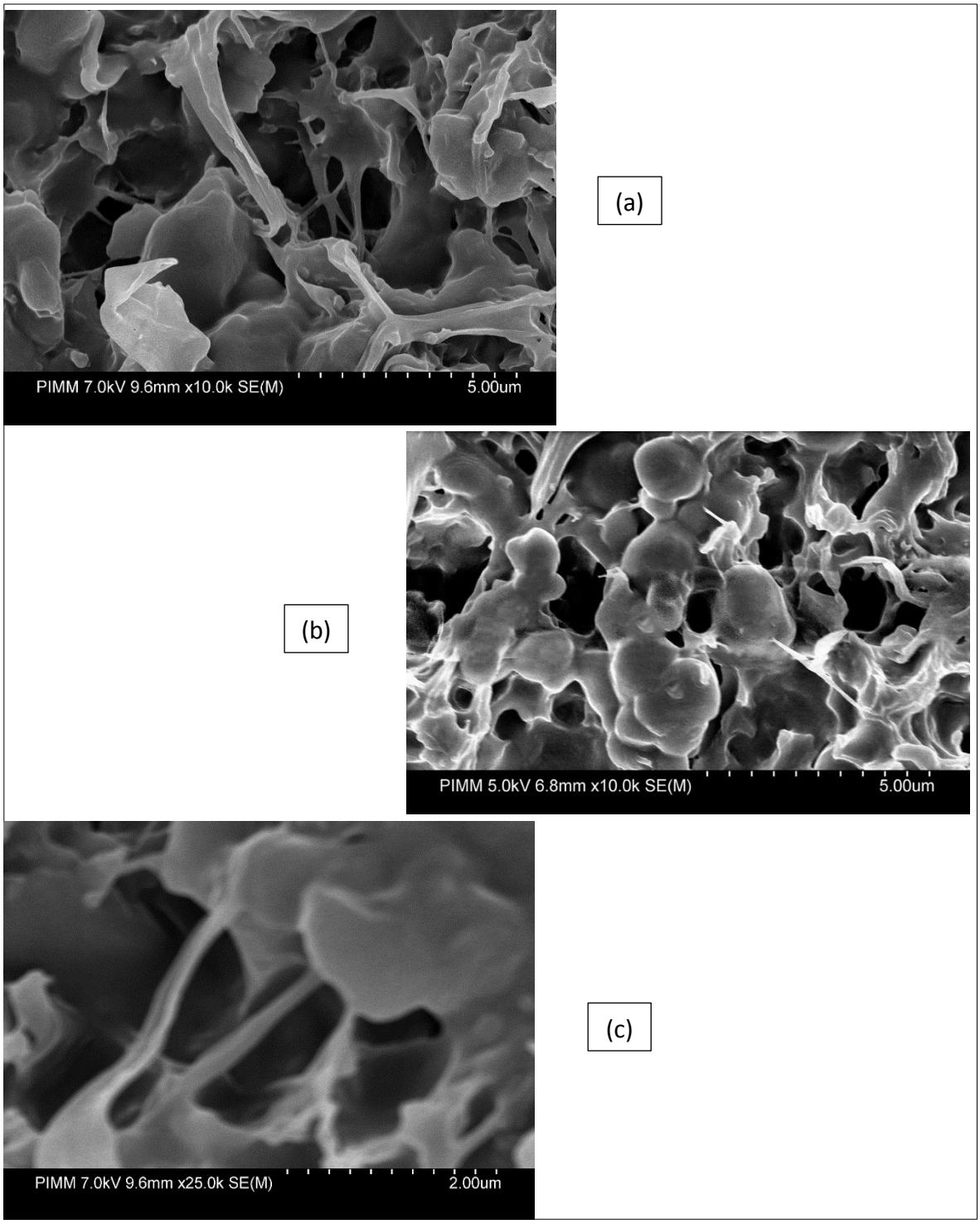


Figure II.9.Images MEB du mélange (40%PCL / 60%SBS) : (a) et (b) 5 um ; (c) 2 um.

2.6. Essais de traction

L'essai de traction sert à caractériser le comportement élastique et les propriétés mécaniques d'un matériau. Il permet également de mesurer le module de Young apparent, l'allongement, la contrainte à la rupture, et la limite d'élasticité… Les essais de traction ont été effectués à travers une machine Instron-5966 avec une cellule de 10 KN de force selon la norme NF ISO 6239. La

vitesse de déformation est de 6 mm/min. Cette machine de traction est équipée d'un four, pour les essais à différentes températures, et d'une caméra pour suivre la déformation entre deux points (Figure II.10). La contrainte en fonction de la déformation est alors enregistrée.



Figure II.10. Eprouvette utilisé lors d'un essai de traction.

Les propriétés mécaniques du PCL, du SBS et du mélange ont été évaluées en effectuant des tests de traction à la rupture à température ambiante. Les résultats sont représentés dans la Figure II.11 et le Tableau II.4.

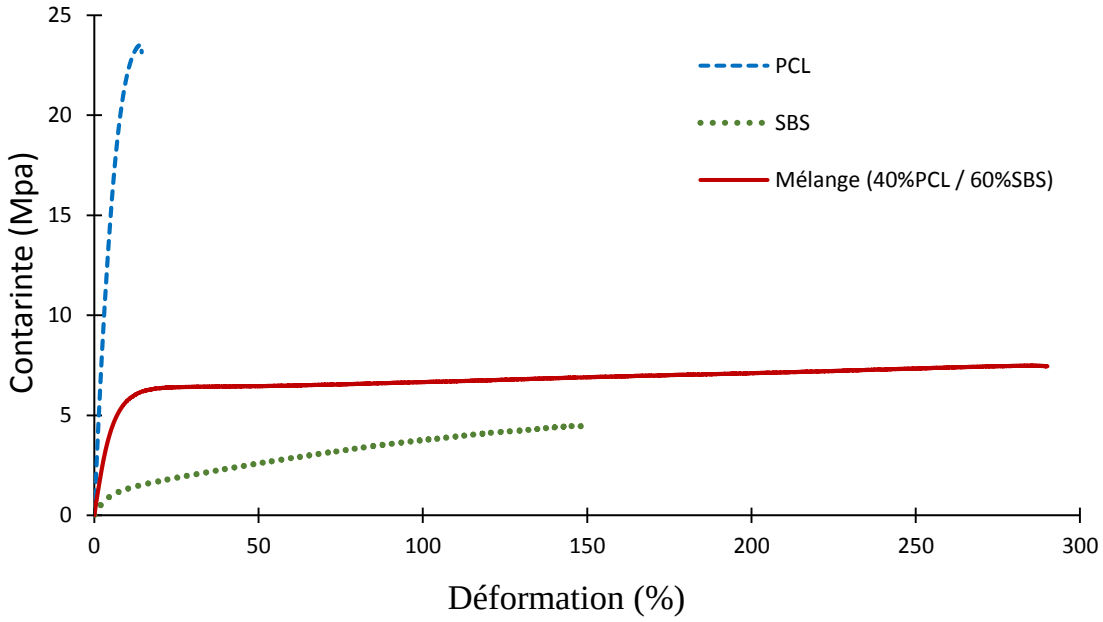


Figure II.11.Courbe de traction à la rupture de : PCL, SBS, Mélange.

Selon ces résultats, le PCL, le SBS, et le mélange présentent chacun un comportement mécanique différent. En effet, le PCL montre un module de Young (E) de 406 ± 5 Mpa, qui est plus élevé que celui de SBS (27 ± 5 Mpa) ainsi que celui du mélange (116 ± 5 Mpa). Ce qui confirme que le PCL est le matériau le plus rigide dans le mélange (Tableau II.4). Le PCL indique un comportement fragile par rapport au SBS et à leur mélange puisque sa déformation

à la rupture ε_r est relativement faible (14%) par rapport à celle de SBS (149%). La courbe de traction du mélange expose deux zones de déformation linéaire différentes : une zone élastique (6 à 8% de déformation) et une zone plastique (> 8% de déformation). Le mélange (PCL/SBS) montre un caractère ductile car il présente une capacité d'allongement importante avant la rupture ($\varepsilon_r = 292\%$), qui est plus ductile que le SBS seul. L'amélioration de la ductilité du mélange par rapport au PCL et au SBS purs pourrait être expliquée par la bonne compatibilité entre les deux polymères. Dans des études précédentes, Massardier(168) a indiqué que pour le mélange (Polyamide 6 (PA6) / L'acrylonitrile butadiène styrène (ABS)), une bonne compatibilité entre les deux polymères qui constituent ce mélange améliorait ses propriétés mécaniques. En outre, il a montré qu'en greffant sur le mélange une certaine quantité de l'anhydride maléique, utilisé comme agent compatibilisant, les propriétés mécaniques du mélange (PA6/ABS) se sont amendées. Il a été expliqué que lorsque la compatibilité entre les deux polymères constituant le mélange augmente, le module de Young s'améliore et l'allongement à la rupture s'accroît.

Tableau II.4. Propriétés mécaniques du PCL, SBS, Mélange.

Matériau	Module de Young E (MPa)	Déformation à la rupture ε_r (%)	Contrainte à la rupture σ_r (MPa)
PCL	406±5	14±1	23±1
SBS	27±5	149±5	4±1
Mélange	116±5	292±5	7±1

3. Protocoles expérimentaux

3.1 Echantillonnage par hydrolyse enzymatique

L'hydrolyse enzymatique a été réalisée afin de changer la masse molaire et les propriétés mécaniques et physico-chimiques du PCL. La dégradation hydrolytique a été effectuée sur des échantillons ayant les dimensions suivantes : $25 \times 4 \times 2\ mm^3$. Des éprouvettes du PCL pur, du SBS et du mélange (40%PCL/60%SBS) ont été immergées dans un récipient rempli de solution enzymatique pendant 4 semaines à $37°C$. Cette solution a été préparée en dissolvant dans l'eau distillée une enzyme Amano Lipase de Pseudomonas fluorescens ($2.5\ \mu g/ml$) et un phosphate salin tampon (PBS). La solution a été changée deux fois par semaine afin de

conserver l'activité de l'enzyme. L'enzyme et le PBS ont été fournis par Sigma Alderich. D'une façon périodique, les échantillons ont été retirés de la solution et puis séchés sous vide. A noter qu'au début du vieillissement hydrolytique, les prélèvements ont été effectués toutes les 24h. A partir du 4ème jour, les prélèvements sont faits tous les 3 jours. Ces spécimens hydrolysés ont été ensuite soumis à des tests mécaniques et physico-chimiques.

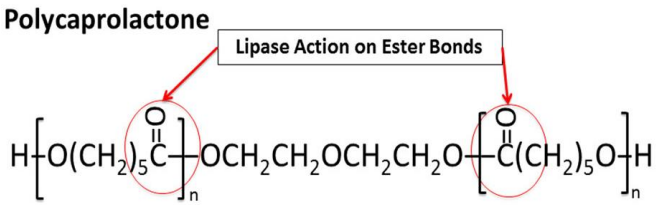


Figure II.12. Effet de l'enzyme de type Lipase sur le PCL(169).

A la fin de l'hydrolyse enzymatique, des échantillons du mélange (PCL/SBS) à différentes masses molaires du PCL seront obtenus (Tableau II.5). Les détails de ce résultat seront présentés dans le chapitre 3.

Tableau II.5. Evolution de M_w avec le temps d'hydrolyse.

Temps d'hydrolyse [jours]	M_w (PCL) [g/mol]
0	M_{w1}= 71220
7	M_{w2}= 68760
15	M_{w3}=66480
21	M_{w4}= 64740
25	M_{w5}= 62800

3.2. Essais de mémoire de forme

Afin d'évaluer l'effet mémoire du mélange (PCL/SBS), des essais de mémoire de forme ont été réalisés. Un cycle de mémoire de forme consiste à :

(1) Chauffer l'éprouvette à $40°C$ et étirer l'échantillon à un certain taux de déformation avec une vitesse de $6mm/min$ (Essai de traction).
(2) Refroidir le matériau jusqu'à la température ambiante (étape de fixation).
(3) Relâcher les mors, libérer l'éprouvette de toute contrainte. La forme temporaire est alors obtenue.
(4) Réchauffer l'échantillon jusqu'à $58°C$ (étape de recouvrance). A noter que le test de recouvrance n'est pas isotherme mais il a été effectué suivant une rampe de chauffe de $1°C/min$.

Ce cycle avec ces conditions sera utilisé pour tous les essais de mémoire de forme tout au long de ce travail.

Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, les matériaux de l'étude ; PCL, SBS et leur mélange (40%PCL / 60%SBS), ainsi que leurs méthodes de leur mise en œuvre (extrusion et injection) ont été représentés. Afin de déterminer la masse molaire et la distribution de masse du PCL et d'évaluer les propriétés thermiques, physico-chimiques, morphologiques, viscoélastiques et mécaniques de ces matériaux, des essais de GPC, DSC, DMA, rhéologie à l'état fondu, des observations MEB, et des tests de traction ont été réalisés. La présence de deux températures de transition vitreuse $T_{\alpha 1}$, correspondant à la phase du SBS, et $T_{\alpha 2}$, correspondant à la phase du PCL, confirme le caractère immiscible du mélange (PCL/SBS). Ceci est conforme avec les observations MEB qui ont indiqué la séparation de phases entre les deux polymères constituants le mélange. D'autre part, malgré l'intrinsèque immiscibilité, les deux polymères qui forment le mélange présente une certaine compatibilité. Cette compatibilité se traduit par :

- Les essais de DSC qui ont montré que T_c, T_m et X_c du mélange correspondent à la phase du PCL.
- Les essais de traction qui ont indiqué que le module de Young du mélange s'améliore et que son allongement à la rupture augmente.
- Les observations MEB qui ont révélé que les deux phases du PCL et de SBS présentent une certaine continuité dans le mélange.

De plus, le PCL utilisé dans le mélange a une masse molaire moyenne en masse relativement élevée ($M_w = 71Kg/mol$). En général, ce paramètre est associé à des plus longues chaines des segments dures, à un degré d'enchevêtrement élevé et à la présence des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Ceci induit une stabilité des réticulations physiques plus importante. Les

protocoles expérimentaux des essais de mémoire de forme et du vieillissement par hydrolyse enzymatique ont été présentés.

Chapitre III
Echantillonnage et vieillissement hydrolytique du PCL et du mélange (PCL/SBS)

Introduction

L'hydrolyse est le mécanisme de dégradation principal des polyesters aliphatiques tel que le PCL. L'utilisation des enzymes de type Lipase favorise l'hydrolyse du PCL. Dans la première partie de ce chapitre, l'influence de l'hydrolyse, catalysée par l'enzyme Amano Lipase de Pseudomonas fluorescens, sur les propriétés mécaniques, physico-chimiques et viscoélastiques du PCL pur a été évaluée. Dans la deuxième partie, le changement de la masse molaire du PCL dans le mélange a été étudié après des hydrolyses enzymatiques. Ensuite, l'influence du changement de la masse molaire moyenne du PCL sur la structure du mélange (PCL/SBS) sera étudiée.

1. Influence de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du PCL pur

Dans cette section, seul l'effet de l'hydrolyse enzymatique sur le Poly(Caprolactone) PCL pur a été étudié. En ce qui concerne le SBS, ce polymère est un élastomère amorphe dont le principal mécanisme de dégradation est la thermo-oxydation. Nous pouvons donc supposer que le SBS ne sera pas sensible à la dégradation hydrolytique.

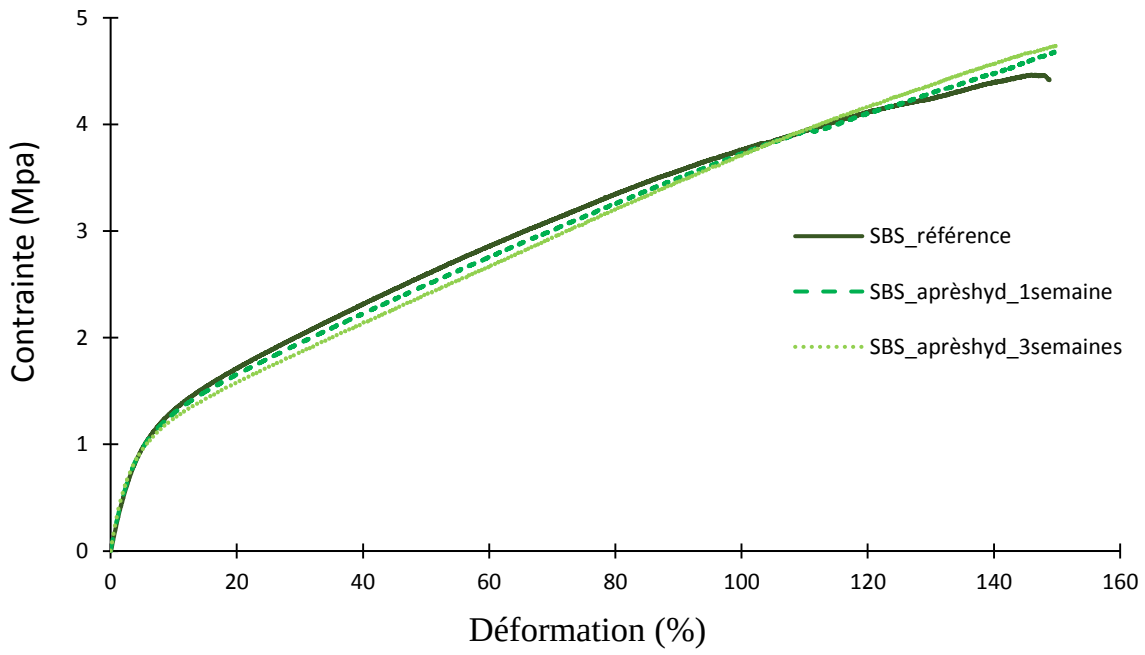


Figure III.1. Courbes de traction de SBS durant l'hydrolyse.

Pour confirmer cette hypothèse, des échantillons de SBS ont été soumis à des essais de traction à différents temps d'hydrolyse. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.1. On peut

clairement remarquer que les propriétés mécaniques (module E et déformation à la rupture ε_r) du SBS n'ont pas changé sous l'effet de l'hydrolyse enzymatique. En conséquence, dans les parties qui suivent, seule l'influence de l'hydrolyse sur les propriétés du PCL et de son mélange avec le SBS sera étudiée.

1.1.Effet de l'hydrolyse sur les propriétés internes et thermiques

L'hydrolyse enzymatique a été réalisée sur des échantillons du PCL pur, suivant le même protocole décrit dans la section précédente. A des périodes spécifiques, des échantillons de PCL ont été prélevés afin de réaliser des tests de caractérisations mécaniques et physico-chimiques. Après l'hydrolyse, les propriétés thermiques (T_c et T_f) et le taux de cristallinité (X_c) du PCL ont été examinés en appliquant des analyses de DSC. Les résultats des essais DSC sur le PCL pour différents temps d'hydrolyse sont représentés dans la Figure III.2 et le Tableau III.1.

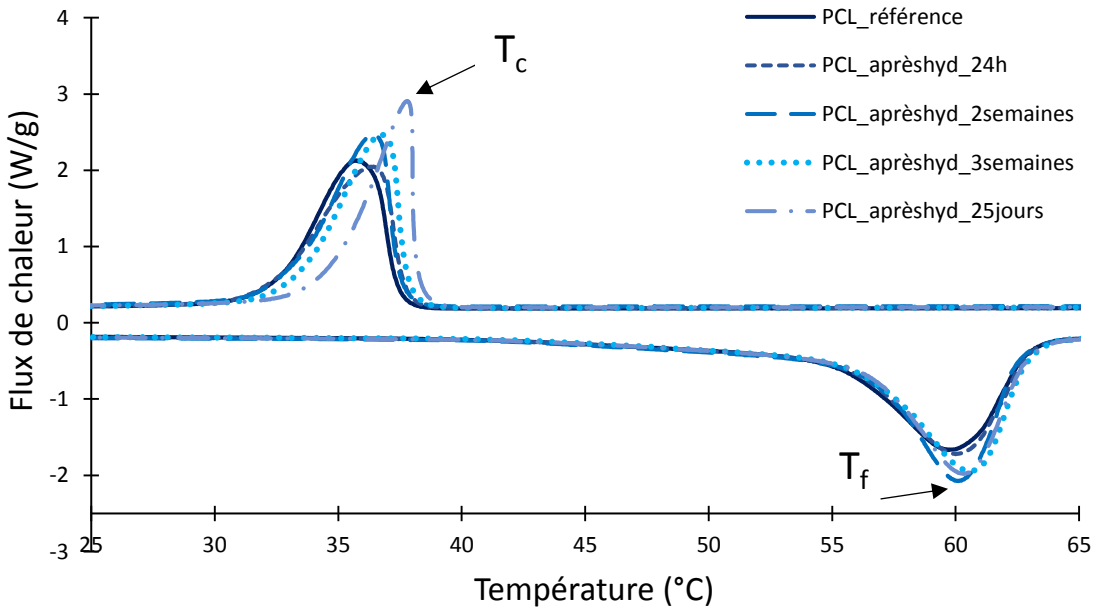


Figure III.2. Courbes de flux de chaleur pour différents temps d'hydrolyse du PCL.

Selon les résultats de DSC, le degré de cristallinité (X_c) subit une augmentation significative. Il passe de 50.5% pour le PCL de référence jusqu'à 67.2% après 25 jours d'hydrolyse. L'augmentation de X_c pourrait être expliquée par le fait que la phase amorphe du PCL est plus susceptible à l'hydrolyse et donc se dégrade avant la phase cristalline puisque les régions amorphes possèdent moins de liaisons Van Der Waals par rapport aux régions cristallines. Ce résultat est en harmonie avec les travaux de Malberg et al(99) et Fukushima et al(170) où ils indiquent que la phase amorphe de PCL se dégrade plus rapidement que la phase cristalline. Ils

ont expliqué cet effet par la diffusion facile de l'eau dans les régions amorphes. D'autre part, l'hydrolyse provoque le raccourcissement des chaînes de PCL conduisant à l'augmentation de leur mobilité. Ceci facilite leur réorientation et leur recristallisation. L'utilisation de l'enzyme de type lipase favorise le mécanisme d'hydrolyse du PCL. Cet enzyme cause le fractionnement hydrolytique des liaisons ester et engendre la fragmentation moléculaire et la scission des chaînes. En outre, on remarque que la température de fusion T_f du PCL augmente légèrement durant l'hydrolyse. Elle passe de 59.7°C pour le PCL de référence, à 60.1°C après 2 semaines et elle atteint 60.5°C après 25 jours. L'élévation de T_f peut-être due à la cristallisation qui se traduit par l'élargissement de l'épaisseur cristalline au cours de l'hydrolyse. De plus, la formation de lamelles plus épaisses peut entraîner une augmentation de la température de fusion T_f. En effet, les températures de fusion les plus basses sont généralement associées à des cristaux plus fins(171).

Tableau III.1. Evolution des propriétés thermiques du PCL pur durant l'hydrolyse.

PCL	T_c (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c(%)	Tα (°C)
Référence	35.7	59.7	71.7	50.5	-40.1
24 heures	36.4	59.9	83.4	58.7	-39.7
2 semaines	36.4	60.1	89.4	62.9	-39.2
3 semaines	36.7	60.3	94.3	66.4	-38.7
25 jours	37.8	60.5	95.5	67.2	-35.4

Afin d'évaluer l'évolution de la température de transition vitreuse (T_α) du PCL durant l'hydrolyse, des analyses DMA ont été effectuées. La Figure III.3 représente les courbes de Tan Delta pour différents temps d'hydrolyse.

D'après la Figure III.3 et le Tableau III.1, on remarque que la température de transition vitreuse (T_α) du PCL augmente avec le temps d'hydrolyse. Elle passe de -40.1°C pour le PCL de référence à -39.2°C après 2 semaines d'hydrolyse. Néanmoins, après 25 jours, T_α atteint la valeur de-35.4°C. Ceci pourrait être associé à l'accumulation des interactions intermoléculaires qui caractérisent les forces cohésives entre les chaînes de polymères. L'augmentation de la cristallisation conduit au renforcement de la cohésion du matériau. Pour les polymères aliphatiques, T_α augmente lorsque les forces de cohésion sont renforcées.

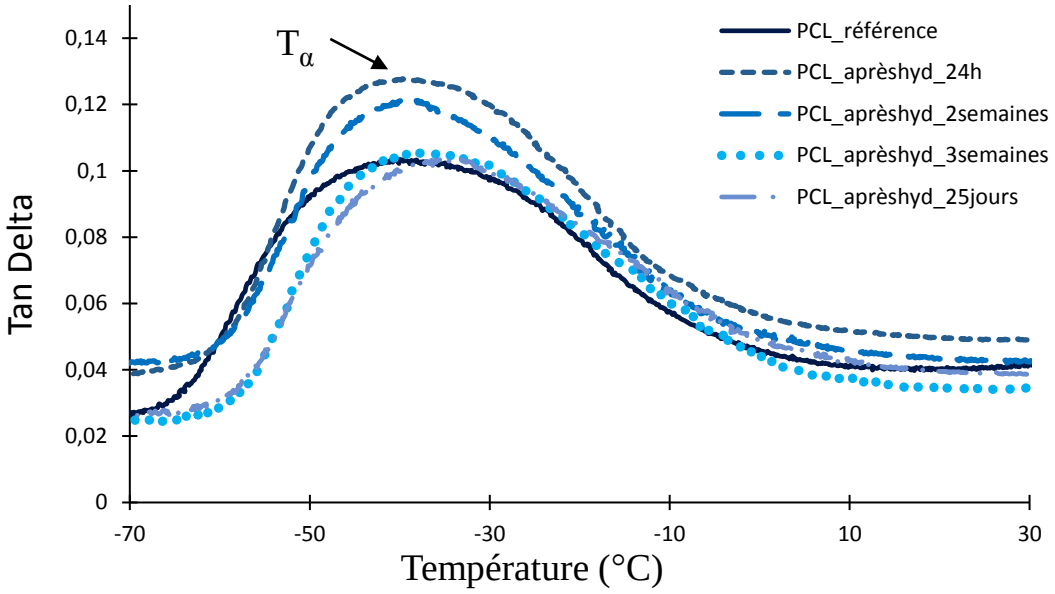


Figure III.3. Résultats de DMA durant l'hydrolyse.

1.2.Effet de l'hydrolyse sur les propriétés mécaniques et physiques

Les propriétés mécaniques du PCL ont été déterminées en appliquant des tests de traction à des éprouvettes de PCL pour différentes périodes d'hydrolyse enzymatique. Le module de Young E, la contrainte à la rupture σ_r et la déformation à la rupture ε_r ont été mesurés. Les courbes de la contrainte en fonction de la déformation du PCL durant l'hydrolyse sont présentées sur la Figure III.4. Les valeurs du module de Young, de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture pour différents temps d'hydrolyse sont représentées dans le Tableau III.2.

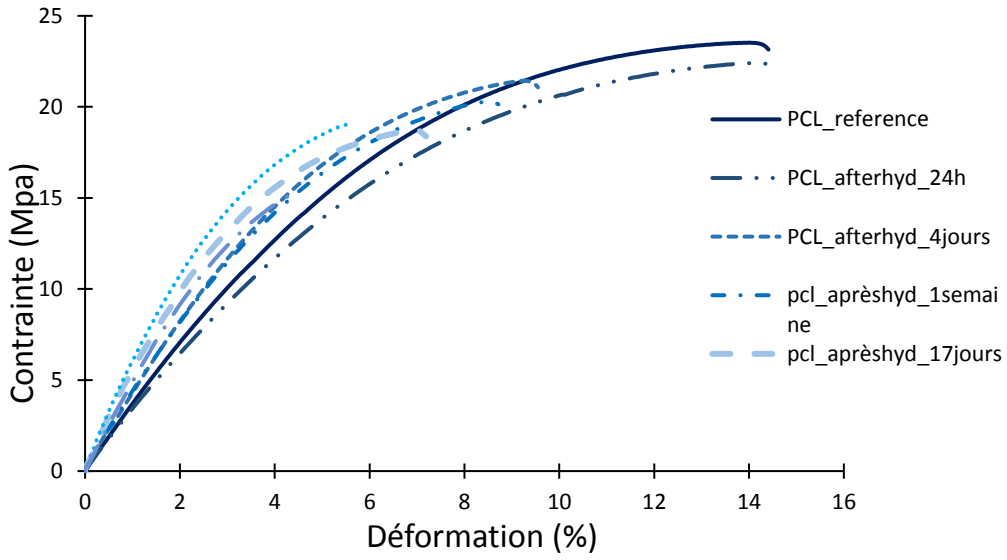


Figure III.4. Courbes de traction à la rupture du PCL durant l'hydrolyse.

Tableau III.2. Evolution des propriétés mécaniques du PCL pur durant l'hydrolyse.

PCL	Module d'Young (Mpa)	Déformation à la rupture ε_r (%)	Contrainte à la rupture σ_r (Mpa)
Référence	406±5	14±1	23±1
24 heures	380±15	14±0.5	22±0.5
4 jours	487±15	9±0.5	21±0.5
1 semaine	495±15	8±0.5	20±0.5
17 jours	542±15	6±0.5	18±0.5
3 semaines	599±15	5±0.5	19±0.5
25 jours	503±15	4±0.5	15±0.5

Après 24h d'hydrolyse enzymatique, la déformation à la rupture ε_r du PCL pur ne change pas. Mais son module de Young E diminue de $406\ Mpa$, pour le PCL de référence, à $380\ Mpa$. En effet, les polyesters gagnent en plasticité au début de l'hydrolyse. Par la suite, E indique une augmentation significative. Ce module passe de $487\ Mpa$, après 4 jours de dégradation hydrolytique, à $599\ Mpa$, après trois semaines. L'élévation de module de Young implique l'augmentation de la rigidité du PCL, ce qui signifie que les chaînes de PCL ont tendance à créer d'autres liaisons. La rigidité des matériaux est liée à la cristallinité. Ce résultat est en cohérence avec les analyses DSC où il a été rapporté que le degré de cristallinité augmente avec le temps d'hydrolyse. Castilla et al. (172) ont étudié l'hydrolyse des réseaux de PCL et ont indiqué que le module augmente pendant la dégradation au fur et à mesure que le taux de cristallinité s'élève à cause de la dégradation rapide des régions amorphes. Cependant, au 25ème jour, le module montre une diminution par rapport à celui détecté à la troisième semaine d'hydrolyse. Il passe de $599\ Mpa$ à $503\ Mpa$. Cela pourrait être dû à la formation de pores et à la perte de poids significative en fin de dégradation hydrolytique. En ce qui concerne la déformation et la contrainte à la rupture, leurs valeurs montrent une réduction avec le temps d'hydrolyse. En effet, la déformation ε_r passe de 14%, pour l'échantillon de référence à 8%, après 1 semaine d'hydrolyse puis finit par une valeur de l'ordre de 4%, en fin de la dégradation. La diminution de la déformation à la rupture s'explique par la fragilisation de la structure du PCL à cause de la dégradation hydrolytique.

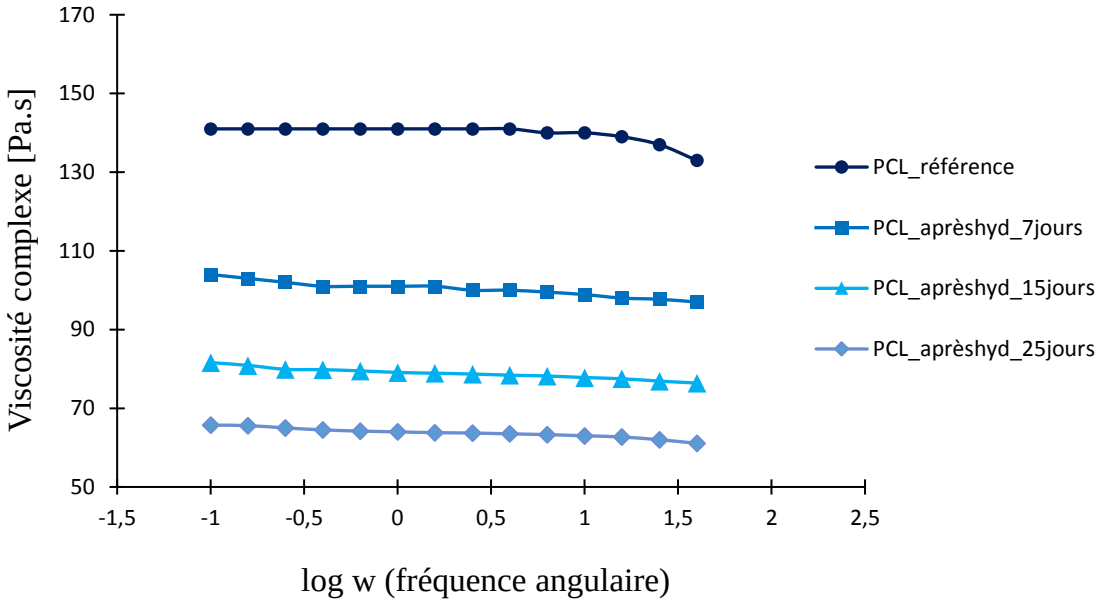


Figure III.5. Evolution de la viscosité du PCL durant l'hydrolyse.

Pour résumer, le module E présente deux phases d'évolution durant l'hydrolyse. La première phase est caractérisée par un accroissement linéaire jusqu'à 21 jours due à l'augmentation du taux de cristallinité X_c. Durant cette période, l'hydrolyse provoque la fragmentation moléculaire et la scission des chaînes. Une deuxième phase après le 21ème jour dans laquelle on constate une légère réduction du module. Cela est dû à la porosité dans le matériau causé par l'hydrolyse conduisant à une réduction des modules. Quant à la déformation à la rupture, on constate une diminution tout au long de l'hydrolyse enzymatique. Cette diminution de ε_r peut-être associée à la fragilisation du PCL.

L'évolution de la viscosité du PCL durant l'hydrolyse a été évaluée en effectuant des essais de rhéologie à l'état fondu. Ces résultats sont présentés dans la Figure III.5.

Selon la Figure III.5, la viscosité complexe du PCL diminue avec le temps d'hydrolyse. Ceci révèle que le comportement de ce polymère change durant la dégradation hydrolytique. Cette réduction de viscosité pourrait être liée aux changements morphologiques dans la structure du PCL associés à la fragmentation moléculaire, à la rupture des chaînes et à la variation de sa rigidité. Par la suite, afin d'évaluer le taux de dégradation et de rupture des chaînes, l'évolution du logarithme de la viscosité complexe en fonction du temps d'hydrolyse a été représentée (Figure III.6).

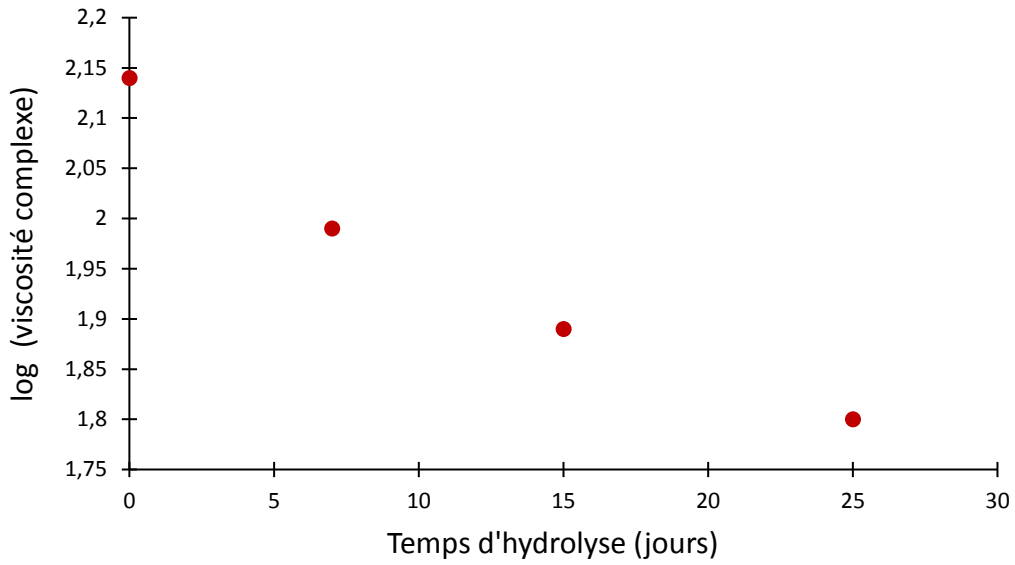


Figure III.6.log (viscosité complexe) en fonction du temps d'hydrolyse.

A partir de ces résultats (Figure III.6), on peut remarquer qu'il existe une relation linéaire entre log (viscosité complexe) et le temps d'hydrolyse. Cette relation linéaire peut confirmer la dégradation hydrolytique des chaînes du PCL. En effet, le processus de dégradation et de scission des chaînes est donné par l'équation suivante (173):

$$\log(\eta) = \eta_0 * exp(-\alpha k t) \quad (33)$$

Avec :

η : viscosité intrinsèque

α : paramètre de la relation du Mark_Houwink

k : la pente de la droite $\log(\eta)$ = fonction (temps d'hydrolyse).

(kα) représente le taux constant de la scission des chaînes.

Ainsi, à partir du résultat de rhéologie et de l'équation (33), on montre que la diminution de la viscosité du PCL durant l'hydrolyse est associée à la fragmentation moléculaire et à la scission des chaînes. Le taux (kα) de scission de chaînes représente la somme des effets des variables chimiques et morphologiques dues à l'hydrolyse enzymatique. Ce résultat est en accord avec le travail de Pitt C.G. et al(174) qui ont réalisé l'hydrolyse du PCL, du PLA, et de leur copolymère. Ils ont rapporté qu'il existe une relation linéaire entre le$\log(\eta)$ de ces polymères et le temps d'hydrolyse. Cette relation correspond à leur procédé de dégradation qui se manifeste dans le taux de scission des chaînes (kα). En effet, ils ont montré que le processus de biodégradation

du PCL et du PLA se traduit par la scission aléatoire des liaisons esters. D'autre part, cette réduction de la viscosité, associée à la fragmentation moléculaire et à la rupture des chaînes et aux changements dans la structure du PCL, indique une diminution de la masse molaire du PCL durant la période d'hydrolyse enzymatique.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on évaluera la diminution de la masse molaire du PCL dans le mélange (PCL/SBS) par la soumission des échantillons de ce dernier à l'hydrolyse enzymatique.

2. Changement de la masse molaire du PCL dans le mélange via l'hydrolyse enzymatique

Afin de changer la masse molaire du PCL dans le mélange (PCL/SBS), des éprouvettes de ce mélange ont été soumis à l'hydrolyse enzymatique suivant le même protocole décrit précédemment. Ainsi, des échantillons hydrolysés à différentes périodes ont été obtenus. Ensuite, des analyses GPC ont été réalisées sur ces échantillons dans le but d'évaluer le changement de la masse molaire du PCL dans le mélange au cours de l'hydrolyse. La Figure III.7 décrit les courbes de distribution de masse de PCL, avant et après 25 jours d'hydrolyse. Le Tableau III.3 souligne les valeurs de M_w, M_n, et I du PCL obtenus à partir des analyses GPC.

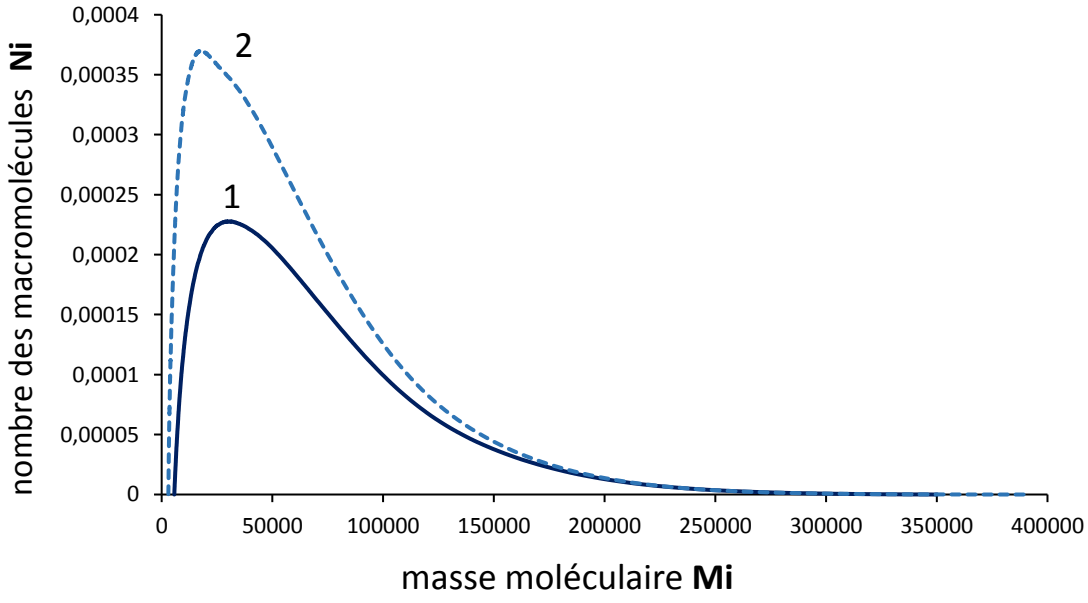


Figure III.7. Courbe de distribution de masse du PCL : **(1)** avant hydrolyse ; **(2)** après 25 jours.

D'après les résultats GPC présentés dans la Figure III.7, on remarque que la courbe de distribution de la masse du PCL montre un élargissement durant l'hydrolyse. Ceci signifie que

le degré de polydispersité I montre une augmentation avec le temps d'hydrolyse. En effet, I passe de 1.69, avant hydrolyse à 1.75, après 15 jours, et il atteint 1.97 à la fin de la dégradation hydrolytique. Le degré de polydispersité I mesure l'hétérogénéité du polymère par rapport à la longueur des chaînes. Plus l'intervalle de masse est étroit, plus sa valeur sera faible. En outre, les analyses GPC montrent que la distribution de masse moléculaire tend vers des valeurs qui correspondent à des masses moléculaires plus faibles lorsque le mélange est hydrolysé. Ceci confirme que le PCL subit une dégradation hydrolytique. D'autre part, les résultats de GPC indiquent que les masses molaires moyennes en masse M_w et en nombre M_n présentent une réduction tout au long de l'hydrolyse.M_w passe de $71220\ g/mol$ à $66480\ g/mol$ après 15 jours de dégradation. Elle atteint $62800\ g/mol$ après 25 jours d'hydrolyse. La diminution de la masse molaire moyenne en masse peut être associée à la scission des chaines due à l'hydrolyse puisque M_w donne une indication de la longueur des chaînes. Les analyses GPC permettent de suivre l'évolution de la dégradation par la quantité de courtes chaînes issues de l'hydrolyse. L'utilisation de l'enzyme favorise le mécanisme de l'hydrolyse du PCL puisque le fractionnement hydrolytique des liaisons esters cause la scission des chaînes. Tkanori et al(175) ont souligné que la dégradation enzymatique du PCL se manifeste en passant de la surface du matériau vers l'intérieur.

L'hydrolyse enzymatique du PCL commence par une phase d'absorption d'eau suivie d'un fractionnement hydrolytique des liaisons ester. Ceci conduit à la fragmentation moléculaire et à la scission des chaînes (64,85). Ce fractionnement des chaînes engendre une diminution de la masse molaire moyenne ainsi qu'une réduction de la densité d'enchevêtrement dans la structure du PCL. Cette diminution du degré d'enchevêtrement pourrait avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques du polymère.

Tsuji et Ishizaka(100) ont réalisé la dégradation par hydrolyse enzymatique en utilisant une Lipase Rhizopus arrhizus, du PCL pur et du son mélange avec le Poly (L-Lactide) PLLA. Ils signalent que la courbe de distribution de masse du PCL pur et du PCL dans le mélange PCL/PLLA s'élargie et que sa masse molaire diminue après 15 jours d'hydrolyse enzymatique. Par conséquent, à la fin de l'hydrolyse enzymatique, des échantillons du mélange (PCL/SBS) avec différentes masses molaires moyennes en masse (M_w) du PCL ont été obtenus (Tableau III.3). La détermination des masses molaires moyennes et de distribution de masse semble être essentielle car ces caractéristiques ont une influence prépondérante sur les propriétés des polymères. Dans la suite, ces échantillons seront donc soumis à des essais de caractérisation physico-chimiques.

Tableau III.3. Evolution de M_w et de M_n avec le temps d'hydrolyse.

Temps d'hydrolyse [jours]	M_w (PCL) [g/mol]	M_n (PCL) [g/mol]	I
0	M_{w1}= 71220	M_{n1}= 42140	1.69
7	M_{w2}= 68760	M_{n2} = 39290	1.75
15	M_{w3}=66480	M_{n3}= 34090	1.95
21	M_{w4}= 64740	M_{n4}= 35760	1.81
25	M_{w5}= 62800	M_{n5}= 31880	1.97

3. Effet de la variation de la masse molaire sur la structure du mélange

La diminution de la masse molaire est associée à la coupure des chaînes et à la fragmentation moléculaire. Dans le cas des polymères linéaires, comme les polyesters PLA ou PCL, le taux de coupures des chaînes est lié à la masse molaire moyenne en nombre à travers la relation suivante :

$$\frac{s}{\rho} = \frac{1}{\overline{M_{n_t}}} - \frac{1}{\overline{M_{n_0}}} \qquad (34)$$

Avec

$\overline{M_{n_t}}$, $\overline{M_{n_0}}$ La masse molaire moyenne en nombre à un temps t et à t=0 respectivement.

ρ : Masse volumique (g/cm^3). Pour le PCL(176), ρ = 1.11 g/cm^3.

Dans notre cas, le taux moyen de coupure des chaînes du PCL dans le mélange est égal à 5.3 *10^{-6} mol/cm^3. Cette scission de chaînes correspond à des masses molaires plus faibles. La rupture des chaînes et la diminution de M_w pourraient avoir un impact sur les propriétés du mélange, notamment sur le degré de cristallinité X_c. Des essais de DSC ont été réalisés sur des échantillons du mélange à différentes M_w du PCL afin d'évaluer l'évolution du taux de cristallinité. Ce résultat est représenté dans La Figure III.8.

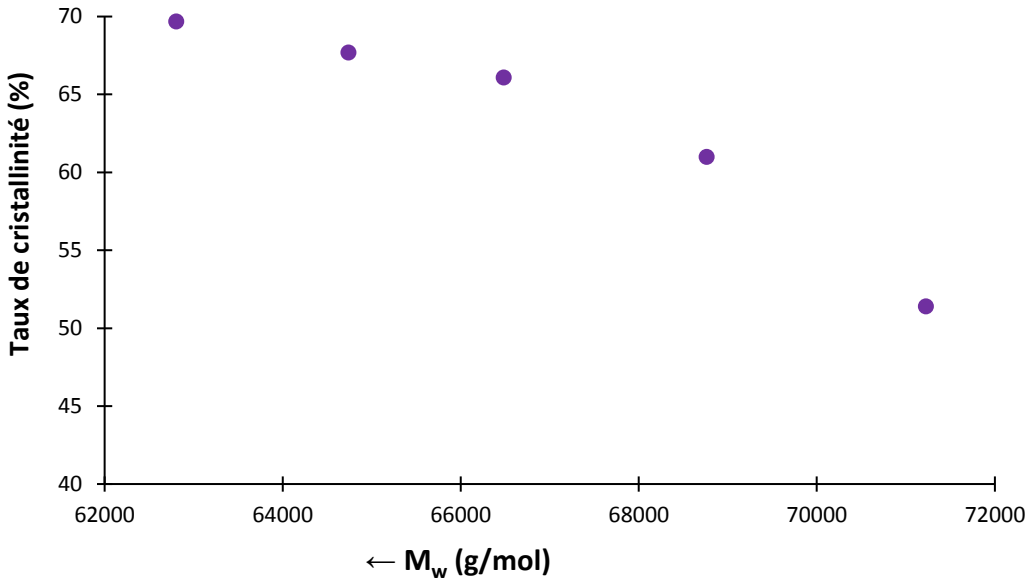


Figure III.8. Evolution du taux de cristallinité avec la diminution de M_w.

D'après la Figure III.8, X_c passe de 51.4% pour une valeur de $M_w = 71220$ g/mol à 66,1% pour une valeur de $M_w = 66480$ g/mol. X_c atteint 69.7% pour $M_w = 62800$ g/mol. Des plus faibles masses molaires sont associées à des plus courtes chaînes du PCL. Ces chaînes qui ont plus de groupes terminaux deviennent plus mobiles et plus libres. Ceci facilite leurs réorientations et leurs recristallisations et favorise la formation d'autres zones cristallines. Par conséquent, le taux de cristallinité X_c du mélange, associé à la phase du PCL, augmente. Ce processus est appelé cristallisation chimique due à la coupure des chaînes. L'augmentation du degré de cristallinité, correspondant à la phase dure du mélange, peut engendrer la diminution de la compatibilité du mélange. Des travaux(177) ont montré que la cristallinité a une influence sur la séparation de phase entre les segments durs et les segments souples des mélanges. Une plus grande cristallinité entraîne une faible compatibilité entre les phases.

D'autre part, la coupure des chaînes et la diminution de la masse molaire pourraient engendrer une réduction du degré d'enchevêtrements dans la structure du PCL. Pour suivre la variation de densité d'enchevêtrements, l'évolution de la masse entre enchevêtrements M_e en fonction de M_w ou en fonction de l'indice de polydispersité I pourrait être étudiée. Une relation entre M_e et le module au plateau caoutchoutique $\mathbf{G_N^0}$ est donnée par :

$$\boldsymbol{M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0}} \qquad (35)$$

Avec ρ, R et T sont respectivement la masse volumique, la constante des gaz parfaits et la température absolue.

Lee and Turner(178) ont rapporté que pour le cas du poly (méthacrylate de méthyle) PMMA, la densité d'enchevêtrements augmente quand M_w accroît. Cette densité d'enchevêtrements ne devient significative que lorsque M_w est supérieure à 10 000 g/mol et elle se stabilise pour des valeurs de M_w supérieure à 10^5 g/mol. Ils ont signalé que le changement du taux d'enchevêtrements a un impact sur la résistance à la traction.

Conclusion

Dans un premier lieu, l'hydrolyse, catalysée par l'enzyme Amano Lipase de Pseudomonas fluorescens, du PCL pur a été effectuée. L'hydrolyse enzymatique provoque le fractionnement des liaisons ester ce qui conduit à la fragmentation moléculaire et à la scission des chaînes. Elle cause aussi le raccourcissement des chaînes de PCL, induisant l'augmentation de leur mobilité. Par conséquent la réorientation et la recristallisation de ces chaînes deviennent plus faciles. Ainsi le degré de cristallinité X_c du PCL augmente. La cristallisation du PCL engendre l'élévation de ses températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse. En ce qui concerne les propriétés mécaniques du PCL, l'évolution du module de Young passe par deux phases. Dans la première phase, le module de Young augmente durant l'hydrolyse. Cette élévation pourrait être due à l'augmentation du degré de cristallinité X_c. Dans la deuxième phase, l'hydrolyse peut engendrer une porosité et une fragilisation du matériau. Cela conduit à une légère réduction du module à la fin de l'hydrolyse. Concernant la contrainte et la déformation à la rupture, leur diminution pourrait être expliquée par la fragilisation de la structure PCL durant l'hydrolyse enzymatique. En outre, la diminution de la viscosité du PCL durant l'hydrolyse a été rapportée. Cette réduction est associée à la scission des chaînes et aux changements chimiques et morphologiques dans la structure du PCL sous l'effet de l'hydrolyse enzymatique. La diminution de la viscosité induit une réduction de la masse molaire du PCL selon la relation de Mark_Houwink.

Dans la deuxième partie, l'hydrolyse enzymatique du mélange (PCL/SBS) a été étudiée. Nous avons montré que la courbe de distribution de masse du PCL s'élargit à la suite de l'hydrolyse. De plus, les masses molaires moyennes en masse (M_w) et en nombre (M_n) du PCL diminuent avec le temps d'hydrolyse. Par conséquent, des échantillons du mélange à mémoire de forme (40%PCL/ 60%SBS) avec différentes masses molaires moyennes en masse M_w du PCL ont été obtenus à la fin de l'hydrolyse enzymatique.

Par la suite, ces échantillons ont été soumis à des tests de caractérisation. L'influence de la variation de la masse molaire du PCL sur la structure du mélange (SBS/PCL) a été donc évaluée.

La diminution de la masse molaire engendre la scission des chaînes, la réduction du degré d'enchevêtrements et l'augmentation du degré de cristallinité. Un plus grand taux de cristallinité entraîne une faible compatibilité entre les phases.

Ces échantillons du mélange à différentes masses molaires du PCL seront soumis par la suite à des essais de caractérisation (DSC, DMA et traction) et à des essais de mémoire de forme pour étudier la relation entre la masse molaire et l'effet mémoire.

Chapitre IV
Effet mémoire de forme du mélange (40%PCL / 60%SBS)

Introduction

Dans ce chapitre, d'abord l'effet mémoire de forme du mélange (PCL/SBS) sera évalué en effectuant des essais de mémoire de forme mono et multi-cycles. Dans la deuxième partie, une méthode pour caractériser la force motrice responsable de la recouvrance et pour suivre l'évolution de la contrainte-déformation a été proposée. Ensuite, des échantillons du mélange (PCL/SBS) à différentes masses molaires moyennes du PCL ont été soumis à des essais de caractérisation (DSC, DMA, traction). Ces essais ont pour but d'évaluer l'effet du changement de la masse molaire sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du mélange. Dans la dernière partie de ce chapitre, des essais de mémoire de forme ont été réalisés sur des échantillons du mélange (40% PCL / 60% SBS) avec différentes masses molaires et donc différentes propriétés. Ces essais de MF ont pour but d'étudier la relation entre l'EMF du mélange et ses caractéristiques mécaniques, thermiques et microstructurales.

1. Effet mémoire de forme du mélange (PCL / SBS)

1.1. Essais mémoire de forme

Afin d'examiner l'effet mémoire de forme du mélange de référence (PCL/SBS), des essais de mémoire de forme ont été effectué. Comme mentionné précédemment, un cycle de MF consiste à : chauffage, déformation, fixation (refroidissement) et recouvrance. Dans notre étude, la déformation a été effectuée à 40°C et la recouvrance à 58°C.

Durant la première étape d'étude, les échantillons du mélange (SBS/PCL) ont subi des différents taux de déformation (100%, 50% et 25%). Le taux de recouvrance R_r, qui représente la capacité du PMF à recouvrir sa forme initiale, a été déterminé en utilisant la formule suivante :

$$R_r = \frac{L_u - L_f}{L_u - L_i} * 100 \qquad (36)$$

Avec :

- L_i: La longueur initiale de l'échantillon.
- L_u : La longueur quand l'échantillon est libéré des contraintes (Mors relâchés).
- L_f : La longueur après la recouvrance.

La Figure IV.1 représente le taux de recouvrance R_r pour différent taux de déformation.

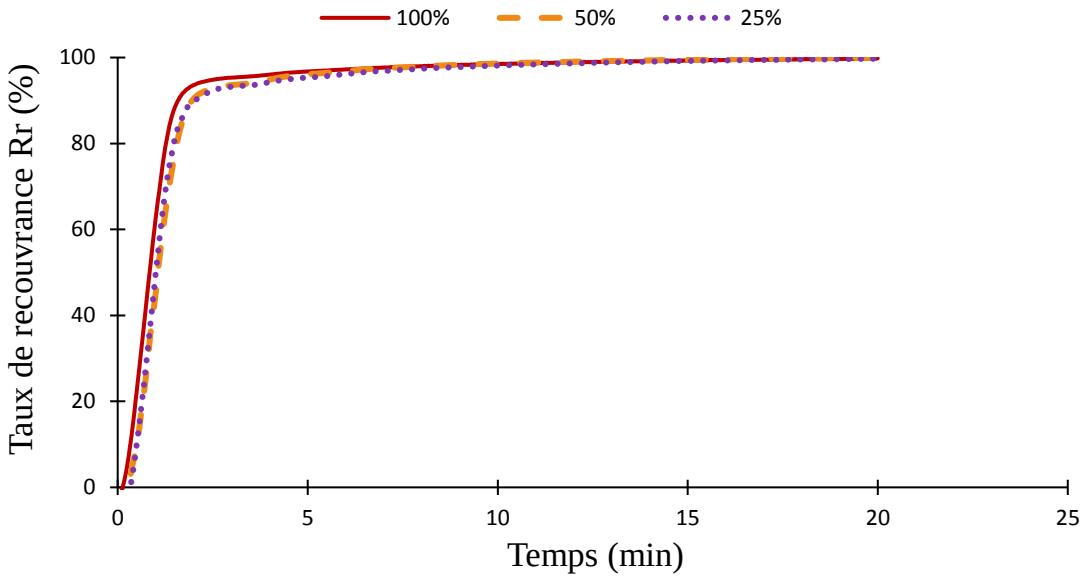


Figure IV.1.Taux de recouvrance pour différents taux de déformation.

Selon la Figure VI.1, on peut remarquer que, quel que soit le taux de déformation, le mélange récupère 100% de sa forme initiale. Le mélange possède alors un effet mémoire de forme totale (EMFT). En effet, quand le matériau subit une déformation de 100%, 50%, ou 25% à 40°C (étape de chauffage + déformation), des contraintes résiduelles se sont introduites dans sa structure. Ensuite, lorsque l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante (étape de fixation), ces contraintes internes sont emmagasinées dans la structure. Par la suite, durant l'étape de recouvrance, en réchauffant l'échantillon, ces contraintes sont libérées et le mélange revient à sa forme permanente grâce à son effet mémoire. Quand la température accroit, les chaînes deviennent plus flexibles et leur mobilité augmente, ce qui facilite la recouvrance du matériau. L'EMF pourrait être expliqué par la variation de la mobilité moléculaire au sein du PMF. Quand, le polymère est dans sa forme initiale, les chaînes sont en état thermodynamique stable. A une température élevée, les chaînes ont une grande mobilité, et à la suite de l'application d'une contrainte extérieure, l'arrangement des chaînes change. Ceci engendre une réduction de l'état entropique du matériau qui s'accompagne d'un changement de sa forme. En refroidissant le polymère, cet état entropique est bloqué. Ce qui permet la fixation de la forme temporaire. Finalement, en réchauffant le PMF, la mobilité des chaînes est réactivée. Ce qui entraîne l'augmentation de l'entropie du polymère et ainsi le retour à la forme permanente(1).

Le Tableau IV.1 résume les propriétés mécaniques et physico-chimiques du mélange à mémoire de forme (PCL/SBS) de référence.

Tableau IV.1. Propriétés du mélange à mémoire de forme (40% PCL / 60% SBS).

M_{w1} (PCL) [g/mol]	M_{n1} (PCL) [g/mol]	X_c [%]	T_{a1} [°C]	T_{a2} [°C]	T_c [°C]	T_f [°C]	E [MPa]	ε_r [%]	R_r [%]
71220	42140	51.4	-80.7	-39.7	34.1	58.9	116±3.5	292 ±9.0	100

Le mélange (PCL/SBS) avec une M_w du PCL de 71 Kg/mol dispose des propriétés mécaniques et physico-chimiques qui lui permettent un taux de recouvrance R_r élevé (R_r = 100%).

1.2. Essais mémoire de forme multi-cycles

Afin de mieux comprendre le mécanisme et l'origine de l'EMF, des essais de mémoire de forme multi-cycles ont été réalisés. Un cycle de mémoire de forme consiste à : Chauffage (40°C), déformation (25%), fixation (refroidissement jusqu'à la température ambiante), et recouvrance (58°C). Chaque cycle débute à la fin du cycle précédant (c'est à dire après la recouvrance). La Figure IV.2 représente les courbes de traction du mélange après chaque cycle de MF. La Figure IV.3 montre l'évolution du taux de recouvrance pour les différents cycles. Le Tableau IV.2 récapitule l'évolution de la contrainte à 25% de déformation, du module (E) et du taux de recouvrance (R_r) en fonction du nombre de cycle.

Les résultats montrent que le mélange (SBS/PCL) récupère sa forme permanente après chaque cycle de MF. Cependant, les essais de traction ont indiqué que les propriétés mécaniques du mélange changent après chaque cycle de MF. Le module E diminue de 134 MPa au cycle 1 à 81 MPa au 3ème cycle. Il atteint 65 MPa après le 5ème cycle. La contrainte à 25% de déformation diminue aussi de 4.4 MPa au cycle 1 à 3.3 MPa au 5ème cycle. La diminution du module E montre que le mélange à MF perd en termes de rigidité d'un cycle à un autre.

Ainsi on pourrait dire que même si le mélange revient à sa forme initiale après chaque cycle de mémoire de forme, il ne conserve pas les mêmes propriétés mécaniques. Ceci est en harmonie avec l'étude de Tcharkhtchi et al(4). Ils ont montré à partir des essais de mémoire de forme multi-cycle que le PU récupère 100% de sa forme initiale sans pour autant retrouver certaines de ses propriétés physiques comme la température de transition vitreuse, le module de traction, et le coefficient de la dilatation thermique.

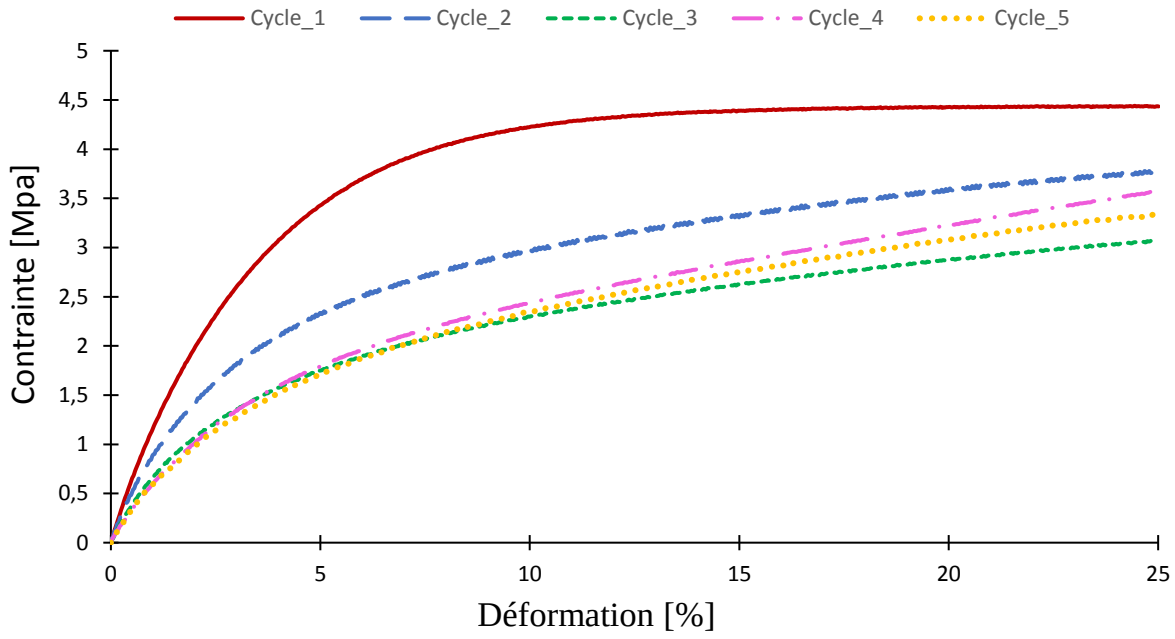


Figure IV.2. Courbes de traction à différents cycles.

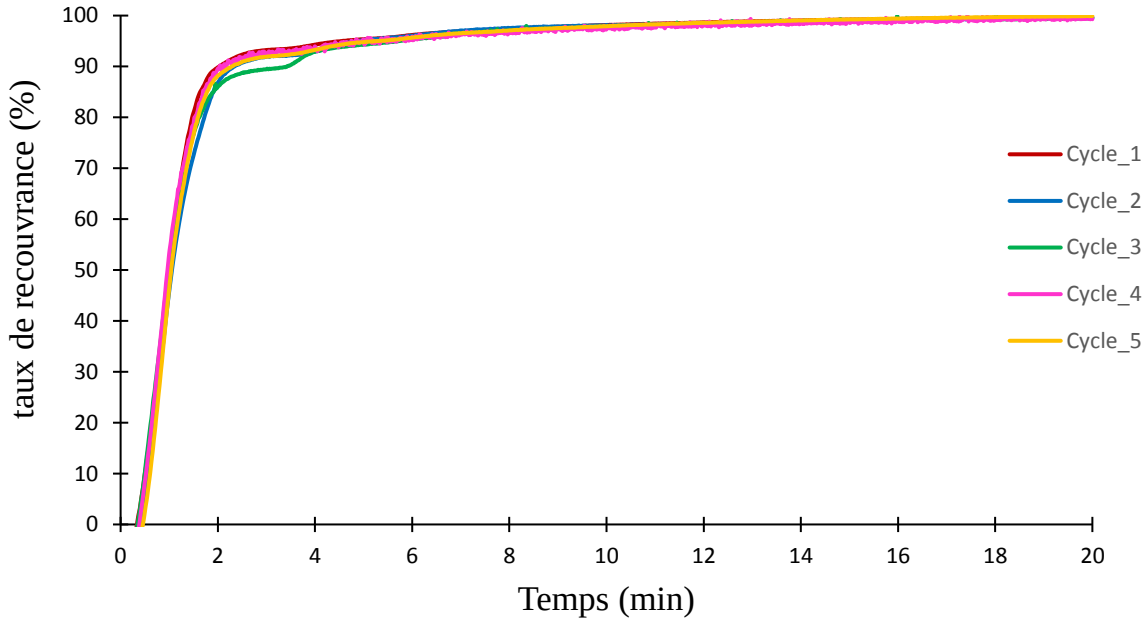


Figure IV.3. Taux de recouvrance à différents cycles.

Tableau IV.2. Contrainte maximale, module de Young et taux de recouvrance du mélange à différents cycles.

Nombre de cycle	σ à 25% de ε [MPa]	E [MPa]	R_r [%]
1	4.4±0.5	134±4	99.7
2	3.7±0.5	107±4	99.6
3	3±0.5	81±4	99.5
4	3.5±0.5	72±4	99.7
5	3.3±0.5	65±4	99.8

Ces résultats montrent également que, malgré le changement des propriétés (E et σ), la recouvrance se réalise pratiquement de la même façon. La vitesse de recouvrance (pente au début de la courbe, Figure IV.3) et R_r de différents cycles sont les mêmes. Il semble que la diminution de la rigidité du polymère n'a aucun effet sur ces paramètres. Ceci montre que pendant les 5 cycles réalisés, malgré la baisse du module, la phase rigide du polymère reste assez rigide pour jouer son rôle de fixation et de conservation à l'état provisoire. Son équilibre thermodynamique par rapport à la phase souple n'affecte pas le rôle de cette dernière pour le retour à l'état permanent. Ce retour à l'état initial (recouvrance) dépend en effet de deux sources d'énergie :

- Energie thermique qui va générer le mouvement moléculaire nécessaire pour que la phase souple joue efficacement son rôle.
- Energie mécanique (contrainte interne) emmagasinée dans la structure du matériau qui va jouer le rôle de la force motrice du mouvement et du déplacement.

Il faut indiquer que dans la pratique on peut bien maitriser l'énergie thermique fournie au matériau. En revanche, la force motrice de recouvrement est plus difficile à maitriser. La question principale est quelle pourrait être la relation entre cette force (contrainte) et le déplacement (déformation) lors de la dernière étape du cycle (recouvrance) ?

En effet la recouvrance ne ressemble à aucun test mécanique classique :

- La recouvrance n'est pas un test de fluage. Contrairement au test de fluage, la contrainte n'est pas constante. Lorsque la température est supérieure à la température de transition vitreuse, cette contrainte interne diminue jusqu'à atteindre zéro ou une valeur minimale stable.
- Le test de recouvrance est également différent du test de relaxation où la déformation est constante et seule la contrainte diminue en fonction du temps. Lors de la recouvrance, la contrainte diminue au cours du temps et la déformation n'est pas constante.
- La recouvrance ne peut pas être considérée comme un test de compression car la vitesse de déformation n'est pas constante.

C'est pour ces raisons que, par la suite, nous avons mis en place une méthodologie de mesure originale pour suivre l'évolution de la contrainte en fonction de déformation lors de la recouvrance.

2. Force motrice de l'effet mémoire de forme : Méthode de détermination de la courbe Contrainte-Déformation

Quelques notions de l'EMF seront discutées en évaluant l'origine de la recouvrance et la force motrice. Durant la recouvrance, le polymère à mémoire de forme est soumis à une force motrice (''Driving Force'') qui lui permet de reprendre sa forme permanente(118). En effet, des contraintes résiduelles sont stockées dans la structure durant l'étape de la fixation. En réchauffant le PMF durant la recouvrance, ces contraintes résiduelles sont libérées et le matériau retrouve sa forme initiale(118,179,180). L'énergie emmagasinée dans la structure agit en tant que la force motrice qui pourrait être responsable de l'EMF du polymère. Une méthode sera proposée afin d'évaluer l'évolution de la contrainte-déformation durant la recouvrance. La relation contrainte-déformation-température permettra de suivre l'évolution du polymère durant le cycle de MF.

Cependant, pour les raisons que nous avons évoquées précédemment, la détermination de cette relation est difficile. Nous avons proposé et utilisé une méthode originale pour pouvoir tracer la courbe de Contrainte-Déformation lors de la recouvrance à la température d'essai réalisé (58°C).

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un témoin avec des propriétés connues, attaché à l'échantillon de mélange (PCL / SBS). Ce témoin est déformé lors de la recouvrance (Figure

IV.4). Lorsqu'une rampe de chauffe de 1°C / min est appliquée, l'échantillon commence à récupérer sa forme initiale. Cette déformation négative (compression) sera transmise au témoin qui sera déformé positivement (en traction). Ainsi, l'évolution des deux déformations peut être suivie d'une façon simultanée au cours du temps. En effet, la force motrice responsable de la recouvrance de la forme de l'échantillon est en même temps responsable de la déformation du témoin. Il faut mentionner que le seul déplacement possible s'effectue au niveau de l'assemblage échantillon-témoin et que les parties supérieure et inférieure du montage sont fixes (Figure IV.4).

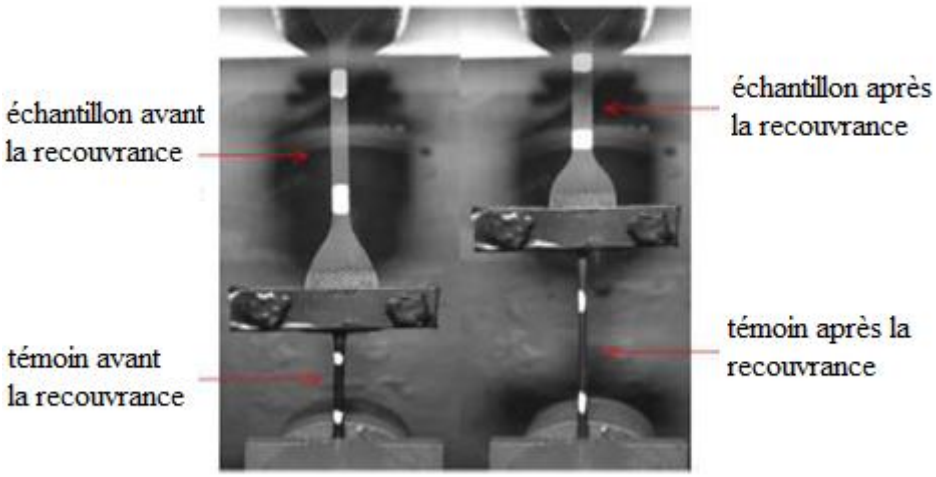


Figure IV.4.Échantillon attaché à un témoin lors de la recouvrance.

Afin de déterminer l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du mélange durant la recouvrance, il est nécessaire de réaliser un essai de traction sur le témoin seul, comme présenté sur la Figure IV.5. Ce test décrit l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du témoin. Dans la suite, ce test sera appelé test-1.

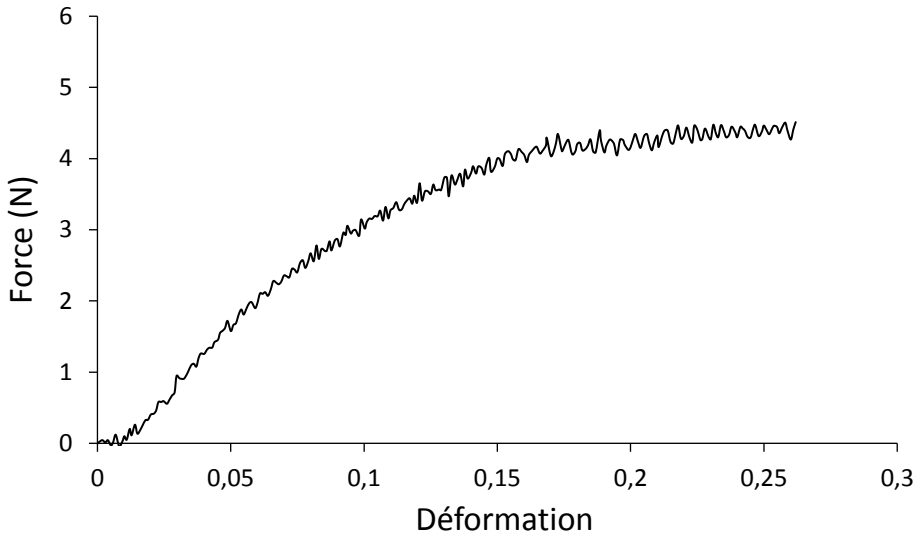


Figure IV.5. Essai de traction du témoin seul.

Ensuite, le témoin est attaché à l'extrémité libre de l'échantillon déformé. Le test de recouvrance a commencé lorsqu'un stimulus thermique est appliqué. Quand la longueur du mélange à mémoire de forme diminue, la longueur du témoin augmente (Figure IV.6). Dans la suite, ce test sera appelé test-2.

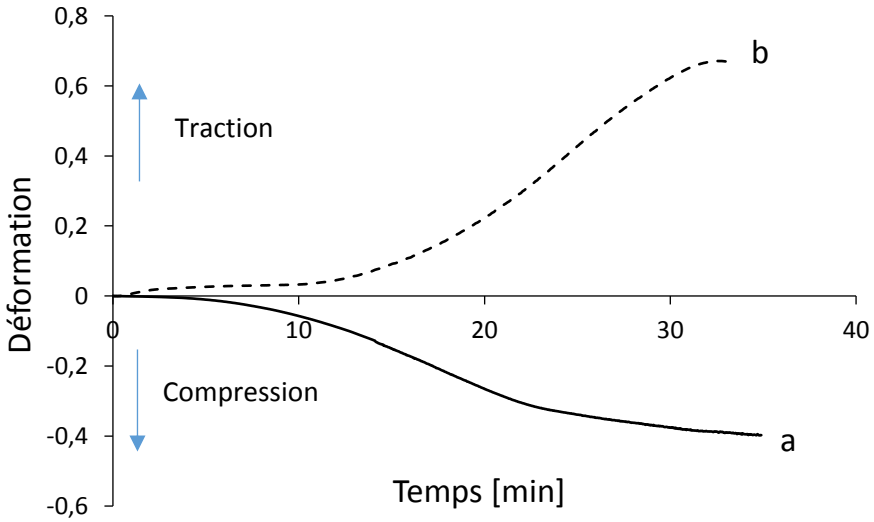


Figure IV.6. Evolution de la déformation = f (temps) : (a) échantillon à MF ; (b) témoin.

Etant donné que les deux matériaux n'ont pas les mêmes caractéristiques, ils ne se déformeront pas de la même manière. Pour obtenir l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du mélange à mémoire de forme durant la recouvrance, les étapes suivantes sont appliquées. À un instant spécifique « t », la valeur de la déformation du témoin est prélevée dans le test-2 et

la valeur de la contrainte correspondante est extraite dans le test -1. Comme l'échantillon et le témoin restent attachés pendant la recouvrance, ils sont soumis à la même force. Mais, cette valeur de force sera divisée par la section de l'échantillon pour obtenir la valeur de la contrainte. La valeur de la contrainte de l'échantillon est alors obtenue. Ensuite, cette valeur de contrainte sera associée à la valeur de la déformation de la courbe « a » sur la Figure VI.6 au même instant spécifique «t ». L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation du PMF lors de la recouvrance est alors obtenue et représentée sur la Figure IV.7.

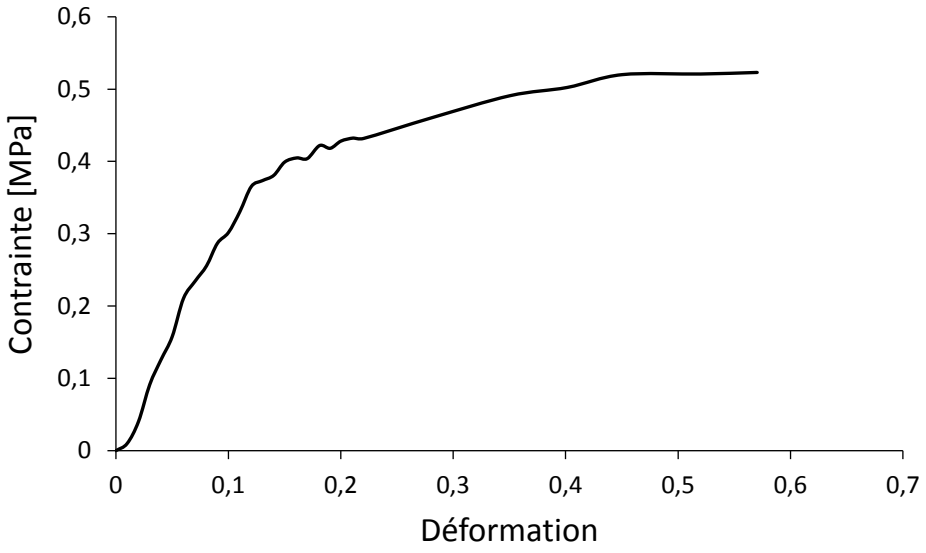


Figure IV.7.Courbe de la contrainte = f (déformation) obtenue durant la recouvrance par la méthode directe.

3. Relation entre la masse molaire et l'effet mémoire de forme

La relation entre la masse molaire et la propriété à mémoire de forme n'est pas évidente. En effet la masse molaire est un paramètre présenté à l'échelle macromoléculaire tandis que la propriété à mémoire de forme se manifeste essentiellement à l'échelle macroscopique. Pour mieux comprendre cette relation, il est nécessaire de connaitre leurs liens avec certaines propriétés à l'échelle intermédiaire, par exemple à l'échelle morphologique.

A l'échelle morphologique, nous pouvons mettre l'accent sur les deux propriétés suivantes :

- La température de transition vitreuse qui est caractéristique de la phase amorphe.
- Le module qui représente la force d'adhésion entre les macromolécules. Sachant que le module de la phase cristalline (beaucoup plus compacte) est plus élevé que celui de la phase amorphe.

Pour cette raison, nous envisageons dans cette partie d'étudier en premier lieu l'effet de la masse molaire sur les propriétés mécanique et physico-chimique du mélange tel que la Tg et le module. Cette étude permettra de mieux comprendre l'influence de la masse molaire sur la propriété de mémoire de forme.

3.1. Effet du changement de la masse molaire sur les propriétés thermiques du mélange

Des essais de DSC et de DMA ont été effectués sur le mélange (PCL/SBS) à différentes masses molaires du PCL afin d'évaluer l'altération des propriétés thermiques. La Figure IV.8 représente les résultats de DSC du mélange en fonction de M_w du PCL.

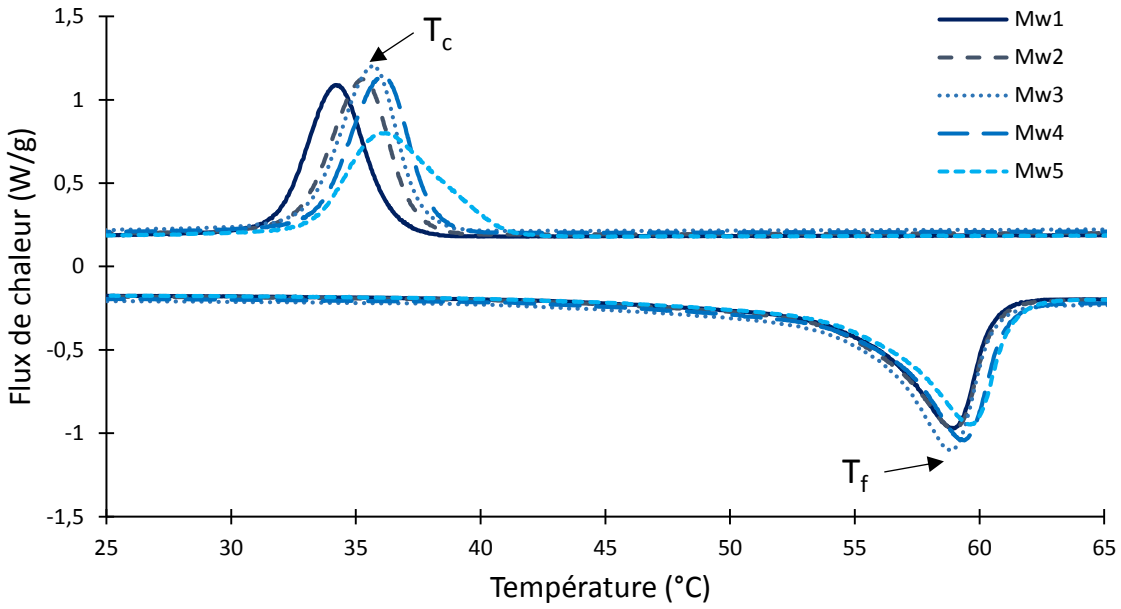


Figure IV.8. Résultats des tests de DSC du mélange pour différentes valeurs de M_W du PCL.

D'après la Figure IV.8, le point de fusion T_f est pratiquement identique pour tous les échantillons. Il ne varie pas beaucoup. En revanche le taux de cristallinité augmente de façon significative avec la diminution de la masse molaire. La Figure IV.9 représente les résultats des tests de DMA du mélange en fonction de M_w du PCL. Le Tableau III.3 résume l'évolution des propriétés thermiques du mélange en fonction de la masse molaire du PCL.

Les résultats indiquent que la température de transition vitreuse $T_{\alpha 1}$, qui correspond à la phase de SBS, reste relativement constante. En effet, le SBS n'est pas impacté par l'hydrolyse enzymatique. Seule le PCL est hydrolysé et donc uniquement sa masse molaire qui diminue. Par conséquent, sa température de transition vitreuse $T_{\alpha 2}$ est impactée. $T_{\alpha 2}$ passe de $-39.7\ °C$

pour $M_w = 71220\ g/mol$ à $-35.4\ °C$ pour $M_w = 66480\ g/mol$. $T_{\alpha 2}$ atteint $-33.1\ °C$ pour $M_w = 62800\ g/mol$. L'augmentation de $T_{\alpha 2}$ peut être associée à l'accroissement de la cristallinité et à l'amélioration des forces de cohésion dans la structure. Le développement de la cristallinité conduit à l'accumulation d'interactions intermoléculaires qui caractérisent les forces de cohésion entre les chaînes de polymère. Pour les polymères aliphatiques, T_α augmente lorsque les forces de cohésion sont renforcées.

Tableau IV.3. Dépendance des propriétés du mélange (PCL/SBS) de la masse molaire moyenne du PCL.

M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	I	X_c [%]	$T_{\alpha 1}$ [°C]	$T_{\alpha 2}$ [°C]	T_f [°C]	T_c [°C]
M_{w1} =71220	M_{n1}= 42140	1.69	51.4	-80.7	-39.7	58.9	34.1
M_{w2}= 68760	M_{n2} = 39290	1.75	61.0	-81.8	-36.7	59.0	35.7
M_{w3} =66480	M_{n3} = 34090	1.95	66.1	-79.7	-35.4	59.2	35.9
M_{w4} =64740	M_{n4} = 35760	1.81	67.7	-80.5	-35.3	59.4	36.0
M_{w5}= 62800	M_{n5} = 31880	1.97	69.7	-79.9	-33.1	59.6	36.1

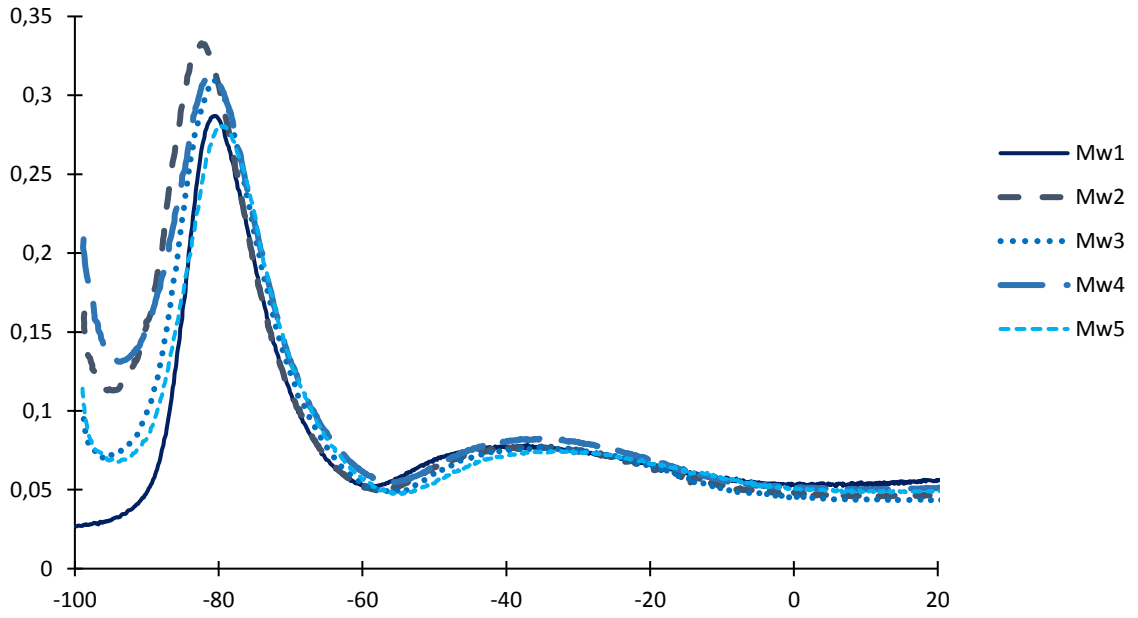


Figure IV.9. Résultats des essais de DMA du mélange pour différentes valeurs de M_W du PCL.

La relation entre la température de transition vitreuse et la masse molaire du PCL pourrait être établit à partir de l'équation de Fox Flory :

$$T_\alpha = T_{\alpha\infty} - \frac{K_{ff}}{M_n} \qquad (37)$$

Avec :

$T_{\alpha\infty}$ est la température de transition vitreuse maximale qui peut être atteinte à une masse molaire infinie théorique. Elle dépend de la structure à l'échelle moléculaire.

K_{ff} est un paramètre empirique lié au volume libre.

M_n est la masse molaire moyenne en nombre.

Selon cette relation, si K_{ff} est constante, la diminution de la masse molaire doit aboutir à la diminution de T_α. Dans notre cas, cet effet est l'inverse. Avec la diminution de la masse molaire T_α augmente. Ceci montre que K_{ff} n'est pas constante et que la fraction de volume libre change avec la diminution de la masse molaire au cours de l'hydrolyse.

Ce résultat est en harmonie avec les travaux de Alfthan et De Ruvo(181) qui ont rapporté que pour le poly (oxyde d'éthylène), T_α a augmenté avec la diminution de M_w. Cela conduit à une réduction du volume libre de la phase amorphe. Ce rétrécissement du volume libre peut être associé à l'interaction d'adhésion entre les régions cristallines et les segments de chaîne amorphes. $T_{\alpha1}$ associée à la phase souple (SBS), reste constante tandis que $T_{\alpha2}$ augmente. L'écart entre les deux températures de transition augmente. Par conséquent, l'hétérogénéité et la dispersion entre les constituants du mélange s'accroit.

3.2.Effet du changement de la masse molaire sur les propriétés mécaniques du mélange

Pour déterminer l'influence de diminution de la masse molaire du PCL sur le comportement mécanique du mélange, des essais de traction sur des échantillons à différents M_w du PCL ont été réalisés. La Figure IV.10 représente les courbes de traction du mélange (SBS/PCL) pour différents M_w. Le Tableau IV.4 résume l'évolution des propriétés mécaniques (module E, déformation à la rupture ε_r et contrainte à la rupture σ_r) en fonction de M_w du PCL.

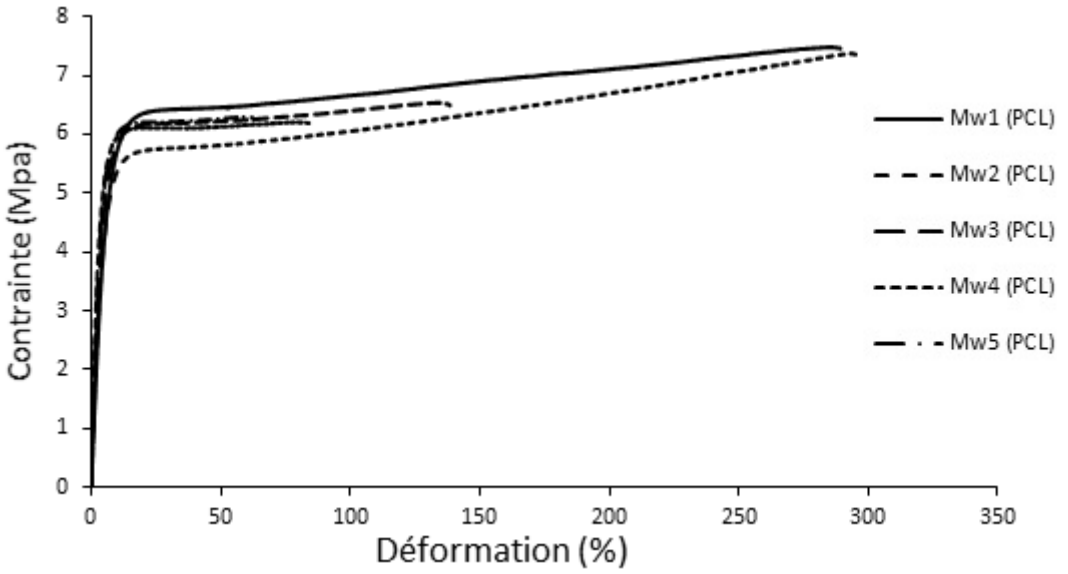


Figure IV.10. Courbes de traction du mélange pour différentes M_w du PCL.

Tableau IV.4. Variation des propriétés mécaniques du mélange avec Mw de PCL.

M_w [g/mol]	M_n [g/mol]	I	ε_r [%]	E [MPa]	σ_r [MPa]
M_{w1} =71220	M_{n1}= 42140	1.69	292 ± 5	116 ± 5	7±1
M_{w2}= 68760	M_{n2} = 39290	1.75	294 ± 5	144 ± 5	7±1
M_{w3} =66480	M_{n3} = 34090	1.95	123 ± 5	141 ± 5	6±1
M_{w4} =64740	M_{n4} = 35760	1.81	75 ± 5	219 ± 5	6±1
M_{w5}= 62800	M_{n5} = 31880	1.97	61 ± 5	187 ± 5	6±1

Effet sur la ductilité

A partir de la Figure IV.10, le comportement mécanique du mélange (PCL/SBS) change avec la diminution de M_w du PCL. Les résultats montrent deux zones différentes reliées par une zone de transition. Les mélanges à M_w élevée (> 67 Kg/mol) sont significativement ductiles. Mais pour les plus faibles valeurs de M_w (<65 Kg/mol), ils deviennent beaucoup moins ductiles. La Figure IV.11 représente l'évolution de la déformation à la rupture ε_r en fonction de M_w.

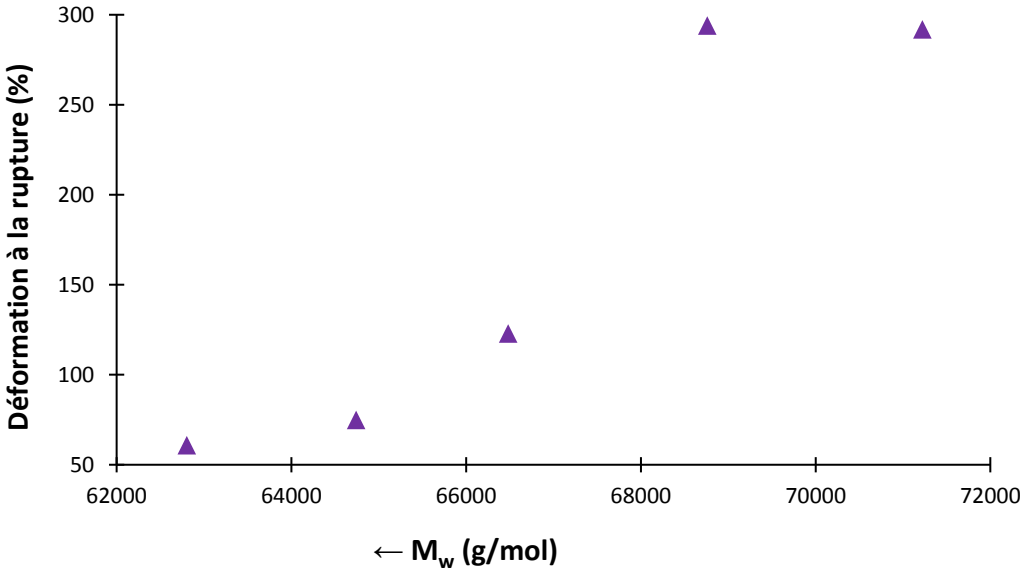


Figure IV.11. Evolution de la déformation à la rupture en fonction de M_w.

ε_r passe de 292 % pour $M_w = 71$ kg/mol à 123 % pour $M_w = 66$ kg/mol. Elle enregistre la valeur de 61% pour $M_w = 62$ kg/mol. La ductilité du mélange est proportionnelle à M_w du PCL. La diminution du degré d'enchevêtrements cause la diminution de la ductilité du mélange. En effet, un mélange à haut degré d'enchevêtrements dispose d'un nombre élevé de liaisons capables d'absorber plus d'énergie avant la rupture. Ce résultat est en cohérence avec les travaux de B. Fayolle et al(166). Grezlak et Wilkes(182) ont indiqué que le copolymère séquencé PMMA-PE-PMMA avec une valeur de M_w inférieure à 2,1 $*10^4$ g/mol était de nature extrêmement fragile. Ils ont rapporté que ce comportement fragile pourrait être dû à l'absence d'enchevêtrements des chaînes en dessous de cette valeur de M_w. La diminution de la déformation à la rupture du mélange pourrait être due aussi au rétrécissement de l'espacement inter-lamellaire dû à l'élévation du taux de cristallinité X_c(183).

Effet sur le module

Le Tableau III.5 présente également les valeurs du module d'Young E des échantillons étudiés. A partir de ces résultats, on constate :

- La diminution de M_w de 71 Kg/mol à 62 Kg/mol conduit à l'augmentation de E de 116 MPa à 187 MPa. Ce résultat est en cohérence avec le travail de Shinozaki et al(184). Ils ont révélé que pour le poly (chlorure de vinyle) PVC, lorsque sa M_w augmente, sa limite d'élasticité augmente et son module diminue.
- L'augmentation du module E pourrait être due aussi à l'élévation de l'indice de polydispersité I. lorsque I passe de 1.69 à 1.81, E s'élève de 116 MPa à 219 MPa. Ce

résultat est en cohérence avec l'étude de Capaccio et al(185). Ils ont montré que le module d'élasticité du polyéthylène accroît avec l'augmentation de l'indice de polydispersité I.

- La croissance de la rigidité du polymère est essentiellement associée à l'augmentation du taux de cristallinité X_c. Quand la masse moléculaire diminue, X_c augmente conduisant à l'accroissement de la rigidité et de la résistance à la traction(186). Notre résultat est conforme avec l'étude de Margolies(187) qui a indiqué que la rigidité évolue en fonction du degré de cristallinité. Alors que M_w de polyéthylène diminue, X_c et la rigidité augmentent. La rigidité continue d'augmenter avec une M_w décroissante ou une cristallinité croissante.

4. Effet de la masse molaire sur la propriété à mémoire de forme

Des tests de mémoire de forme ont été effectués sur des échantillons du mélange PMF (60%SBS / 40%PCL) de différentes masses molaires du PCL selon le protocole présenté dans le chapitre 2. Ces essais ont pour but d'évaluer l'influence du changement de la masse molaire, et donc des propriétés mécaniques, physicochimiques et viscoélastiques, sur l'effet mémoire de forme (EMF) du mélange étudié. La Figure IV.12 représente les courbes de variation du taux de recouvrance R_r du mélange pour différentes M_w du PCL.

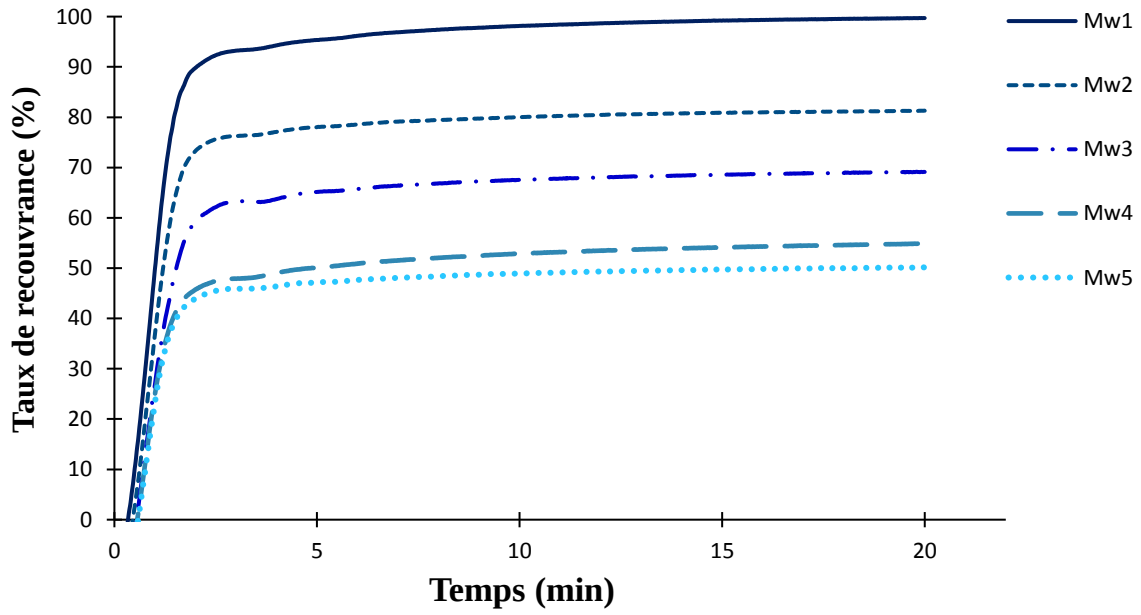


Figure IV.12. R_r du mélange pour différentes M_w du PCL.

Sous l'effet d'une stimulation thermique, la réaction du mélange à mémoire de forme (PCL/SBS) change avec la variation de la masse moléculaire du PCL. R_r diminue avec la décroissance de M_w du PCL. Le Tableau IV.5 résume l'évolution du R_r en fonction du M_w.

Tableau IV.5. Évolution de R_r avec la diminution de M_w.

M_w [g/mol]	R_r [%]
M_{w1} = 71220	R_{r1} = 100
M_{w2} = 68760	R_{r2} = 81
M_{w3} = 66480	R_{r3} = 69
M_{w4} = 64740	R_{r4} = 55
M_{w5} = 62800	R_{r5} = 50

Les résultats indiquent que le taux de recouvrance R_r du PMF décroit avec la diminution de la masse molaire moyenne en poids M_w du PCL. En effet, R_r passe de 100% pour une valeur de M_w = 71 Kg/mol à 69 % pour une valeur de M_w = 66 Kg/mol. Il descend jusqu'à la valeur de 50% pour M_w = 62 Kg/mol. Le mélange (SBS/PCL) a été transformé d'un polymère à effet mémoire de forme total (EMFT) en un polymère à effet mémoire de forme partiel (EMFP).

La Figure IV.13 représente la variation de R_r en fonction de $1/M_w$.

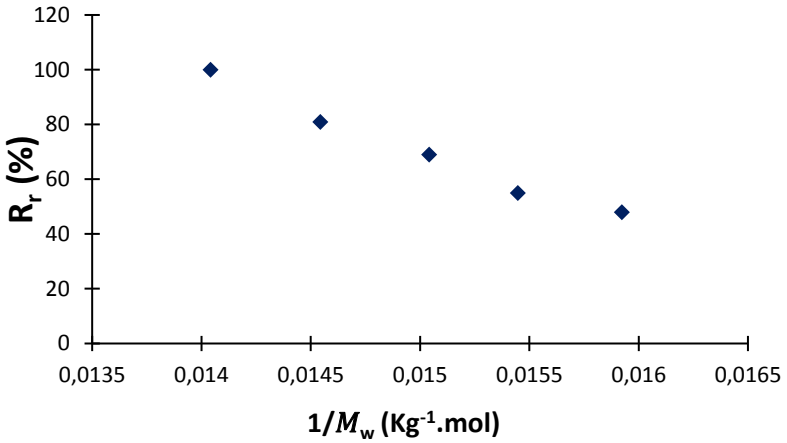


Figure IV.13. Évolution de R_r en fonction de $1/M_w$.

Avec un coefficient de corrélation très proche de 1(R^2 = 0.98), on pourrait assumer que R_r varie linéairement avec $1/M_w$. L'effet mémoire de forme dépend directement des propriétés internes du polymère, en particulier de sa masse molaire. Une relation entre R_r et $1/M_w$ pourrait être proposée sous la forme :

$$y = ax + b \qquad (38)$$

avec a = -27883 et b= 488.

La variation de la masse molaire provoque une altération des caractéristiques morphologiques, mécaniques et physico-chimiques du mélange (PCL/SBS). Ces changements des propriétés du mélange engendrent un impact significatif sur son EMF. L'altération de R_r en fonction de la variation de M_w pourrait être expliquée par plusieurs phénomènes.

Dans la section précédente, nous avons montré que le taux de cristallinité X_c augmente avec la diminution de M_w. Ceci engendre la réduction de la compatibilité entre les phases du mélange. Nous constatons alors que la diminution de la compatibilité entre les segments durs et les segments souples conduit à la baisse de la valeur de R_r. Ce résultat est en accord avec les travaux de Lee et al(177).

Nous remarquons que lorsque la masse molaire du PCL baisse, l'immiscibilité et l'hétérogénéité entre les composants du mélange augmentent et la capacité du mélange (PCL/SBS) à recouvrir sa forme diminue. Ce résultat est en harmonie avec le travail de Santiago et al(188) où ils ont préparé une série de polymères à mémoire de forme à base d'époxy (EPMF) en utilisant l'amine et deux différents polymères hyperbranchés (le poly (éthylène-imine)). Ils ont montré que l'augmentation de l'hétérogénéité et la dispersion entre les réseaux dans la structure du PMF à cause de l'altération de certaines propriétés telle que la température de transition vitreuse a un effet direct sur la diminution du taux de recouvrance.

D'autre part, la décroissance de la recouvrance du mélange (PCL/SBS) pourrait être associée aux changements microstructuraux dans la structure du PMF. En effet, la diminution de M_w conduit à la scission des chaînes et la décroissance du volume libre(189). Nous avons également montré que la réduction du M_w conduit à la diminution de densité d'enchevêtrements car une structure de longues chaînes est associée à un enchevêtrement plus élevé et vis-versa. Ces changements dans la structure du PCL dans le mélange provoquent une diminution de la performance et de la stabilité des segments durs (PCL) responsables de la récupération de la

forme permanente. Par conséquent, sous l'effet d'une stimulation thermique, la capacité du mélange à revenir à sa forme initiale diminue.

De plus, une masse molaire moyenne en poids M_w plus élevée est caractérisée par des chaînes de segments durs plus longues et par des liaisons hydrogène intermoléculaires plus nombreuses. Ceci favorise la stabilité des réticulations physiques de la phase PCL. Lorsque M_w est plus grande les chaînes deviennent plus flexibles et facilement déformables. Par conséquent, à la suite d'un déclenchement thermique, le mélange (PCL/SBS) enregistre une déformation plus élevée et donc un R_r plus grand. Xu et al(190) ont préparé un polyuréthane à MF à base de polyéthylène glycol (PEG). Ce PU à MF se compose de polyéthylène glycol (PEG) avec une masse molaire $M_w = 6000$ g/mol, qui représente les segments souples, et de diisocyanate, qui représentent les segments durs. Ces segments durs sont synthétisés en utilisant le diisocyanate de diphényle-méthane (MDI) et de l'isophorone diisocyanate (IPDI). Les propriétés mécaniques et de mémoire de forme de ce PUMF ont été examinées en variant le rapport molaire r de MDI par rapport à IPDI dans le bloc des segments durs. Ils ont indiqué que l'élévation du rapport molaire r, du diisocyanate de diphényle par rapport à l'IPDI dans la phase dure, induit l'augmentation de R_r en raison de l'amélioration des interactions dans la structure du polymère. Par conséquent, l'effet mémoire de forme est renforcé.

Nous avons également montré que la baisse de la masse molaire du PCL engendre une diminution de la déformation à la rupture ainsi qu'une décroissance de la contrainte à la rupture du mélange (PCL/SBS). Ce changement est principalement dû à la réduction de la flexibilité des segments durs dans la structure du mélange. Ceci pourrait causer un déséquilibre morphologique conduisant à l'altération de l'effet mémoire. Ce résultat est en cohérence avec le travail de Biju et Nair(191) qui ont préparé un composite à mémoire de forme (CMF) fabriqué à partir de la résine Bismaleimide (BMI) et de poly (tétra-méthylène oxyde) PTMO. Le BMI-PTMO utilisé possède une masse molaire $M_w = 2430$ g/mol. Ils ont rapporté que la variation des propriétés mécanique et physiques de ce CMF, telle que la résistance à la flexion et la température de transition, engendre une altération du taux de recouvrance.

La réduction du taux de recouvrance R_r peut être associée à l'augmentation de la rigidité de la phase dure. En effet, nous avons montré que le module d'Young E correspondant à la phase dure (PCL) augmente avec la diminution de M_w du PCL. Ce résultat signifie que la rigidité des segments durs du mélange augmente. Puisque seulement M_w du PCL a été variée, le module de Young de SBS reste le même. Cependant, l'effet mémoire de forme est lié à la présence de deux

phases distinctes, dure et souple, avec des propriétés mécaniques différentes. Il est important d'avoir un compromis entre les apports de ces deux phases afin d'avoir un meilleure EMF. Dans notre cas, une rigidité spécifique des deux phases doit être présente pour avoir un taux de recouvrance R_r maximal. Cependant, avec l'augmentation de la rigidité des segments durs (PCL), tandis que celle des segments souples (SBS) reste constante, engendre la perte de l'équilibre thermodynamique entre les phases. Par conséquent, l'EMF diminue.

Conclusion

Nous avons montré en premier lieu que le mélange (40%PCL / 60%SBS) de référence (M_{w1}) représente un effet mémoire de forme totale puisque Rr= 100% quel que soit le taux de déformation. Ensuite, nous avons montré à partir des essais de mémoire de forme multi-cycles que le mélange récupère sa forme permanente sans retrouver ses caractéristiques initiales d'un cycle à l'autre. Puis, pour mieux comprendre le mécanisme de l'EMF, la force motrice responsable de la recouvrance de la forme permanente a été évaluée. Ainsi, l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation durant l'étape de la recouvrance a été établie en utilisant une méthode mettant en œuvre un témoin.

Dans la deuxième partie, afin de déterminer la relation entre l'EMF et la masse molaire, l'influence de cette dernière sur les propriétés mécaniques et physiques du mélange a été étudiée. La diminution de la masse molaire a conduit à l'augmentation de la température de transition vitreuse $T_{\alpha 2}$ associée à la phase du PCL dans le mélange. Cette augmentation de $T_{\alpha 2}$ induit l'accroissement de l'hétérogénéité et de la dispersion entre les deux phases du mélange, car $T_{\alpha 1}$ associée à la phase du SBS reste constante. D'autre part, la baisse de la masse molaire du PCL a provoqué la fragilisation de la structure du mélange qui est associée à la diminution de ε_r. La rigidité du mélange (SBS/PCL) a augmenté aussi avec le déclin de M_w.

Dans la dernière partie, l'impact de la variation de la masse molaire, et donc de l'altération des propriétés du mélange sur son effet mémoire de forme, a été également étudié. Le taux de recouvrance R_r a diminué à cause de la diminution de M_w du PCL. Nous avons rapporté que l'EMF ne concerne pas seulement des changements macroscopiques mais qu'il résulte de la combinaison de l'évolution de la masse molaire et des propriétés internes du PMF. La variation de la masse molaire, le changement des propriétés mécaniques et physico-chimiques ainsi que l'altération de l'équilibre thermodynamique dans le mélange (SBS/PCL) causent le déclin de l'EMF. De ce fait, le mélange initialement à EMFT devient un PMF à EMFP. A noter que l'EMFP représente un comportement intermédiaire entre un polymère à EMF et un autre sans

EMF. A travers le concept de l'EMFP, une large gamme des PMF pourrait être créée. Ceci pourrait répondre à des utilisations industrielles distinctes et spécifiques.

Chapitre V
Modélisation du comportement viscoélastique du mélange (PCL/SBS)

Introduction

Ce chapitre est dédié à la description du comportement viscoélastique du mélange à MF (40%PCL / 60%SBS) en utilisant un modèle biparabolique. La première partie s'intéresse à la présentation du modèle utilisé ainsi que ces paramètres. Ensuite, la représentation des résultats expérimentaux des tests dynamiques dans le plan complexe (courbe Cole-Cole) pour le mélange (PCL / SBS) sera employée afin de déterminer les paramètres du modèle correspondant. Dans la dernière partie, l'évolution des paramètres du modèle biparabolique pour le mélange (SBS/PCL) avec différentes masses molaires du PCL sera évaluée.

1. Viscoélasticité et modèles rhéologiques

Un matériau viscoélastique représente à la fois le comportement d'un solide élastique idéal de module E (ou G) et d'un liquide visqueux newtonien de viscosité η. L'élasticité d'un matériau est une propriété liée à la rigidité et traduit sa capacité de conservation et de restitution de l'énergie après sa déformation. La viscosité d'un matériau est une propriété qui montre sa résistance à l'écoulement (déformation) et traduit sa capacité de dissipation de l'énergie. D'une façon générale, les polymères ont un comportement viscoélastique.

Pour avoir un comportement viscoélastique linéaire, il faut présenter les deux conditions suivantes : une élasticité linéaire, et un comportement visqueux linéaire. En d'autres termes, le comportement viscoélastique linéaire est intermédiaire entre le comportement élastique Hookéen et le comportement visqueux Newtonien. En effet, le comportement viscoélastique linéaire est un cas particulier du comportement viscoélastique non-linéaire.

Par analogie, le comportement élastique linéaire est représenté par un ressort et le comportement visqueux linéaire est représenté par un amortisseur. Pour la modélisation du comportement viscoélastique d'un matériau, on combine un ensemble de ressorts et d'amortisseurs en parallèle ou en série.

Dans la littérature, il existe différents modèles présentant le comportement viscoélastique de différents matériaux. Ces modèles dépendent de la nature du matériau. Dans le cas des polymères, la structure chimique, la morphologie et l'état physique sont des paramètres prédominants. Les thermoplastiques, les élastomères et les thermodurcissables ne peuvent pas être représentés par le même modèle.

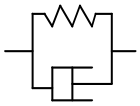
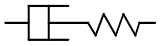
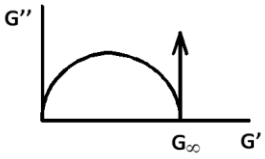
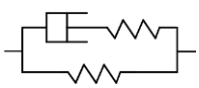
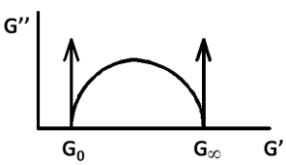
Le Tableau V.1 présente quelques modèles rhéologiques. Les modèles simples comportant seulement deux éléments, ne sont pas très efficaces et leur utilisation est très limitée dans une

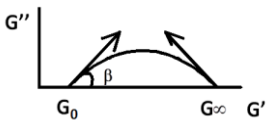
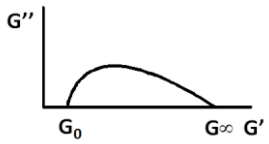
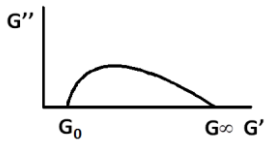
plage très réduite pour la prédiction du comportement viscoélastique. En augmentant le nombre des éléments, le modèle devient de plus en plus complexe permettant de prédire le comportement viscoélastique du matériau dans une plage de changement plus large.

Le modèle rhéologique est en effet une équation ou un système d'équations mathématiques qui permet de présenter la variation de la contrainte en fonction de la déformation. Cependant dans la pratique, selon le type et la condition de sollicitation, le modèle sera modifié et adapté. Par exemple pour une sollicitation de type fluage, le modèle présente la variation de la déformation en fonction du temps ou pour une sollicitation sinusoïdale, le modèle présente l'évolution du module (contrainte/déformation), à savoir la colonne 3 du Tableau V.1.

Dans le cas d'une sollicitation sinusoïdale, le module est un terme complexe contenant une partie réelle (module élastique) et une partie imaginaire (module visqueux).

Tableau V.1. Différents modèles pour la prédiction du comportement viscoélastique des polymères.

Nom du modèle	**Schéma**	**Présentation mathématique**	**Présentation graphique modèle Cole-Cole**
Kelvin-Voigt		$G^* = G_0(1+i\omega\tau)$	
Maxwell		$G^* = \frac{G_\infty}{1+(i\omega\tau)^{-1}}$	
Zener		$G^* = G_0 + \frac{G_\infty - G_0}{1+(i\omega\tau)^{-1}}$	

Maxwell généralisé	-	$G^* = \frac{G_\infty}{1+(i\omega\tau)^{-\beta}}$	
Zener paramétrique	-	$G^* = G_0 + \frac{G_\infty - G_0}{1+(i\omega\tau)^{-\beta}}$	
Havrilak-Négami	-	$G^* = G_\infty - \frac{G_\infty - G_0}{[1+(i\omega\tau)^{1-\alpha}]^{\beta}}$	
Biparabolique	-	$G^* = G_0 + \frac{G_\infty - G_0}{1+(i\omega\tau)^{\kappa} + Q(i\omega\tau)^{\kappa'}}$	

La colonne 4 montre la représentation graphique de différents modèles selon la méthode Cole-Cole. Cette méthode exige la séparation de la partie réelle (E' ou G') et de la partie imaginaire (E" ou G") du module complexe et de tracer donc E" (G") en fonction de E' (G').

Concernant les matériaux à mémoire de forme, le modèle le plus utilisé est celui de Maxwell généralisé(192). Cependant certaines études récentes(118) ont bien montré que le modèle biparabolique peut être également utilisé.

2. Modèle biparabolique utilisé

Pour la prédiction du comportement viscoélastique du mélange (PCL / SBS), un modèle biparabolique à six paramètres a été utilisé. La représentation de ce modèle biparabolique est donnée par la Figure V.1.

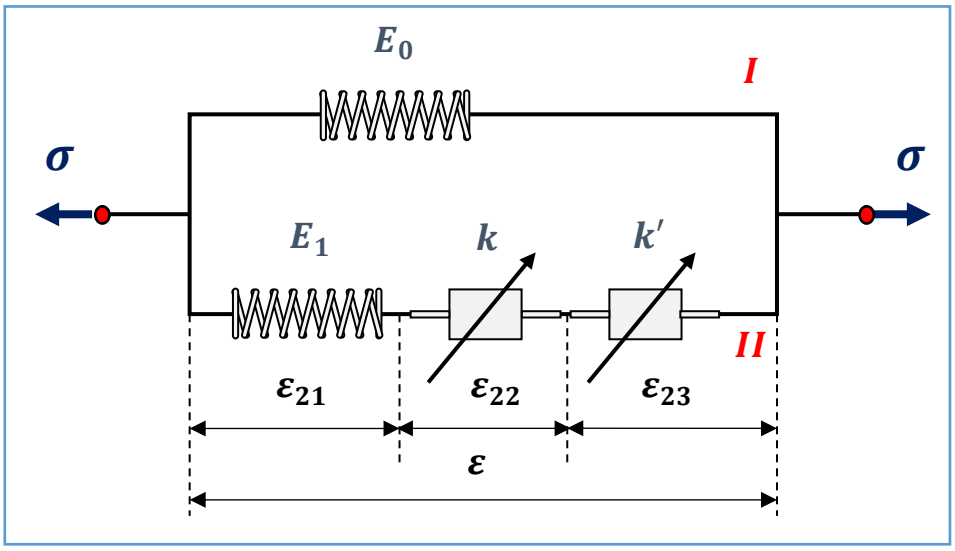


Figure V.1. Représentation du modèle biparabolique.

$$E_1 = E_\infty - E_0 \tag{39}$$

$$\tau_k = \frac{\eta_k}{E_1} \;\&\; \tau_{k'} = \frac{\eta_{k'}}{E_1} \tag{40}$$

$$\text{Avec } \tau_{k'} = \delta\tau_k$$

Le module complexe E* s'écrit :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1 + (i\omega\tau_k)^{-k} + Q(i\omega\tau_k)^{-k'}} \tag{41}$$

Avec

$$E' = E_0 + (E_\infty - E_0)\frac{1 + \cos(\frac{K\pi}{2})(\omega\tau)^{-K} + Q\cos(\frac{K'\pi}{2})(\omega\tau)^{-K'}}{D} \tag{42}$$

$$E'' = (E_\infty - E_0)\frac{\sin(\frac{K\pi}{2})(\omega\tau)^{-K} + Q\sin(\frac{K'\pi}{2})(\omega\tau)^{-K'}}{D} \tag{43}$$

$$D = [1 + \cos(\frac{K\pi}{2})(\omega\tau)^{-K} + Q\cos(\frac{K'\pi}{2})(\omega\tau)^{-K'}]^2 + [\sin(\frac{K\pi}{2})(\omega\tau)^{-K} + Q\sin(\frac{K'\pi}{2})(\omega\tau)^{-K'}]^2 \quad (44)$$

Dans ces équations :

i : nombre complexe défini par $i^2 = -1$

$\omega = 2\pi f$: pulsation, et f la fréquence

E_∞ : Module instantané caractéristique des hautes fréquences et basses températures (HF/BT)

E_0 : Module relaxé caractéristique des basses fréquences et hautes températures (BF/HT)

k : paramètre relié au module relaxé (BF/HT)

k' : paramètre relié au module instantané (HF/BT), tel que $0< k'<k<1$

Q : paramètre d'ajustement.

$\boldsymbol{\tau_k}$: Temps de relaxation.

Ce modèle est peu utilisé pour décrire le comportement viscoélastique des polymères, bien qu'on puisse donner une signification physique à ces paramètres ajustables(159,193). La corrélation entre les valeurs de k et k' et les caractéristiques du polymère pourrait être trouvée au niveau de sa structure macromoléculaire. En effet, Diaz(194) a relié k et k' aux mouvements moléculaires des polymères. Dans le même sens, d'autres recherches(146) ont relié k' au caractère d'élasticité entropique du polymère qui correspond aux forces de rappel exercées par les segments des chaines macromoléculaires du polymère. Ils ont relié k à la propriété d'écoulement visqueux qui est attribué au déplacement du centre de gravité des éléments cinétiques. E_0 caractérise le caractère d'élasticité du matériau et E_∞ son comportement visqueux.

3. Diagramme Cole-Cole et identification des paramètres du modèle.

3.1. Diagramme théorique

Le digramme COLE-COLE du modèle biparabolique est représenté par la Figure V.2. Il s'agit de l'évolution du module de perte, lié à l'énergie perdue due au frottement entre les macromolécules, en fonction du module de conservation qui est lié à l'énergie potentielle conservée à chaque sollicitation.

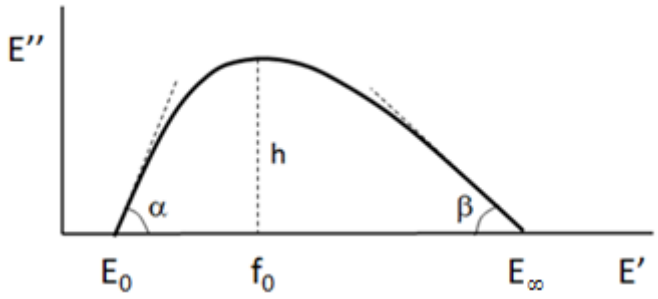


Figure V.2. Diagramme COLE-COLE hypothétique du modèle biparabolique.

A partir de ce diagramme, nous pouvons avoir une estimation des valeurs des constantes de ce modèle :

- E_0, E_∞ sont respectivement les deux points d'intersection du diagramme Cole-Cole avec l'axe X. Ils correspondent aux modules à l'état respectivement caoutchoutique et vitreux.
- Les tangentes aux points E_0 et E_∞ avec l'axe des réels font deux angles α et β. Ces angles appelés angles d'accordement permettent de calculer k et k'.

$$k = \frac{\alpha}{\frac{\pi}{2}} \qquad (45)$$

$$k' = \frac{\beta}{\frac{\pi}{2}} \qquad (46)$$

- τ le temps caractéristique est calculé comme suit :

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_0} \qquad (47)$$

Avec f_0 correspond à l'abscisse du maximum de E".

- Le facteur d'ajustement Q est obtenu par itérations successives une fois les autres paramètres sont déterminés.

3.2. Courbe expérimental

La courbe expérimentale peut être obtenue à partir des résultats des essais de DMA. Dans cette étude, les échantillons du mélange ont été soumis à des tests de DMA avec une amplitude de déformation et une fréquence constante afin de déterminer les valeurs expérimentales du module de perte et de conservation nécessaires pour l'établissement de la courbe Cole-Cole. Les Figures V.3 et V.4 représentent les résultats des essais de DMA.

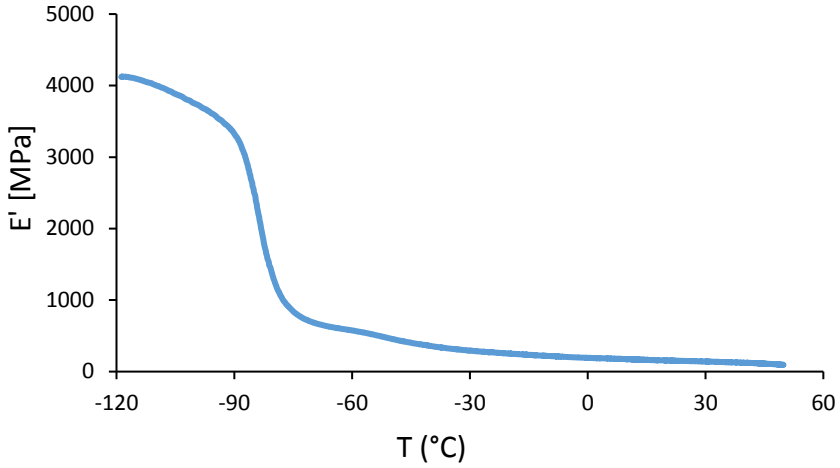


Figure V.3. Spectre de E'= f (T) du mélange (SBS/PCL) vierge.

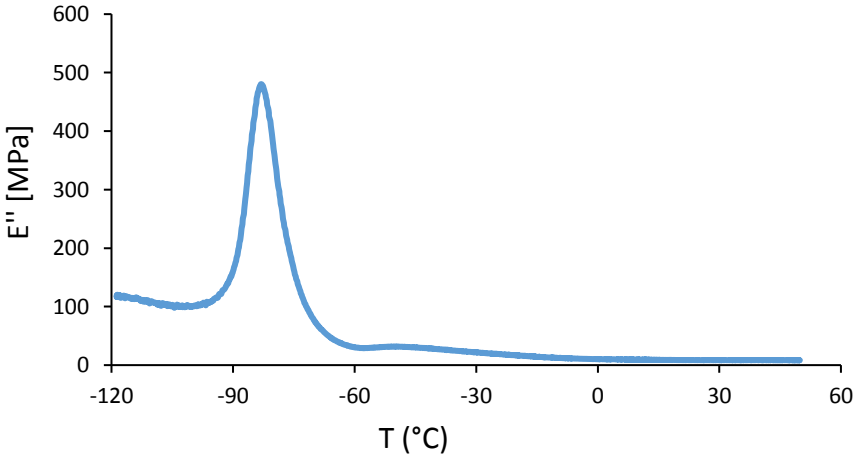


Figure V.4. Spectre de E'' = f (T) du mélange (SBS/PCL) vierge.

Sur les spectres de DMA du mélange (SBS/PCL), nous pouvons distinguer plusieurs zones associées au changement d'état physique de ce matériau :

- Zone 1 : T < -100°C

Dans cette zone, la phase amorphe de deux polymères, SBS et PCL, est à l'état vitreux. Le module est élevé (> 3500MPa). Le matériau est très rigide dans cette zone.

- Zone 2 : -100°C < T < -65°C

Cette zone correspond à la zone de transition vitreuse du SBS ; c'est le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique de cette phase. A la fin de cette zone, la phase (SBS) devient

caoutchoutique avec une rigidité très faible. Cependant la phase amorphe du PCL reste à l'état vitreux dans cette zone.

- Zone 3 : -60°C < T < 0°C

Cette zone correspond à la transition vitreuse de la phase amorphe du PCL.

- Zone 4 : 0°C < T < 50°C

Dans cette zone, la phase amorphe des deux polymères est à l'état caoutchoutique avec une rigidité très faible. Cependant la phase cristalline du PCL reste à l'état cristallin. C'est cette phase cristalline qui va assurer la solidité du polymère.

3.3. Diagramme Cole-Cole

Le diagramme Cole-Cole du mélange (60%SBS / 40%PCL) dans une plage très large du comportement, entre -120°C et 50°C, est représenté par la Figure V.5.

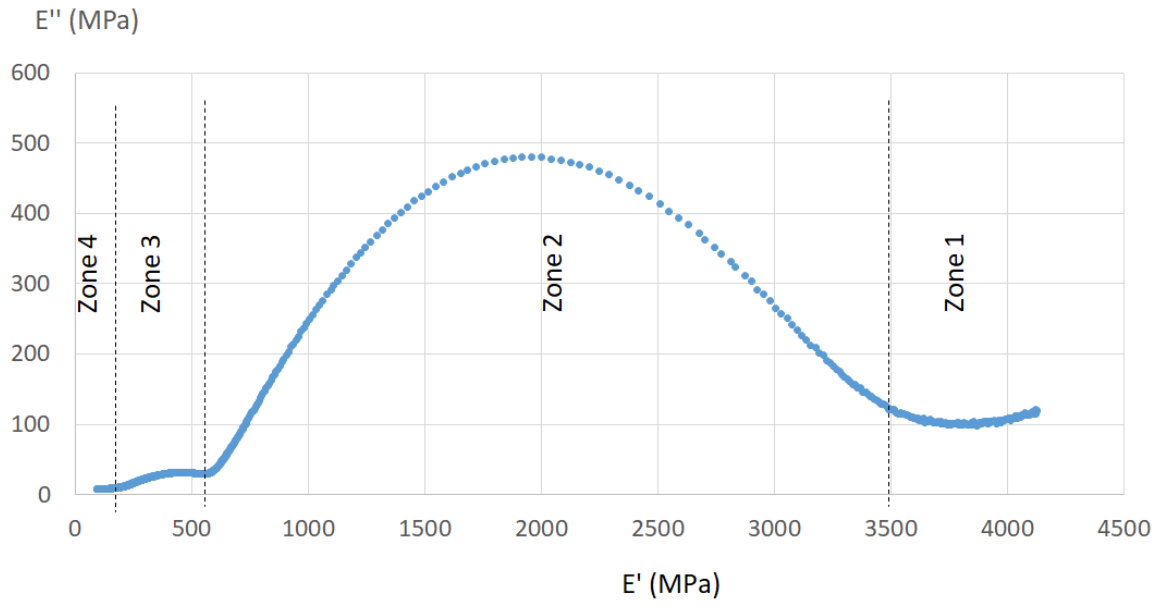


Figure V.5.Diagramme COLE-COLE du mélange (SBS/PCL) vierge.

Comme nous pouvons le constater, on distingue les 4 zones précédentes relatives au changement d'état de différentes phases du SBS (phase amorphe) et du PCL (phase amorphe et phase cristalline) :

- Zone 1 : Zone de rigidité très élevée

Ce comportement peut facilement être modélisé par un modèle de type Voigt-Kelvin (Eq 48) ou éventuellement par le modèle de Zener (Eq 49). En effet, dans cette plage de comportement le module visqueux (E'') est faible et ne varie pas beaucoup.

Modèle Voigt-kelvin $$E^* = E_0(1+i\omega\tau) \quad (48)$$

Modèle de Zener $$E^* = E_0 + \frac{E_\infty - E_0}{1+(i\omega\tau)^{-1}} \quad (49)$$

- Zone 4 : Zone de rigidité très faible

Dans cette zone le module élastique (E') est très faible et le comportement viscoélastique du polymère peut être modélisé par un modèle simple de type Maxwell (Eq 50) ou éventuellement par le modèle de Zener.

Modèle de Maxwell $$E^* = \frac{E_\infty}{1+(i\omega\tau)^{-1}} \quad (50)$$

- Zone 3 : Zone de variation modérée de deux modules élastique (E') et visqueux (E'')

Un zoom du diagramme Cole-Cole dans cette zone est présenté sur la Figure V.6. Comme nous avons expliqué précédemment, cette zone correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique du PCL. Le module élastique du mélange E' diminue de 500MPa à 200MPa. Le comportement du matériau peut être modélisé dans cette zone par un modèle de type Maxwell généralisé (Eq 51).

Modèle de Maxwell généralisé $$E^* = \frac{E_\infty}{1+(i\omega\tau)^{-\beta}} \quad (51)$$

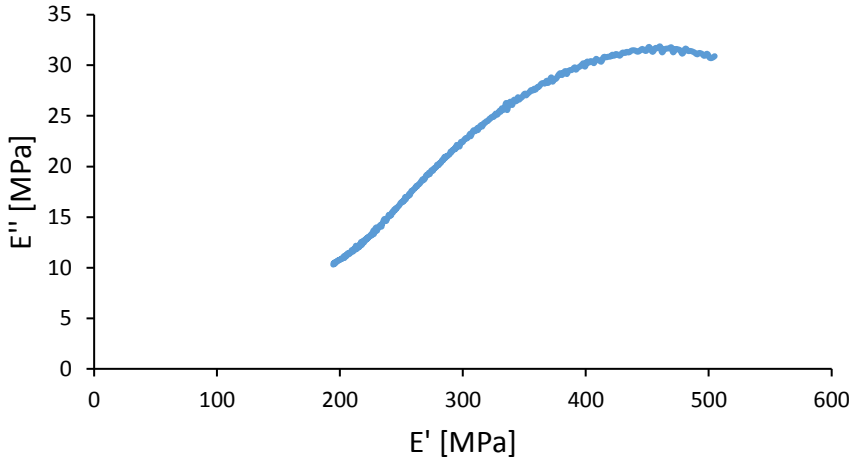


Figure V.27.Diagramme Cole-Cole du mélange (SBS/PCL) vierge, dans la zone 3.

- Zone 2 : Zone de variation importante de deux modules élastique (E') et visqueux (E")

Un zoom du diagramme Cole-Cole de cette zone est présenté sur la Figure V.7. En termes de variation, c'est la zone la plus importante. E' varie de 3500MPa à 600MPa et E" présente un point maximum d'environ 480MPa.

Pour cette raison, Dans cette zone, nous sommes intéressés à la modélisation du comportement viscoélastique de ce polymère à mémoire de forme dans son origine (non-vieilli) et au cours de son évolution (hydrolysé).

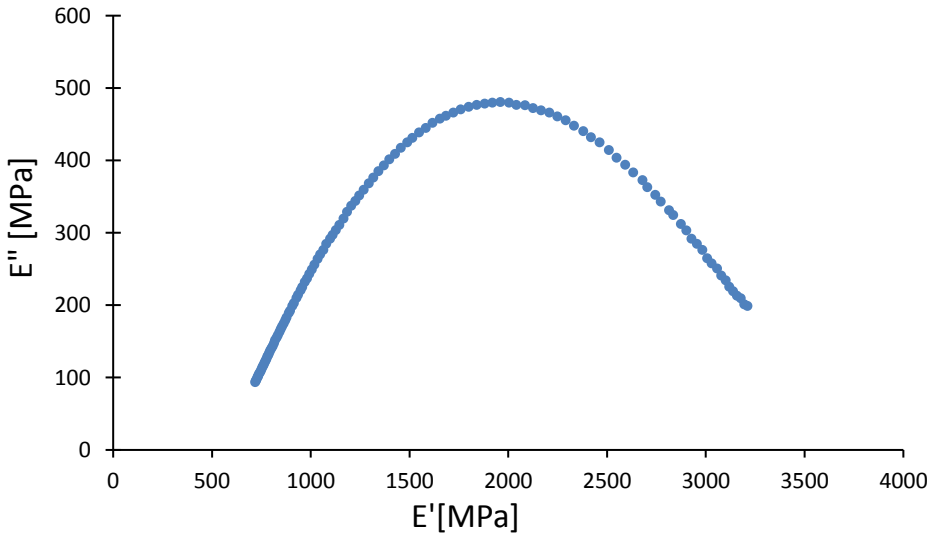


Figure V.7.Diagramme Cole-Cole du mélange (SBS/PCL) vierge, dans la zone 2.

3.4. Modélisation du comportement de SBS/PCL non-vieilli et vieilli dans la zone 2

Dans cette zone, la courbe de E"= f (E') du mélange (SBS / PCL) forme une parabole légèrement asymétrique. La forme est une raison du choix du modèle biparabolique. En principe pour les polymères amorphes (morphologie homogène), le digramme Cole-Cole est assez souvent une courbe symétrique ; comme le montre la Figure V.8 pour le SBS. En revanche, pour les polymères semi-cristallins, le spectre E"=f(E') est une parabole asymétrique (159) ; comme le montre la Figure V.9 pour le PCL.

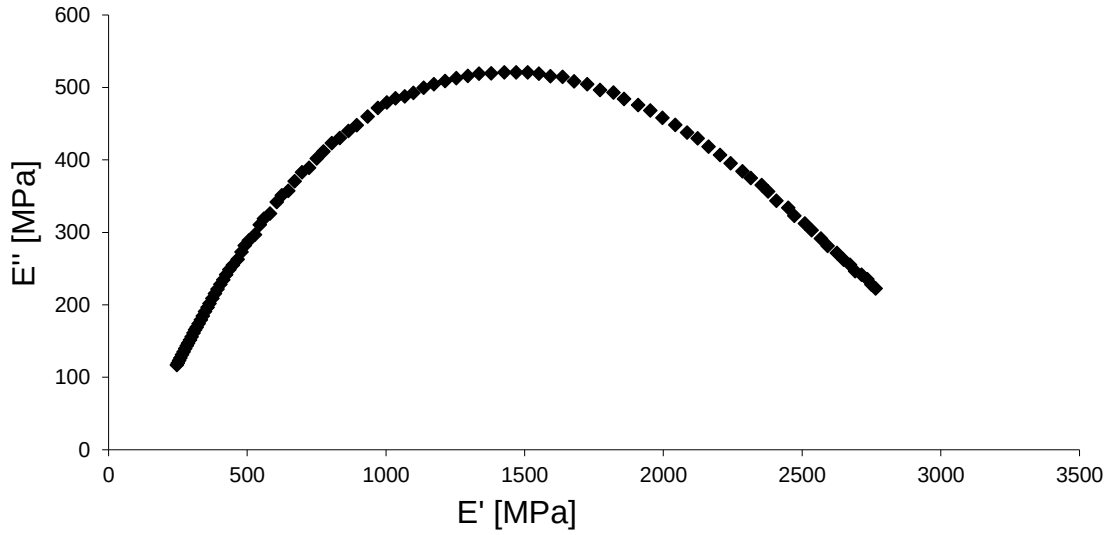


Figure V.8. Diagramme Cole-Cole du SBS seul.

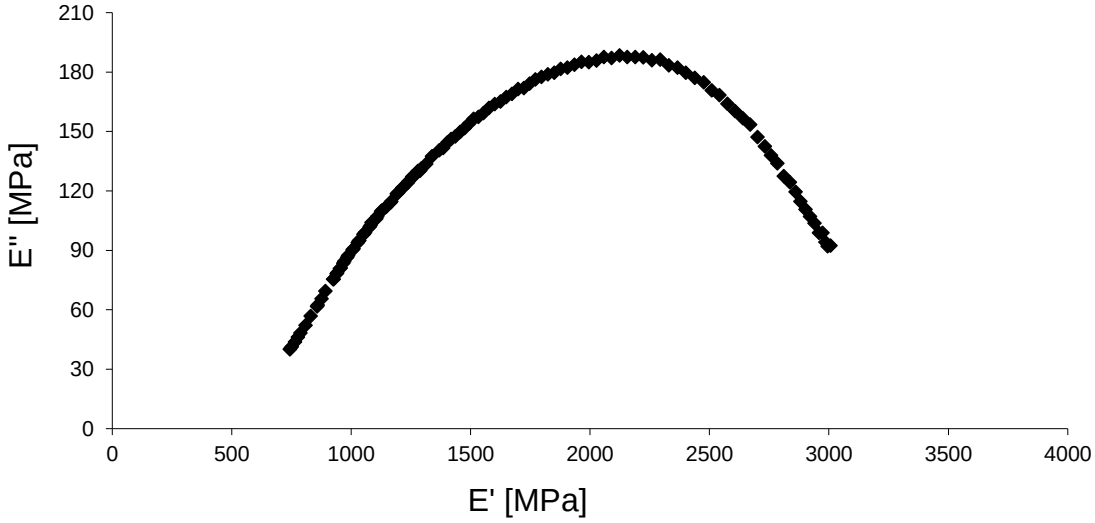


Figure V.9.Diagramme Cole-Cole pour PCL seul.

Pour vérifier la validité du modèle biparabolique, il faut superposer la courbe théorique avec la courbe expérimentale. Cette supposition peut être réalisée à l'aide du logiciel Matlab. Si la courbe théorique se superpose bien avec la courbe expérimentale, le modèle sera validé. Pour commencer, les 5 paramètres seront estimés de la manière suivante :

- E_0, E_∞ seront estimés par la prolongation du diagramme expérimental et la détermination des points d'intersections de cette courbe avec l'axe X.
- κ, κ' et τ seront calculés à partir des équations 45, 46 et 47.

La Figure V.10 représente le diagramme Cole-Cole E''=f(E') obtenu par DMA et par la modélisation pour le mélange (PCL/SBS) de référence (M_{w1}= 71220g/mol). On constate que la courbe théorique se superpose bien sur la courbe expérimentale. La validité du modèle est donc vérifiée.

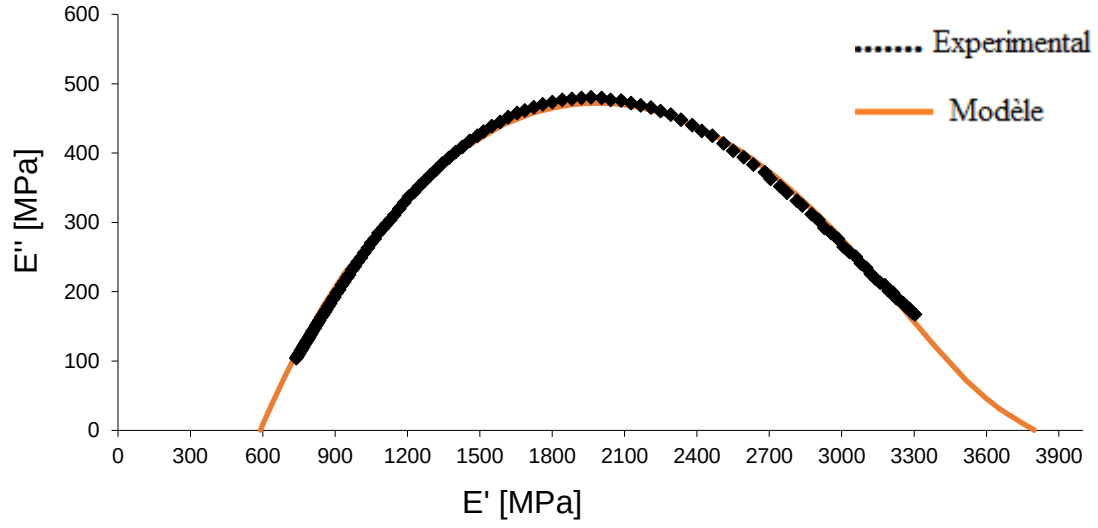


Figure V.10. Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w1} : Les points sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle.

Cette modélisation est effectuée également pour le mélange à différentes masses molaires. Les résultats sont donnés par les Figures V.11-V.14.

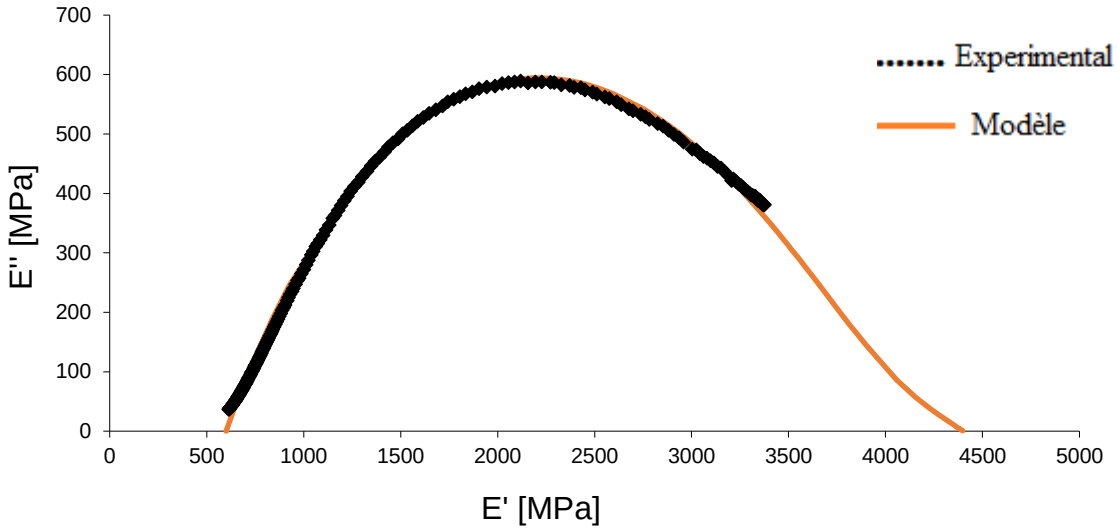


Figure V.11.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w2} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle.

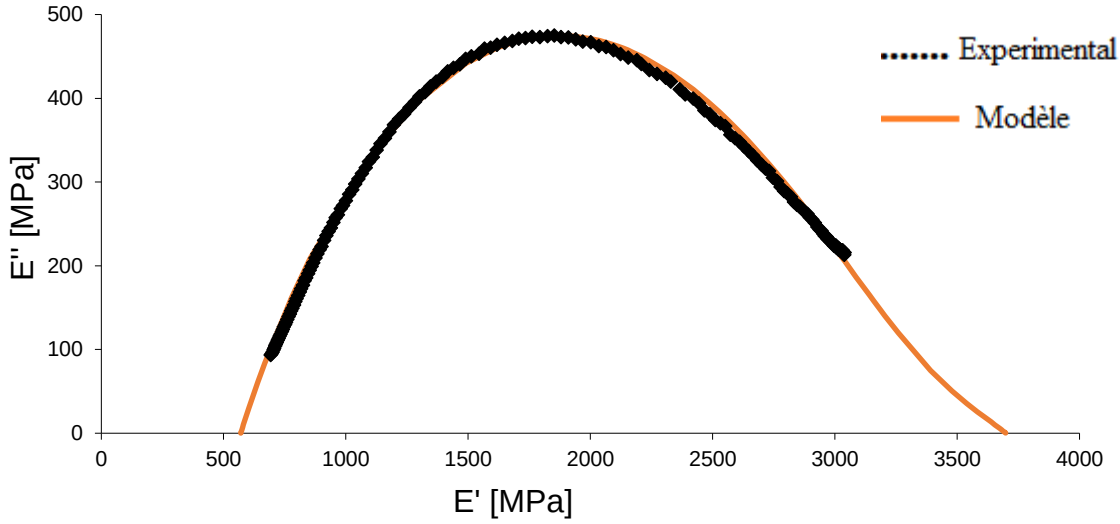


Figure V.12.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w3} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle.

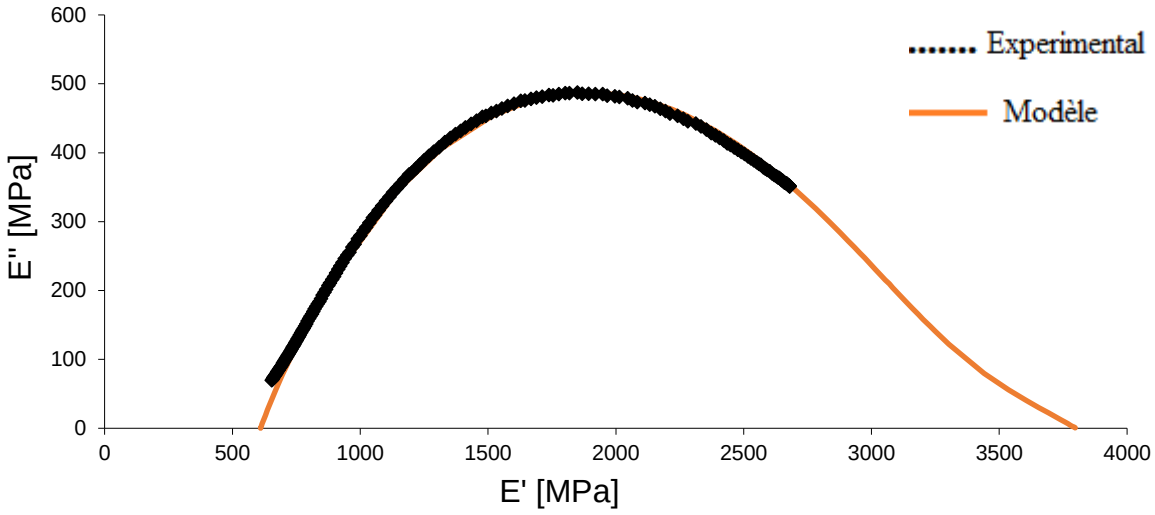


Figure V.13.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w4} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle.

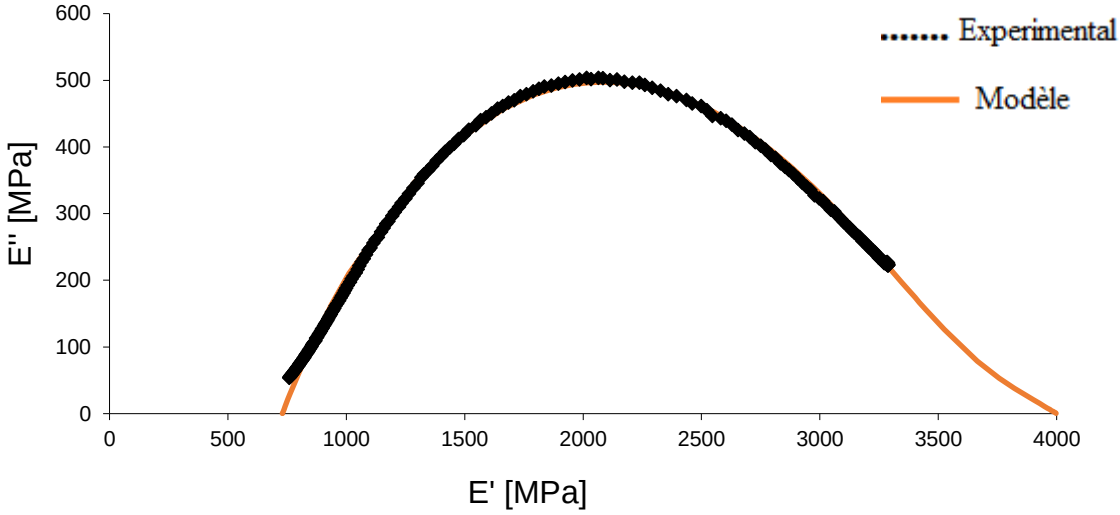


Figure V.14.Courbe Cole-Cole du mélange (PCL/SBS) à M_{w5} : Les points noirs sont les résultats expérimentaux ; le trait continu est le modèle.

Ces résultats montrent que le modèle biparabolique décrit bien le comportement de ce mélange au cours de son évolution hydrolytique. Cette modélisation, nous a permis de déterminer les valeurs de différentes constants du modèle. Le Tableau V.2 récapitule les valeurs de ces paramètres pour différentes valeurs de M_w.

A partir de ces résultats, on peut avoir les commentaires suivants :

- Les paramètres k, k', Q et τ_k, ne varient pas beaucoup. Ils sont presque les mêmes pour les différentes masses molaires.
- La relation entre E_∞ et la masse molaire n'est pas triviale. Sachant que E_∞ est relatif au module à l'état vitreux. Il est le bilan du module de 3 phases ; la phase amorphe à l'état vitreux du SBS, la phase amorphe à l'état vitreux du PCL et la phase cristalline du PCL. Cette relation relativement aléatoire entre E_∞ et la masse molaire pourrait être expliquée par l'imprécision de la détermination de E_∞. En effet, comme la courbe expérimentale ne croise pas l'axe X (E'), nous sommes donc obligés d'estimer la valeur de E_∞ par l'extrapolation du diagramme Cole-Cole.
- Comme nous avons indiqué précédemment, la zone 2 correspond au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique de la phase amorphe du SBS. En effet, E_0 correspond au module à l'état caoutchoutique. Il est le bilan des modules de 3 phases, phase amorphe à l'état caoutchoutique du SBS, phase amorphe à l'état vitreux du PCL et phase cristalline du PCL.
- Nous constatons que E_0 augmente avec la diminution de la masse molaire. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation du taux de cristallinité lors de l'hydrolyse du mélange d'une part et la diminution légère de l'enchevêtrement d'autre part. (Voir les chapitres précédents).

Tableau V.2.Evolution des paramètres du modèle biparabolique avec la masse molaire.

M_w *[g/mol]*	E_0 [MPa]	E_∞ [MPa]	k'	k	τ_k [s]	Q
M_{w1} =71220	590	3850	0,14	0,46	1,44	0,40
M_{w2} = 68760	600	4450	0,14	0,48	1,31	0,40
M_{w3} =66480	600	3750	0,14	0,49	1,50	0,45
M_{w4} =64740	610	3800	0,14	0,49	1,50	0,45
M_{w5} = 62800	720	4000	0,14	0,48	1,34	0,39

Conclusion

Dans ce chapitre, un modèle biparabolique à six paramètres (E_0, E_∞, k, k', Q, τ) a été utilisé pour la prédiction du comportement viscoélastique du mélange (40%PCL / 60%SBS). Le diagramme Cole-Cole du mélange qui correspond à l'évolution dans le plan complexe du module de perte E'' en fonction du module de conservation E' a été représenté à partir des essais de DMA. Ce diagramme montre l'existence de 4 zones différentes associées à l'état et à la rigidité des deux phases SBS et PCL. Nous nous sommes intéressés dans ce travail à la représentation des résultats dans la zone 2 qui correspond à la zone de variation importante de deux modules élastique (E') et visqueux (E''). Ainsi, la modélisation dans cette zone du comportement viscoélastique de ce mélange à mémoire de forme, avant et après son vieillissement (hydrolyse), a été réalisé. En premier lieu, nous avons montré que le modèle biparabolique prédit bien le comportement viscoélastique du mélange durant son vieillissement hydrolytique. Puis, l'évolution des paramètres du modèle biparabolique avec la masse molaire du PCL pour le mélange (PCL/SBS) a été évaluée. Les résultats ont montré que E_0 augmente avec la diminution de la masse molaire. Ceci indique que la rigidité du mélange augmente et pourrait être dû à l'augmentation du taux de cristallinité.

Conclusion générale et Perspectives

L'utilisation des polymères à mémoire de forme s'élargie ces dernières années notamment dans les domaines biomédical et aéronautique. Cela est en vertu de leur biocompatibilité et de leur immense capacité de déformation, de fixation et de recouvrance. Par ailleurs, les études sur ces PMF s'intéressent souvent aux changements macroscopiques liés à l'effet mémoire de forme. Cependant, cet EMF concerne nécessairement des changements microscopiques et pourrait être associé aux variations irréversibles de la microstructure. L'objectif de cette étude était donc d'étudier et d'établir la relation entre l'EMF du PMF et ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et microstructurales en particulier la masse molaire. Cela a pour but de mieux comprendre l'origine et le mécanisme de cet EMF. En effet, une bonne caractérisation du PMF étudié est essentielle pour déterminer les différents paramètres agissants sur le mécanisme de l'EMF. Ceci permet une modélisation efficace du comportement viscoélastique de ce PMF.

Dans ce travail, un mélange de 60%PCL et 40%SBS a été utilisé. Le PCL présente la phase dure et le SBS présente la phase souple. L'existence de deux phases avec des propriétés différentes assurait l'EMF. Dans une première étape, les éprouvettes du PCL, du SBS et du mélange ont été fabriqué en utilisant deux méthodes de mise en œuvre, à savoir l'extrusion et l'injection. En vue de comprendre et d'évaluer leur comportement, les matériaux d'étude ont été soumis par la suite à une compagne d'essais de caractérisation : GPC, DSC, DMA, MEB et traction. La présence de deux températures de transition vitreuse $T_{\alpha 1}$, associée à la phase du SBS, et $T_{\alpha 2}$, associée à la phase du PCL, indique que le mélange (PCL/SBS) est immiscible. Les observations MEB, qui montrent la séparation de phases entre le SBS et le PCL, confirme ce caractère immiscible du mélange. Néanmoins, les deux polymères qui constituent le mélange présentent une certaine compatibilité malgré leur immiscibilité. Cette compatibilité se traduit essentiellement par l'amélioration du module et l'augmentation de l'allongement à la rupture du mélange par rapport aux deux polymères seuls et par la présence d'une certaine continuité de phase entre le PCL et le SBS.

Comme mentionné précédemment, parmi les objectifs de notre travail était d'étudier l'influence du changement de la masse sur l'effet mémoire. Afin d'obtenir des mélanges avec différentes masses molaires, une hydrolyse catalysée par l'enzyme Amano Lipase de Pseudomonas fluorescens a été effectuée. Dans un premier lieu, l'effet du vieillissement par

hydrolyse sur les propriétés du PCL pur a été étudié. Les résultats ont montré que l'hydrolyse enzymatique engendre l'augmentation du taux de cristallinité X_c dû à la fragmentation moléculaire et au raccourcissement des chaînes. Cette cristallisation du PCL induit l'élévation de sa température de transition vitreuse. D'autre part, l'hydrolyse provoque la fragilisation de la structure PCL, associée à la diminution de la déformation à la rupture, et l'augmentation de sa rigidité, associée à l'augmentation du module de Young. De plus, la viscosité du PCL montre une diminution durant l'hydrolyse. Cette réduction de la viscosité induit une diminution de la masse molaire du PCL selon la relation de Mark-Houwink. Nous avons montré que les caractéristiques du PCL s'influence par le vieillissement hydrolytique. Donc, dans une deuxième étape, des échantillons du mélange (PCL/SBS) ont été soumis à l'hydrolyse enzymatique. Les résultats ont montré que les masses molaires moyennes en masse M_w et en nombre M_n du PCL dans le mélange diminuent avec le temps d'hydrolyse. Par conséquent, 5 échantillons du mélange (40%PCL/ 60%SBS) avec différentes M_w du PCL *(M_{w1}, M_{w2}, M_{w3}, M_{w4}, M_{w5})* ont été obtenus à la fin de l'hydrolyse enzymatique.

Ces échantillons du mélange à différentes masses molaires du PCL ont été soumis par la suite à des essais de caractérisation (DSC, DMA et traction) et à des essais de mémoire de forme pour étudier la relation entre la masse molaire et l'effet mémoire. Nous avons montré que le mélange (40%PCL / 60%SBS) de référence (M_{w1}) représente un effet mémoire de forme totale puisque son taux de recouvrance R_r= 100%. En effet, le PCL utilisé dans le mélange a une masse molaire moyenne en masse relativement élevée (M_{w1}=71Kg/mol). En général, ce paramètre correspond à des plus longues chaines des segments dures, à un degré d'enchevêtrement élevé et à la présence des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Ceci induit une stabilité des réticulations physiques plus importante. D'autre part, les essais de MF multi-cycles ont indiqué que même si le mélange revient à sa forme permanente, il ne récupère pas ses propriétés initiales d'un cycle à l'autre. Ce résultat montre que, malgré la diminution du module E, la recouvrance a lieu pratiquement de la même manière. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la réduction de la rigidité du polymère n'a aucun effet sur la recouvrance. En effet, malgré la baisse du module, le rapport et l'équilibre thermodynamique de la phase rigide par rapport à la phase souple n'affectent pas le rôle de cette dernière pour le retour à l'état permanent.

En plus de l'énergie thermique, le retour à la forme permanente (recouvrance) dépend de l'énergie mécanique (contrainte interne) emmagasinée dans la structure du PMF qui agit comme une force motrice responsable de l'EMF. Pour mieux comprendre le mécanisme de l'EMF, cette

force a été déterminée en utilisant une méthode mettant en œuvre un témoin. Ainsi, l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation durant l'étape de la recouvrance a été établie.

Etant donné que la masse molaire est un paramètre lié à l'échelle macromoléculaire tandis que l'effet mémoire de forme se manifeste principalement à l'échelle macroscopique, la relation entre eux a été évaluée à une échelle intermédiaire. Pour cela, nous avons étudié la relation entre la masse et l'EME à travers l'étude de leurs liens avec certaines autres propriétés.

Dans une première étape, l'impact du changement de la masse molaire du PCL sur la structure et sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du mélange (SBS/PCL) a été examiné. La réduction de la masse molaire a provoqué la scission des chaînes, la diminution du degré d'enchevêtrements et l'augmentation du taux de cristallinité. Un plus grand degré de cristallinité induit une faible compatibilité entre les phases. De plus, la diminution de M_w cause l'augmentation de $T_{\alpha 2}$, associé à la phase du PCL dans le mélange. Ceci entraîne l'augmentation de l'hétérogénéité entre les deux phases du mélange, car $T_{\alpha 1}$ associée à la phase du SBS reste constante. D'autre part, la diminution de M_w du PCL a engendré la fragilisation de la structure du mélange et l'augmentation de sa rigidité.

Dans une deuxième étape, l'influence de la variation de la masse molaire, et donc de l'altération des propriétés du mélange sur son effet mémoire de forme, a été étudié. Nous avons montré que le taux de recouvrance R_r a diminué à cause de la diminution de M_w du PCL. La diminution du R_r a été expliquée par la réduction de la compatibilité et l'augmentation de l'hétérogénéité et la dispersion entre les phases du mélange, due respectivement à l'accroissement du X_c et la baisse de $T_{\alpha 2}$. La décroissance de la recouvrance du mélange (PCL/SBS) a été associée aussi à la fragilisation et aux changements microstructuraux dans la structure du PMF qui entraînent une diminution de la performance et de la stabilité des segments durs (PCL). Ceci pourrait causer un déséquilibre morphologique conduisant à l'altération de l'effet mémoire. D'autre part, il a été montré que la rigidité des segments durs (PCL) augmente, tandis que celle des segments souples (SBS) reste constante. Ceci induit la perte de l'équilibre thermodynamique entre les phases du mélange et donc la diminution de R_r. Par conséquent, le mélange (SBS/PCL) initialement à EMFT devient un PMF à EMFP. A travers la notion l'EMFP, une large gamme des PMF pourrait être créée afin de répondre à des applications industrielles spécifiques.

Finalement, un modèle biparabolique à six paramètres (E_0, E_∞, k, k', Q, τ) a été utilisé pour la prédiction du comportement viscoélastique du mélange (40%PCL / 60%SBS) avant et après son vieillissement par hydrolyse enzymatique. L'évolution des paramètres du modèle

biparabolique avec la masse molaire du PCL a été alors évaluée. Il a été montré que le module E_0, associé au caractère d'élasticité du matériau, augmente avec la diminution de M_w. Ce résultat indique que la rigidité du mélange augmente. Ceci pourrait être dû à l'augmentation du taux de cristallinité.

Comme perspectives, plusieurs axes et aspects peuvent être développés.

Nous avons montré, à partir des essais expérimentaux, que l'EMF du mélange est altéré avec la variation de la masse molaire et des propriétés physico-chimiques. De plus, la prédiction du comportement viscoélastique de ce mélange à partir du modèle biparabolique a indiqué que sa rigidité augmente à cause du vieillissement. Nous projetons donc de développer un modèle numérique 3D qui permet de décrire un cycle complet de mémoire de forme. Ce modèle permet d'établir l'évolution contrainte-déformation durant les quatre étapes : chauffage, déformation, fixation et recouvrance. Ce modèle tiendra en compte l'évolution des paramètres du PMF avec la variation de sa masse molaire et avec l'altération de ses propriétés due au vieillissement hydrolytique.

De plus, comme nous avons observé dans la partie expérimentale, le mélange (SBS/PCL) récupère 100% de sa forme initiale, après cinq cycles de mémoire de forme, sans pour autant retrouver ses propriétés initiales tel que le module E. En effet, malgré la diminution de la rigidité, l'équilibre thermodynamique entre les phases est conservé et le mélange garde sa propriété mémoire de forme. Donc, nous envisageons d'effectuer des essais de mémoire de forme multi-cycles afin de déterminer jusqu'à quel nombre de cycle le mélange (SBS/PCL) peut tenir son équilibre thermodynamique et garder sa capacité de recouvrance.

Références

1. Tao Xie. Recent advances in polymer shape memory. Polymer. 2011;52: 4985-5000.

2. Marc Behl, Andreas Lendlein. Shape Memory Polymers. Materials Today. 2007;10: 20-28.

3. Jinlian Hu, Jing Lu. Recent advances in shape memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications. Progress in Polymer Science. 2012;37: 1720-1763.

4. Abbas Tcharkhtchi, Sofiane Abdallah-Elhirtsi, Kambiz Ebrahimi, Joseph Fitoussi, Mohammadali Shirinbayan, Sedigheh Farzaneh. Some New Concepts of Shape Memory Effect of Polymers. Polymers. 2014;6: 1144-1163.

5. Heng Zhang, Haitao Wang, Wei Zhong, Qiangguo Du. A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism. Polymer. 2009;50 1596-1601.

6. S. Abdallah-Elhirtsi, J. Fitoussi, B.J. Rashmi, K. Prashantha, S. Farzaneh, M. F. Lacrampe, et al. Study of partial shape memory effect of polymers by multicycle tests. Polymer Composite. :36: 1145-1151.

7. Abir Ben Abdallah, Achraf Kallel, Fehmi Gamaoun, Abbas Tcharkhtchi. Shape Memory Property and Driving Force of the shape Memory Blend (40%PCL / 60%SBS). In 2017.

8. A. Lendlein, S. Kelch. Shape-memory polymers. Angewandte Chemie International Edition. 2002;41: 2034–2057.

9. ALVARADO-CONTRERAS J.A, LIU H, POLAK M.A, PENLIDIS A. Micro and macro-mechanical approaches for modeling of polyethylene material for pipes. Advances in Engineering Structures. 2006;449–558.

10. Ranjan Vepa. Dynamics of smart structures. Wiley; 2010. (ISBN 978-0-470-69705-4).

11. Maryam Keram, Haiyan Ma. Ring-opening polymerization of lactide, ε-caprolactone and their copolymerization catalyzed by β-diketiminate zinc complexes. Applied Organometallic Chemistry. 2017;31:3893.

12. M. Viljanmaa, A. Sodergarda, P. Tormal. Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications. International Journal of Adhesion & Adhesives. 2002;22: 219-226.

13. M. E. Broz, D. L. VanderHart, N. R. Washburn. Structure and mechanical properties of poly (D, L-lactic acid)/poly (ε caprolactone) blends. Biomaterials. 2003;24: 4181-4190.

14. Biresaw G., Carriere C. Compatibility and mechanical properties of blends of polystyrene with biodegradable polyesters. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing. 2004;35: 313-320.

15. Kim WN, Park CE, Burns CB. Degradation behavior of poly (caprolactone)-poly (ethylene glycol) block copolymer/low-density polyethylene blends. journal of applied polymer science. 1993;49:1003.

16. Jean-Luc. audic. Cours polymère. Université de Rennes 1; 2001.

17. NF EN 13432- Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages. Afnor; 2010.

18. G. Scoot, D. Gilead. Biodegradable Polymers. Principles and Application. Chapman & Hall. 1995;

19. A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. Biotechnology Advances. 2008;26: 246-65.

20. S. Vainionpää, P. Rokkanen, P. Törmälä. Surgical applications of biodegradable polymers in human tissues. Progress in Polymer Science. 1989;14: 679-716.

21. T.H. Barrows. Degradable implant materials: A review of synthetic absorbable polymers and their applications. Clinical Materials. 1986;1: 233-257.

22. L. A. Utracki. polymer blends hand book. Klawer Academic Publishers; 2003.

23. A.M. Rocco, R.P. Pereira, M.I. Felisberti. Miscibility, crystallinity and morphological behavior of binary blends of poly(ethylene oxide) and poly(methyl vinyl ether–maleic acid). Polymer. 2001;42: 5199-5205.

24. Sandeep Manandhar, B.Sc. Bioresorbable Polymer Blend Scaffold for Tissue engineering. University of North Texas; 2011.

25. J.L. Acosta, E. Morales. Thermal and electrical characterization of plasticized polymer electrolytes based on polyethers and polyphosphazene blends. Solid State Ionics. 1996;96: 99-106.

26. L. LEIBLER. Mélanges de polymères, chapitre I :Thermodynamique des mélanges de polymères. In: Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires. GFP; 1986. p. 6: 1-28.

27. Utracki. Polymer Alloys and Blend, Thermodynamics and Rheology. In 1989. p. Part 1.

28. Nicolas CAUSSÉ. Analyse Des Relaxations Enthalpiques, Mécaniques Et Diélectriques Pour L'étude Du Vieillissement D'assemblages Collés Structuraux. Université Toulouse III – Paul Sabatier; 2012.

29. Y. Wang, Y. Xiao, Q.Zhang, X. Gao, Q. Fu. The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends. Polymer. 2003;44: 1469-1480.

30. V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker. Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers. Polymer. 2006;47: 5392–5401.

31. S. Wu. Phase structure and adhesion in polymer blend: a criterion for rubber toughening. Polymer. 1985;26: 1855-1863.

32. H. Verhoogt, C. R. J. Willems, J. Van Dam, A. P. De Boer. Blends of thermotropics LCL and a thermoplastic elastomer. II: Formation and stability of LCP fibers. Polymer engineering and science. 1994;34: 453-460.

33. A. G. C. Machiels, K.F.J. Denys, J. Van Dam, A. P. De Boer. Effect of processing history on the morphology and properties of polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blend. Polymer engineering and science. 1997;37: 59-72.

34. O. Meincke, D. Kaempfer, H.Weickmann, C.Friedrich, M. Vathauer, H. Warth. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with ABS. Polymer. 2003;45: 739-748.

35. B. Favis. Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing, Polymer Blends. Paul and C.B. Bucknall. Vol. 1. New-York: Wiley-Interscience; 200AD.

36. Aurélie CAYLA. Elaboration de détecteurs souples de température – Mise en œuvre et caractérisation de multifilaments à base de polymères immiscibles chargés en nanotubes de carbone. L'université Des Sciences Et Technologiques De Lille; 2010.

37. D. R. Paul, J. Barlow. Polymer blends. journal of macromolecules science. 1980;18: 109-168.

38. Miles I. S, Zurek A. Preparation structure and properties of two-phase co-continuous polymer blends. Polymer Engineering and Science. 1988;28: 796-805.

39. H. Vanoene. Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow. Journal of Colloid and Interface Science. 1972;40: 448-467.

40. D. Bourry, B. D. Favis. Co-continuity and phase inversion in HDPE/PS blends: Influence of interfacial modification and elasticity. journal of polymer science. 1998;36: 1889 – 1899.

41. D. Bourry, B. D. Favis. Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion. Polymer. 1998;39: 1851-1856.

42. J. K. Lee, C. D. Han. Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Polymer. 2000;41: 1799–1815.

43. R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. Van Dam, A. D. Gotsis. Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension. Polymer. 1999;40: 827–834.

44. P. Van Puyvelde, S. Velankar, P. Moldenaers. Rheology and morphology of compatibilized polymer blends. Colloid & Interface Science. 2001;6: 457-463.

45. Ludovic Douminge. Etude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectrosco. Université de La Rochelle; 2010.

46. Yue Zhao. Chimie des polymères. Université De Sherbrooke Faculté Des Science.

47. Etienne, S., L. David. Introduction à la physique des polymères. Dunod; 2002.

48. Christian Peiti. Modification des propriétés rhéologiques des polymères branchés par traitement thermomécanique : application aux défauts d'extrusion des PEBD. École nationale supérieure des mines de Paris; 2013.

49. P. G. de GENNES. Remarks on entanglements and rubber elasticity. journal of physical lletters. 1974;35: 133-134.

50. M. DOI, S. F. EDWARD. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Oxford University Press; 1986.

51. R. H. COLBY, M. RUBINSTEIN, J.-L. VIOVY. Chain entanglement in polymer melts and solutions. Macromolecules. 1992;25: 996-998.

52. J. D. FERRY. Viscoelastic Properties of Polymers. Edition 2. New York: John Wiley and Sons; 1970.

53. T. C. B. Mc LEISH. Tube theory of entangled polymer dynamics. Advanced physics. 2002;1: 1379-1527.

54. C. LIU, J. HE, E. VAN RUYMBEKE, R. KEUNINGS, C. BAILLY. Evaluation of different methods for the determination of the plateau modulus and the entanglement molecular weight. Polymer. 2006;47: 4461-4479.

55. S. WU. Chain structure and entanglement. journal of polymer science. 1989;27: 723-741.

56. Koleske, J.V., Lundberg, R.D. Lactone Polymers. II. Hydrodynamic Properties and Unperturbed Dimensions of Poly-c-Caprolactone. journal of polymer science. 1969;7.897-907.

57. Schindler, A, Jeffcoat, Ft, Kimmel, G.L, Pitt, C.G, Wall, M.E, Zweidinger, F. Biodegradable Polymers for Sustained Drug Delivery in Conremporary Topics in Polymer Science. E.M. Pearce and J.R. Schaefgen. Plenum; 1977.

58. VERDU J. Vieillissement physique des plastiques. In: Techniques de l'ingénieur. 1990. p. 150: 1-17.

59. Morgan Deroine. Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin. [École doctorale SICMA]: Université européenne de Bretagne; 2014.

60. J. Mercier. Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites. Ecole des Mines de Paris; 2006.

61. Matthias ROUCH. Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin. [ENSICAEN]: université du Normandie; 2018.

62. M. J. Adamson. Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials. Journal of Materials Science. 1980;15: 1736-1745,.

63. B. FAYOLLE, J. VERDU. Vieillissement physique des matériaux polymères. In: technique de l'ingénieur. 2005.

64. Hakkarainen M, Albertsson AC, Karlsson S. Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyl-acids in simulated in vivo degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA. Polymer degradation and stability. 1996;52: 283–291.

65. Edwin RODRIGUEZ. Hydrolyse De Polylactides Et De Mélanges De Polylactide/Poly8méthacrylate De Méthyle. [Département de génie chimique et de génie biotechnologique]: Université De Sherbrooke; 2018.

66. Eleonora PELLIZZI. Étude du vieillissement des mousses de polyuréthane ester et consolidation par les aminoalkylalkoxysilanes. [École Doctorale Science et Ingénierie]: Université d'Évry Val d'Essonne; 2012.

67. Nelly GIMENEZ. Le vieillissement hydrolytique de mousses syntactiques époxyde/amine/verre. École Doctorale Matériaux de Lyon; 2005.

68. G. Z. Xiao, M. E. R. Shanahan. Irreversible effects of hygrothermal aging on DGEBA/DDA epoxy resin. journal of applied polymer science. 1998;69: 363-369.

69. ZAIDI Ali. vieillissement des matériaux composites à matrice polymère. Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou; 2014.

70. S. J. Holland, G. J. Tighe, P. L. Gould. Polymers for biodegradable medical devices. 1. The potential of polyesters as controlled macromolecular release systems. Journal of Controlled Release. 1986;4: 155-180.

71. Benedict CV, Cook WJ, Jarrett P, Cameron JA, Huang SJ, Bell JP. Biodegradable Polymers. journal of applied polymer science. 1983;28: 327-337.

72. S. Li, S. McCarthy. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide). Biomaterials. 1999;20: 35–44.

73. S. Chanprateep. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. Journal of Bioscience and Bioengineering. 2010;110 : 621–632.

74. K. T. Gillen, M. Celina. The wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials,. Polymer degradation and stability. 2000;71: 15-30.

75. G. Q. Chen. A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. Chemical Society Reviews. 2009;38: 2434–2446.

76. V. Bellenger, M. Ganem, B. Mortaigne, J. Verdu. Lifetime prediction in the hydrolytic ageing of polyesters. Polymer degradation and stability.

77. Pitt CG, Schindler AL, Zweiginger RA. Drug delivery systems. DHEW Publication. 1977;77: 142.

78. Benedict CV, Cameron JA, Huang SJ. Poly (caprolactone) degradation by mixed and pure cultures of bacteria and yeast. journal of applied polymer science. 1983;1983; 28:335.

79. Doi Y, Kasuya K, Abe H, Koyama N, Sh in-ichi I, Koichi T. Evaluation of biodegradability's of biosynthetic and chemosynthetic polyesters in river water. Polymer degradation and stability. 1996;51:281 – 286.

80. Jarrett P, Benedict CV, Bell JP, Cameron JA, Huang SJ. Polymers as biomaterials. New York: Plenum Press. 1985;181.

81. Tsuji H, Ishizaka T. Porous biodegradable polyesters. journal of applied polymer science. 2001;80: 2281.

82. Tokiwa Y, Suzuki T. Hydrolysis of polyesters by lipases. Nature. 1977;270–6.

83. Tokiwa Y, Ando T, Suzuki T. Degradation of poly (caprolactone) by a fungus J. Ferment. technologie. :54: 603-608.

84. Gan Z, Liang Q, Zhang J, Jing X. Enzymatic degradation of poly (_- caprolactone) film in phosphate buffer solution containing lipases. Polymer degradation and stability. 1997;56: 209-213.

85. Rizzarelli P, Impallomeni G, Montaudo G. Evidence for selective hydrolysis of aliphatic copolyesters induced by lipase catalysis. Bio-macromolecules. :5: 433.

86. A. Regazzi. Contribution à l'étude du vieillissement couplé thermo-hydro-mécanique de biocomposite PLA/lin. [Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris]; 2013.

87. Mochizuki M, Hirano M, Kanmuri Y, Kudo K, Tokiwa Y. Hydrolysis of poly (caprolactone) fibers by lipase: effect of draw ratio on enzymatic degradation. journal of applied polymer science. 1995;55: 289.

88. Suming Li, Lijian Liu, Henri Garreau, Michel Vert. Lipase-Catalyzed Biodegradation of Poly (ε-Caprolactone) Blended with Various Poly (Lactide) -Based Polymers. Bio-macromolecules. 2003;4: 372-377.

89. N. T. Lotto, M. R. Calil, C. G. F. Guedes, D. S. Rosa. The effect of temperature on the biodegradation test. Materials Science and Engineering. 2004;24/ 659–662.

90. Tan Milène, Nguyen Nathalie. Le plastique biodégradable. 2017.

91. K. Mukai, K. Yamada, Y. Doi. Efficient hydrolysis of polyhydroxyalkanoates by Pseudomonas stutzeri YM1414 isolated from lake water. Polymer degradation and stability. 1994;43: 319–327.

92. S. S. Shah, K. J. Zhu, C. G. Pitt. Poly-DL-lactic acid: Polyethylene glycol block copolymers. The influence of polyethylene glycol on the degradation of poly-DL-lactic acid. journal of Biomaterials science. 1994;5: 421–431.

93. M. Agarwal, K. W. Koelling, J. J. Chalmers. Characterization of the Degradation of Polylactic Acid Polymer in a Solid Substrate Environment. Biotechnol Progress. 1998;14: 517–526.

94. D. M. Zhang, F. Z. Cui, Z. S. Luo, Y. B. Lin, K. Zhao, G. Q. Chen. Wettability improvement of bacterial polyhydroxyalkanoates via ion implantation. Surface and Coatings Technology. 2000;131: 350–354.

95. C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstad, A.-C. Albertsson, S. Karlsson. The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(ϵ- caprolactone). Polymer. 2000;41: 1297–1304.

96. K. Sudesh, H. Abe. Practical Guide to Microbial Polyhydroxyalkanoates. iSmithers Rapra Publishing. 2010;

97. Tilstra L, Johnsonbaugh D. The biodegradation of blends of poly (caprolactone) and polyethylene exposed to defned consortium of fungi. Journal of Environmental Polymer Degradation. 1993;1: 257–267.

98. Tsuji H, Ikarashi K. In vitro hydrolysis of poly (l-lactide) crystalline residues as extended-chain crystallites: III. Efects of pH and enzyme. Polymer degradation and stability. 2004;85: 647–656.

99. Malberg S, Hoglund A, Albertsson AC. Macromolecular design of aliphatic polyesters with maintained properties mechanical properties and a rapid, customized degradation profle. Bio-macromolecules. 2011;12: 2382–2388.

100. Hideto Tsuji, Takeharu Ishizaka. Blend of aliphatic polyesters. VI. Lipase-catalyzed hydrolysis and visualized phase structure of biodegradable blends from Poly (ε -caprolactone) and poly (L-lactide). International Jornal of Biological Macromolecules. 2001;83–9.

101. Harsh N. Patel, Kevin N. Thai, Sami Chowdhury, Raj Singh, Yogesh K. Vohra, VinoyThomas. In vitro degradation and cell attachment studies of a new Electro-spun polymeric tubular graft. Biomaterials. 2015;4: 67-76.

102. S.C. Tjong, Y. Xul, Y.Z. Meng. Compatibility and degradation of blends of poly (caprolactone)–Poly (ethylene glycol) block copolymer and polypropylene. Polymer. 1999;40: 3703–3710.

103. A. Arbelaiz, B. Fernández, J. A. Ramos, A. Retegi, R. Llano-Ponte,, I. Mondragon. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. Composites Science and Technology. 2005;65: 1582–1592.

104. Martin D. Hager, Stefan Bode, Christine Weber, Ulrich S. Schubert. Shape memory polymers: Past, present and future developments. Progress in Polymer Science. 2015;50: 3_33.

105. David Manuel Santiago Abraira. EXPERIMENTAL CHARACTERIZATION OF SHAPE-MEMORY POLYMERS: INFLUENCE OF PROCESSING METHODS AND CHEMICAL STRUCTURE. [spain]: the Mechanical Engineering Department of Universitat Rovira i Virgili; 2016.

106. Pauline Butaud. Contribution à l'utilisation des polymères à mémoire de forme pour les structures à amortissement contrôlé. Université de Franche-Comté; 2015.

107. Eduard BLESA GONZALEZ. Polymères à Mémoire de Forme. ENSAM Paris; 2011.

108. Marc Behl, Andreas Lendlein. Shape Memory Polymers. Materials Today. 2007;10: 20-28.

109. Christopher M. Yakack, Robin Shandas, David Safranski, Alicia M. Ortega, Katie Sassaman, Ken Gall. Strong, Tailored, Biocompatible Shape-Memory Polymer Networks. Advanced Functional Materials. 2008;16: 2428–2435.

110. Rousseau, I. A., Xie, T. Shape Memory Epoxy: Composition, Structure, Properties and Shape Memory Performances. Journal of Materials Chemistry. 2010;20: 3431 −3441.

111. Yanju Liu, Haiyang Du, Liwu Liu, Jinsong Leng. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: A review. Smart Materials and Structures. 2014;23: 1-22.

112. Qinghao Meng, Jinlian Hu. A review of shape memory polymer composites and blends. Composites: Part A. 2009;40: 1661-1672.

113. Liu C, Chun SB, Mather PT, Zheng L, Haley EH, Coughlin EB. Chemically cross-linked polycyclooctene: synthesis, characterization, and shape memory behavior. Macromolecules. 2002;35: 9868-9874.

114. J. Lin, L. Chen. Shape-memorized crosslinked ester-type polyurethane and its mechanical viscoelastic model. journal of applied polymer science. 1999;73: 1305–1319.

115. A. J. McClung, G. P. Tandon, J. W. Baur. Strain rate-and temperature-dependent tensile properties of an epoxy-based, thermosetting, shape memory polymer (Veriflex-E). Mechanics of Time-Dependent Materials. 2015;16: 205-221.

116. Wong Choon Yip. Smart materials: shape memory polymers. Tunku Abdul Rahman College Kuala Lumpur; 2011.

117. Jinsong Leng, Haibao Lu, Yanju Liu, Wei Min Huang, Shanyi Du. Shape Memory Polymers: A Class of Novel Smart Materials. MRS BULLETIN. 2009;34: 848-855.

118. Sofiane Abdallah-Elhirtsi, Joseph Fitoussi, Baralu-Jagannatha Rashmi, Kalappa Prashantha, Sedigheh Farzaneh, Marie-France Lacrampe, et al. Study of Partial Shape Memory Effect of Polymers by Multicycle Tests. Polymer Composites. 2015;1145–51.

119. Heng Zhang, Haitao Wang, Wei Zhong, Qiangguo Du. A novel type of shape memory polymer blend and the shape memory mechanism. Polymer. 2009;50: 1596-1601.

120. Liu C, Mather PT. Thermomechanical characterization of a tailored series of shape memory polymers. journal of applied medical polymers. 2002;6: 47-52.

121. Yakacki CM, Shandas R, Lanning C, Rech B, Eckstein A, Gall K. Unconstrained recovery characterization of shape-memory polymer networks for cardiovascular applications. Biomaterials. 2007;28: 2255-2263.

122. Safranski DL, Gall K. Effect of chemical structure and crosslinking density on the thermo-mechanical properties and toughness of meth-acrylate shape memory polymer networks. Polymer. 2008;49: 4446-4455.

123. Jeong HM, Song JH, Lee SY, Kim BK. Miscibility and shape memory property of poly(vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane blends. Journal of Materials Science. 2001;36: 5457–5463.

124. Mather PT, Liu C, Campo CJ. Blends of amorphous and semi-crystalline polymers having shape memory properties. United States patent. 2007;7371799.

125. Behl M, Ridder U, Feng Y, Kelch S, Lendlein A. Shape-memory capability of binary multiblock copolymer blends with hard and switching domains provided by different components. Soft Matter. 2009;5: 676–684.

126. Weiss RA, Izzo E, Mandelbaum S. New design of shape memory polymers: mixtures of an elastomeric ionomer and low molar mass fatty acids and their salts. Macromolecules. 2008;41: 2978–2980.

127. A. Lendlein, A.M. Schmidt, M. Schroeter, R. Langer. Shape-Memory Polymer Networks From Oligo(ε-caprolactone) dimethacrylates. journal of polymer science. 2005;43: 1369-1381.

128. J. Xu, J.Song. High Performance Shape Memory Polymer Networks Based on Rigid Nanoparticle Cores. Proc Nad Acad Sci. 2010;107: 7652-7657.

129. P. Ping, W. Wang, X. Chen, X. Jing. Poly(Caprolactone) polyurethane and its Shape-Memory Property. Bio-macromolecules. 2005;6: 587-592.

130. L. Xue, S. Dai, Z. Li. Synthesis and Characterization of Three-Arm Poly(ε-caprolactone)-Based Poly(Ester-Urethane) with Shape-Memory Effect at Body Temperature. Macromolecules. 2009;42: 964-972.

131. Lendlein A, Langer R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. Science. 2002;296: 1673-1676.

132. C. Liu, H. Qin, P. T. Mather. Review of progress in shape-memory polymers. Journal of Materials Chemistry. 2006;17: 1543–1558.

133. Duy Minh Le. ADVANCES IN THE SYNTHESIS AND APPLICATION OF POLYCAPROLACTONE SHAPE MEMORY POLYMER BIOMATERIALS. [Chapel Hill]: the University of North Carolina; 2012.

134. K. Nagahama, Y. Ueda, T. Ouchi, Y. Ohya. Biodegradable Shape-Memory Polymers Exhibiting Sharp Thermal Transitions and Controlled Drug Release. Biomacromolecules. 2009;

135. Bernard Sillion. Les polymères à mémoire de forme. l'actualité chimique. 2002;182–8.

136. Jung YC, Cho JW. Application of shape memory polyurethane in orthodontic. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2010;21: 2881–2886.

137. Richard Vaia, Jeffery Baur. Adaptive Composites. Science. 2008;319: 420-421.

138. Lan X, Wang XH, Liu YJ, Leng JS. Fiber reinforced shape-memory polymer composite, its application in a deployable hinge. Smart Materials and Structures. 2009;18:024002.

139. Mohammad Nazmul Hasan Nahid. DEGRADATION BEHAVIOR OF SHAPE MEMORY POLYMER DUE TO WATER AND DIESEL FUEL. Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College; 2007.

140. John Hiltz. Shape Memory Polymers. Defence Research and Development Canada,: Atlantic Research center; 2002. Report No.: TM 127.

141. Suzuka NT, Suzuka AT. Heat-shrinkable film. US Pat; 2007. Report No.: 7182998.

142. S. J. Dyke, B. F. Spencer Jr., M. K. Sain, J. D. Carlson. An experimental study of MR dampers for seismic protection. Smart Materials and Structures. 1998;7: 693–703.

143. J. Kunzelman, T. Chung, P. T. Mather, C. Weder. Shape memory polymers with built-in threshold temperature sensors. Journal of Materials Chemistry. 2008;18: 1082.

144. A. M. DiOrio, X. Luo, K. M. Lee, P. T. Mather. A functionally graded shape memory polymer. Soft Matter. 2011;7: 68–74.

145. Y. Yao, T. Zhou, J. Wang. Two way' shape memory composites based on electroactive polymer and thermoplastic membrane. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2016;90: 502–509.

146. A. TOUSSAINT, L. DHONT. Modèle Rhéologique Biparaboliques Applique A L'étude Des Propriétés Mécaniques Des Revêtements: Application Aux Modules Elastiques. progress in Organic Coatings. 1983;11: 139-165.

147. J-F. Jansson, I. V. Yannas. Infrared dichroism of glassy polycarbonate at small strains. Journal of Polymer Science Macromolecular Reviews. 1977;15: 2103-2111.

148. Tobushi H, Okumura K, Hayashi S. Thermomechanical constitutive model of shape memory polymer. Mechanics of Materials. 2001;33: 545–554.

149. Balogun OA, Mo C. Shape memory polymers: three-dimensional isotropic modeling. Smart Materials and Structures. 2014;23: 450-457.

150. Diani J, Liu YP, Gall K. Finite strain 3D thermoviscoelastic constitutive model for shape memory polymers. Polymer engineering and science. 2006;46: 486–492.

151. Baghani M, Naghdabadi R, Arghavani J. A constitutive model for shape memory polymers with application to torsion of prismatic bars. Journal of Intelligent Material Systems and Structures. 2011;23: 107–116.

152. Chen Y, Lagoudas DC. A constitutive theory for shape memory polymers. Part I: large deformations. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2008;56: 1752–1765.

153. Qi HJ, Nguyen TD, Castro F. Finite deformation thermo-mechanical behavior of thermally induced shape memory polymers. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2008;56: 1730–1751.

154. Nguyen TD, Qi HJ, Castro F, et al. A thermoviscoelastic model for armorphous shape memory polymers: incorporating structural and stress relaxation. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2008;56: 1730–1751.

155. Chen J, Liu L, Yanju L. Thermoviscoelastic shape memory behavior for epoxy-shape memory polymer. Smart Materials and Structures. 2014;23(5): 055025.

156. Olaniyi A. Balogun, Changki Mo. Shape Memory Polymers: Viscoelastic Thermomechanical Constitutive Modeling. In Rhode Island, USA; 2014. p. 6.

157. Tobushi H, Hara A, Yamada E, Hayashi S. Thermomechanical Properties in a Thin Film of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series. Smart Materials and Structures. 1996;5: 483-491.

158. K.S. COLE, R.H. Cole. Dispersion andabsorption indielectrics I. Alternating current characteristics. journal of chemistry and physics. 1941;9: 341-350.

159. ZEGGAI Nouh. Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'Isobornylacrylate : Approche expérimentale et modélisation. [Faculté Des Sciences]: Universite Abou-Bekr Belkaid; 2018.

160. Jean-Claude Carret. Recherches autour des propriétés rhéologiques des liants bitumineux. Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat: université de Lyon; 2018 p. 80.

161. Bahareh Azimi, Parviz Nourpanah, Mohammad Rabiee, Shahram Arbab. Poly (ε-caprolactone) Fiber: An Overview. Journal of Engineered Fibers and Fabrics. 2014;9: 74-90.

162. cours polymère. [Internet]. école des polymères et des matériaux hautes performances: université de Mississippi; Available from: http://pslc.ws/french/sbs.htm

163. Abir BEN ABDALLAH, Achraf KALLEL, Fehmi GAMAOUN, Abbas Tcharkhtchi. Shape Memory Property and Driving Force of the shape Memory Blend (40%PCL / 60%SBS). In 2017.

164. Dimensions Des Éprouvettes Pour Essais de Traction Selon Les Normes : Thermoplastiques et Thermo-durcis [Internet]. Available from: http://www.atomer.fr/1/1_dimensions-eprouvettes-essais-de-traction.html

165. Gang Li. Biodegradable Blends Of Polycaprolactone With Thermoplastic Starch. [École Polytechnique De Montréal]: Université De Montréal; 2010.

166. B. Fayolle, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu. Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. Polymer degradation and stability. 2007;92: 231-238.

167. T. Elzeins, M. Nasser-Eddine, C. Delaite, S. Bistac, P. Dumas. 'FTIR study of Poly (Caprolactone) chain organization at interfaces. J Colloid Int Sci. 2004;vol. 273, pp. 381–387.

168. Massardier V. Etat de l'art concernant la compatibilité des matières plastiques. INSA de Lyon; 2001. Report No.: 00-0904/1A.

169. Suming Li, Lijian Liu, Henri Garreau, Michel Vert. Lipase-Catalyzed Biodegradation of Poly (ε-caprolactone) Blended with Various Poly (lactide) -Based Polymers. Bio-macromolecules. 2003;4 : 372-377.

170. Fukushima K, Feijoo JL, Yang MC. Abiotic degradation of poly (l-lactide), poly (caprolactone) and their blends. Polymer degradation and stability. 2012;97:2347–2355.

171. Meseguer-Duenas JM et al. Alkaline Degradation Study of Linear and Network Poly (ε-Caprolactone). Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2011;22: 11-18.

172. Castilla-Cortázar I, Más-Estellés J, Meseguer-Dueñas J.M, Escobar Ivirico J.L, Marí B. Hydrolytic and Enzymatic Degradation of a Poly (ε-Caprolactone) Network. Polymer degradation and stability. 2012;97: 1241-1248.

173. C. G. Pitt, F. I. Chasalow, Y. M. Hibionada, D. M. Klimas, A. Schindler. Aliphatic Polyesters I. The Degradation of Poly(e-caprolactone) in Vivo. journal of applied polymer science. 1981;26: 3779-3787.

174. Pitt C.G., Gratzl M.M., Kimmel G.L., Surles J., Schindler A. Aliphatic polyesters II.The degradation of poly(DL-lactide), poly(E-caprolactone), and their copolymers in vivo. Biomaterials. 1981;2: 215-220.

175. Tkanori HAYASHI, Hiroyoshi KANALI, Toshiyo HAYASH. Enzymatic degradation of poly (ε-caprolactone) Fibers in vitro. Polymer journal. 2001;33: 38-41.

176. Guirous Houria. Synthèse et caractérisation de la polycaprolactone. Université M'Hamed Bouguara Boumerdes; 2011.

177. Lee B.S, Chun B.C, Chung Y.C, Sul K.I, Cho, J.W. Structure and thermomechanical Properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect. Macromolecules. 2001;34: 6431 – 6437.

178. H. B. Lee, D. T. Turner. Influence of crosslinking on the tensile strength and fractography of poly(methyl methacrylate). Polymer Engineering and science. 1979;19: 95-98.

179. Qinghao Meng, Jinlian Hu. A review of shape memory polymer composites and blends. Composites : Part A. 2009;

180. Farzaneh. S, Fitoussi. J, Lucas. A, Bocquet. M, Tcharkhtchi. A. Shape memory effect and properties memory effect of polyurethane. Journal of Applied Polymer Science. 2013;128: 3240–3249.

181. E Alfthan, A de Ruvo. Effect of annealing on thermomechanical properties of poly(ethylene oxide). Polymer. 1975;16: 692-694.

182. J. H. GREZLAK, G. L. WILKES. The Preparation and Physical Properties of Polyester-Poly(methyl Methacrylates) Triblock Copolymers. journal of applied polymer science. 1975;19: 769-786.

183. Bruno Fayolle, Emmanuel Richaud, Xavier Colin, Jacques Verdu. Degradation-induced embrittlement in semi-crystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state. Journal of Materials Science. 2008;43: 6999–7012.

184. D. M. Shinozaki, K. Woo, J. Vlachopoulos, A. Hamielec. Influence of processing parameters and molecular weight on the mechanical properties of PVC. journal of applied polymer science. 1977;21: 3345-3354.

185. G. Capaccio, I. M. Ward. Ultra-high-modulus linear polyethylene through controlled molecular weight and drawing. Polymer Engineering and Science. 1975;15: 219-224.

186. Arthur Riley. Basics of polymer chemistry for packaging materials. Packaging Technology. 2012;262–86.

187. Margolies A.F. Effect of molecular weight on properties of HDPE. Society of Petroleum Engineers. 1971;2.

188. David Santiago, Albert Fabregat-Sanjuan, Silvia De la Flor, Francesca Ferrando. Improving of Mechanical and Shape-Memory Properties in Hyper-branched Epoxy ShapeMemory Polymers. Shape Memory and Super-elasticit. 2016;2: 239–246.

189. Ronald W. Nunes, John R. Martin, Julian F. Johnson. Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers. Polymer Engineering and science. 1982;22: 205-228.

190. Manzoor Ahmad, Bin Xu, Hendra Purnawali, Yongqing Fu, Weimin Huang, Mohsen Miraftab, et al. High Performance Shape Memory Polyurethane Synthesized with High Molecular Weight Polyol as the Soft Segment. applied Sciences. 2012;2: 535-548.

191. R. Biju, C. P. Reghunadhan Nair. High transition temperature shape memory polymer composites based on bismaleimide resin. High Performance Polymers. 2013;25: 464–474.

192. Yi-Chao Chena, Dimitris C. Lagoudas. A constitutive theory for shape memory polymers. Part I Large deformations. Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 2008;56: 1752–1765.

193. A. Tcharkhtchi, A.S. Lucas, J.P. Trotignon, J. Verdu. Viscoelastic properties of epoxy networks in the glass transition region. Polymer. 1998;39: 1233-1235.

194. R. Diaz-Calleja, M. J. Sanchis, J. Mostos. Biparabolic model to represent dielectric relaxation data. Polymer. 1996;37 : 4003-4008.

Influence du vieillissement sur l'effet mémoire des polymères / Modélisation du mécanisme de mémoire de forme

Résumé

La présente thèse a pour objectif de caractériser l'effet mémoire de forme du mélange (40%PCL/ 60%SBS) et d'étudier l'influence de l'altération de la masse molaire et des propriétés physico-chimiques sur cet EMF. Dans un premier temps, une caractérisation expérimentale a été effectuée afin de déterminer les propriétés physico-chimiques, morphologiques et mécaniques des matériaux d'études. Le mélange (PCL/SBS) présente un EMF total (EMFT) puisqu'il récupère 100% de sa forme initiale après un cycle de mémoire de forme. L'énergie emmagasinée dans la structure agit en tant que la force motrice qui pourrait être responsable de cet EMF. Donc, une méthode originale utilisant un témoin a été proposée afin d'évaluer l'évolution de la contrainte-déformation durant la recouvrance. Dans une deuxième étape, afin de changer la masse molaire du PCL dans le mélange (SBS/PCL), le vieillissement par hydrolyse enzymatique en utilisant une enzyme de type Amano Lipase de Pseudomonas fluorescens a été réalisé. L'effet du vieillissement sur les propriétés du PCL pur a été tout d'abord évalué. Ensuite, l'échantillonnage a été effectué et des mélanges (PCL/SBS) à différentes masses molaires du PCL ont été donc obtenus. Ces mélanges ont été soumis par la suite à des essais de caractérisation et à des essais de mémoire de forme afin d'étudier la relation entre la masse molaire et l'EMF. Les résultats ont montré que la diminution de la masse molaire engendre des changements morphologiques et structuraux, l'augmentation de la rigidité et la fragilisation du mélange, la diminution de la compatibilité, l'augmentation de l'hétérogénéité et la perte de l'équilibre thermodynamique des phases. Ces changements de la masse molaire et donc des propriétés du mélange ont altéré sa capacité de recouvrance. Le mélange initialement à EMFT (R_r =100%) devient à EMF partiel EMFP (R_r=50%). Dans une dernière étape, un modèle biparabolique a été employé pour la prédiction du comportement viscoélastique du mélange (40%PCL/60%SBS) avant et après son vieillissement par hydrolyse enzymatique.

Mots clés : Polymères à mémoire de forme (PMF), Effet mémoire de forme (EMF), Force motrice, Vieillissement par hydrolyse enzymatique, Masse molaire, Modèle biparabolique.

Influence of aging on the shape memory effect of polymers / Modeling the shape memory mechanism

Abstract

The aim of this thesis is to characterize the Shape Memory Effect (SME) of the (40% PCL/60% SBS) blend and to study the influence of the molecular weight and the physicochemical properties on this SME. Firstly, experimental characterization is performed in order to evaluate the physicochemical, morphological and mechanical properties of the used materials. The (PCL/SBS) blend exhibits a Total SME (TSME) as it recovers 100% of its original shape after one shape memory cycle. The energy stored in the structure acts as the driving force that can be responsible for this SME. Therefore, an original method using a witness is used to establish the stress-strain evolution during recovery. Secondly, to change the molecular weight of PCL in the blend, enzymatic hydrolytic degradation using an Amano Lipase from Pseudomonas fluorescens is carried out. The influence of hydrolysis on the pure PCL properties is evaluated. Then, sampling is carried out and (PCL/SBS) blends with different PCL molecular weights are obtained. Subsequently, these blends are submitted to experimental and shape memory tests to study the relationship between the molecular weight and the SME. The results show that the decrease in the molecular weight causes morphological and structural changes: the increase in stiffness and the embrittlement of the mixture, the decrease in compatibility, the increase in heterogeneity and the loss of thermo-dynamical balance of phases. These changes in the molecular weight and in the properties of blends influence its recovery capacity. The blend with the TSME is transformed to a polymer with partial SME. Finally, a bi-parabolic model is used to predict the viscoelastic behavior of the (40% PCL / 60% SBS) blend before and after its enzymatic hydrolytic aging.

Keywords: Shape memory polymers (SMP), Shape memory effect (SME), Driving force, Enzymatic hydrolytic degradation, Molecular weight, Bi-parabolic model.

