



UFR Sciences et Techniques
Licence Renforcée de Physique-Chimie

Rédigé par Koch-Legrand Thomas
L2 PC 2022-2024

Vitrimère

Un polymère qui révolutionne l'industrie des plastiques



*Tuteur : Mme Berlioz
Professeur associé : Mr Carriere
Laboratoire : MAPIEM*

En préambule à ce rapport, je tiens tout d'abord à rappeler que les travaux effectués ont été réalisés au laboratoire de recherche MAPIEM de l'Université de Toulon.

Je souhaite adresser mes remerciements à Mme Sophie Berlioz, du laboratoire de recherche MAPIEM, pour le temps et les conseils accordés durant toute la durée de mon projet personnel de recherche. Je remercie aussi Mr Pascal Carrière pour m'avoir permis de réaliser l'an dernier une expérience en laboratoire.

Table des matières

I	Introduction	4
II	Les différents types de polymères	5
1	Les thermoplastiques	5
2	Les thermodurcissables	6
3	Les vitrimères	6
3.1	Chimie du polymère	6
3.2	Propriétés mécaniques	7
III	Méthodes d'analyse des propriétés thermodynamiques et mécaniques	7
4	Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	7
4.1	Utilisation générale d'une DSC	8
4.2	Courbes de DSC	8
5	Essai de traction	9
5.1	Principe de fonctionnement	9
5.2	Courbes de traction	10
IV	Comparaison entre un vitrimère et un thermodurcissable par DSC	10
6	Protocole expérimental	11
7	Analyse des données	11
8	Comparaison	12
V	Conclusion	13
VI	Bibliographie	14

Première partie

Introduction

Les polymères font partie des premiers matériaux utilisés par les hommes. En effet, les fibres végétales et le bois font partie des polymères naturels. Si l'Homme utilise, en plus de ces matériaux naturels, des céramiques depuis plus de 25 000 ans ou encore des métaux depuis plus de 12 000 ans, l'utilisation des plastiques reste marginale jusqu'au début du 19ème siècle. Sur une période temporelle si courte, ils ont connu un développement et un essor sans précédent grâce à des propriétés mécaniques et thermiques avantageuses. Ce n'est réellement qu'à partir du 19ème et 20ème siècle que la notion de macromolécule apparaît grâce au chimiste allemand Hermann Staudinger. A cette époque, les matériaux les plus utilisés restent l'acier et le bois.

C'est durant les années 1930 que l'on voit apparaître l'utilisation de manières industrielles des polymères grâce à la production de la Bakélite et la vulcanisation du caoutchouc. L'étude de la chimie macromoléculaire permet des découvertes scientifiques menant à la production en masse des plastiques en plus d'évènements historiques favorables à leur développement(guerre).

Depuis, les polymères font partie des matériaux les plus utilisés dans le monde aussi bien dans le domaine industriel, médical ou dans notre vie quotidienne. Parmi les polymères les plus courants on retrouve 2 catégories : les thermoplastiques et les thermodurcissables. Malheureusement, ces matériaux aux propriétés nouvelles possèdent aussi de nombreux défauts comme celui de leurs recyclages.

Depuis quelques années, un nouveau type de polymères a vu le jour, les vi-trimères. Ces nouveaux plastiques aux propriétés innovantes révolutionneront le monde de l'industrie. Dans ce rapport, nous allons voir les propriétés inhérentes à chaque polymère ainsi que les méthodes utilisées pour les caractériser. Pour finir nous comparerons deux d'entre elles au sein d'une expérience en laboratoire.

Deuxième partie

Les différents types de polymères

Avant de commencer à décrire les différents plastiques il faut déjà définir ce qu'est un polymère. Le terme polymère désigne une molécule de masse molaire élevée généralement organique ou semi-organique. Un polymère est donc une macromolécule constituée par un enchaînement d'un grand nombre d'unités structurales identiques (unité de répétition), d'un ou de plusieurs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont formées par des réactions chimiques appelées polymérisation, qui mènent à des chaînes à partir de réactifs qui sont les monomères. Parmi ces polymères nous pouvons en différencier 3 types, les homo-polymères, les copolymères et les polymères.

1 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques font partie des 3 grandes familles de plastique utilisés dans le monde. Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou ramifiées. Ils peuvent être amorphe ou semi-cristallin. Chaque macromolécule se lie à sa voisine en formant des nœuds mécaniques pour former un enchevêtrement. Ces nœuds se font par l'intermédiaire d'interactions de faible ou moyenne énergie (Van Der Waals, liaisons hydrogènes).



FIGURE 1 – polymère du polyéthylène (PE)

L'une des caractéristiques principales de ce type de plastique est son comportement face à la chaleur. En effet, lorsqu'il va être chauffé celui-ci va se ramollir puis lorsqu'il refroidira se rigidifiera. Un thermoplastique à température ambiante est solide au toucher. Si on lui apporte une certaine quantité d'énergie et donc une augmentation de la température environnante, celui peut être plus malléable au toucher. On dit que la mise en œuvre du matériau est réversible. Dans le cas des thermoplastiques, la température de fusion est inférieure à la température de dégradation, ils peuvent ainsi être recyclable. [9] et n'impose pas nécessairement d'utilisation de colle ou procédé pour être assemblé Malheureusement, ces polymères possèdent une mauvaise résistance aux solvants organiques et des propriétés mécaniques inférieures à celles des thermodurcissables

2 Les thermodurcissables

Contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables possèdent une structure ordonnée. Ces plastiques forment un réseau tridimensionnel menant à une seule molécule. Ces plastiques sont obtenus par le mélange d'une résine (les plus utilisés sont les polyesters, les polyuréthanes et les phénoliques), qui sous l'action de la chaleur va réagir avec un durcisseur (souvent une amine)[4]. Ce processus de durcissement du matériau par la chaleur s'appelle la réticulation, et permet la formation de liaisons covalentes.

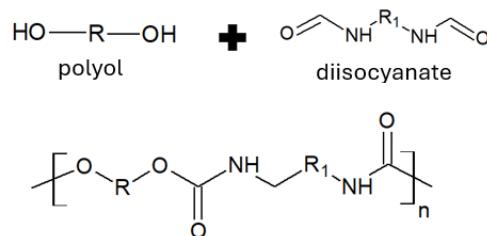


FIGURE 2 – polymère du PolyURéthane (PUR)

Ainsi, on note une différence par rapport aux thermoplastiques car les thermodurcissables sont obtenus par réaction chimique. Il va donc falloir chauffer le mélange résine + durcisseur jusqu'à une certaine température T_g , température de transition vitreuse. Nous verrons dans la prochaine partie de ce rapport à quoi correspond réellement cette température. La polymérisation d'un matériau thermodurcissable est dite irréversible car il peut passer de l'état liquide à solide mais l'inverse n'est pas possible. Ce matériau va donc pouvoir résister jusqu'à une certaine température autrement il se dégradera. Les thermodurcissables ne sont pas solubles aux solvants organiques mais ils gonflent si le solvant est approprié. Pour finir, le recyclage de ce type de polymère est difficile voir impossible dans certains cas de part leur composition chimique (il est difficile de séparer les deux constituants). Les méthodes existantes aujourd'hui sont très très coûteuses financièrement et énergétiquement parlant.

3 Les vitrimères

En 2011, le chercheur et professeur français Ludwik Leibler de l'ESPCI, révolutionne les matériaux en alliant les propriétés des thermoplastiques et des thermodurcissables. Il va concevoir un nouveau type de plastique : les vitrimères. Depuis, cette nouvelle technologie de polymère est en pleine croissance et développement.

3.1 Chimie du polymère

Les vitrimères possèdent un réseau macromoléculaire tridimensionnel qui cette fois-ci est dynamique. Ce sont des liaisons S-S qui vont, au sein même de la molécule, se former puis se rompre sans que le nombre de liaisons soit changé. Le matériau peut donc être dynamique sous certaines conditions de température.

Les vitrimères sont obtenus de la même manière que les thermodurcissables, c'est-à-dire à partir d'une résine et d'un durcisseur, le seul élément sur lequel

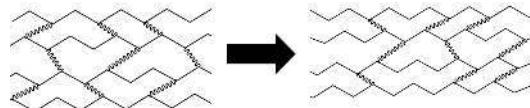


FIGURE 3 – principe de fonctionnement de la structure d'un vitrimère

nous allons interférer est le durcisseur et/ou catalyseur. Le laboratoire MAPIEM essaie de travailler un maximum sans catalyseurs.

3.2 Propriétés mécaniques



FIGURE 4 – premiers vitrimères obtenus par le chercheur Ludwik Leibler

Les vitrimères possèdent grâce à leur structure dynamique de nombreuses propriétés mécaniques intéressantes. Le paramètre qui va influencer leurs propriétés va être la température. Lorsque l'on va chauffer un vitrimère celui-ci va devenir souple et malléable et va se comporter tel un verre, d'où le nom de vitrimère. Cette propriété permet à ce plastique d'être facilement remis en forme lorsqu'il a été soumis à une contrainte. De plus, cela lui permet d'être recyclable [2] et réparable. Par exemple, les vitrimères peuvent être utilisés pour remplacer les vernis utilisés sur les carrosseries. Ainsi, si la couche de protection subit une rayure ou un éclat, il suffirait de chauffer la zone pour que la rayure s'efface[12].

Ils sont plus résistants que la plupart des autres plastiques et peuvent être thermosoudables.

Troisième partie

Méthodes d'analyse des propriétés thermodynamiques et mécaniques

Afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux, différentes méthodes sont utilisées. Dans le cadre de ce rapport, j'ai décidé d'en étudier deux : la première est la DSC et la seconde est l'essai de traction. Chacune d'entre elles permet de mesurer une grandeur physique pour un matériau donné.

4 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une méthode couramment utilisée dans le cadre de l'analyse thermique sur les polymères car elle permet de

fournir des informations précises sur le comportement thermique et propriétés thermodynamiques des matériaux.

4.1 Utilisation générale d'une DSC

De manière générale, l'objectif d'une expérience par DSC va être de mesurer le flux de chaleur entrant et sortant d'un échantillon lorsqu'on le soumet à un programme de température contrôlées. En d'autres termes, il va permettre de déterminer avec précision des valeurs telles que les températures de changements de phase ou l'enthalpie [8]. La DSC est composée de différents éléments dont, une chambre à température contrôlée, des résistances chauffantes, des capteurs de flux thermiques, un échantillon et notre référence. Le capteur de flux thermique va permettre de mesurer de l'énergie électrique puis de la convertir en flux de chaleur afin de comparer la différence de flux de chaleur entre notre échantillon et notre référence. Durant l'expérience notre échantillon est placé dans une capsule (généralement en aluminium)[4] et la référence correspond à une capsule vide.

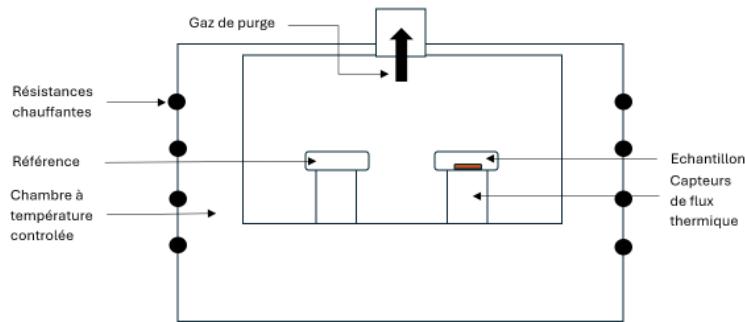


FIGURE 5 – schéma représentant le principe de fonctionnement d'une DSC

Afin de mesurer ce flux de chaleur, un programme de chauffe à température contrôlée est établi sur une plage de température sur laquelle l'échantillon ne va pas se dégrader. On chauffe notre chambre, qui est maintenue sous une atmosphère gazeuse (N_2 par exemple) pour éviter les fluctuations de températures, puis à partir d'une certaine température, notre échantillon va soit capter, soit libérer de la chaleur. La DSC, afin de garder un équilibre thermique dans la chambre, va devoir apporter un flux thermique supplémentaire à celui-ci, ce qui va être mesuré par les capteurs. Après analyse par un logiciel, le flux thermique mesuré va être normalisé par rapport à la masse de l'échantillon. Il va ainsi comparer l'énergie qui est soit apportée soit libérée à notre échantillon par rapport à la référence. Le flux de chaleur est de manière générale mesuré en milliwatts (mW) et tracé en fonction du temps ou de la température. Ce qui nous donne les courbes décrites dans la section 4.2. ci-dessous.

4.2 Courbes de DSC

D'après ces courbes, de nombreuses informations peuvent être déduites telles que des températures de transitions vitreuses, des températures de fusion ou de cristallisation. De plus, en fonction de l'allure de ces thermogramme nous pouvons savoir si nos transitions sont endothermiques (capte de la chaleur) ou exothermique (libère de la chaleur). Ces mesures, en plus d'autres analyses,

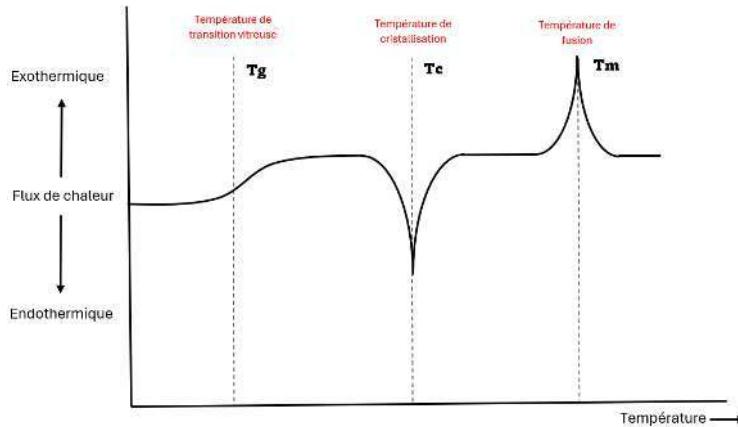


FIGURE 6 – Graphique représentant les différentes informations pouvant être déduites d'une courbe DSC

nous permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques constitutives d'un matériau. Le schéma suivant résume les différents cas possibles [5][6].

5 Essai de traction

L'essai de traction est un essai primordial dans la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux. Cette méthode est très efficace car elle permet d'exercer différentes contraintes sur un matériau (traction, compression, torsion, flexion à un ou plusieurs points...).

5.1 Principe de fonctionnement

L'objectif principal d'un essai de traction est de soumettre un matériau à une contrainte physique jusqu'à rupture afin d'en déterminer les propriétés mécaniques telles que les limites d'élasticité, la résistance à la traction ou l'allongement à la rupture[7]. La machine de traction est équipée de deux mors d'on l'un est mobile, d'un capteur de force fixé sur une traverse mobile ou basse, d'un capteur de déplacement, le tout relié à un logiciel. Un échantillon est placé entre les deux mors puis soumis à un allongement. Afin d'éviter de fausser les résultats en fonction du type de matériau testé, la vitesse d'allongement appliquée doit être faible. On mesure ainsi une contrainte en fonction d'une déformation ou une déformation en fonction du temps.

Nous pouvons en déduire une grandeur caractéristique, «le module d'élasticité» ou module d'Young noté E.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1)$$

avec :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2)$$

Où E représente le module d'Young(Pa), σ la contrainte appliquée(Pa), ϵ l'allongement relatif de l'échantillon(sans unité), F la force de traction(N) et S la section de notre échantillon(m^2).

Ainsi, plus E est grand plus le matériau est résistant à la traction.

5.2 Courbes de traction

Les courbes de traction permettent de différencier deux domaines distincts en fonction des matériaux. D'une part le domaine élastique, cela correspond à l'allongement maximal que peut subir le matériau tout en étant capable de revenir à son état initial. À l'inverse, le domaine plastique correspond à une limite où le matériau ne pourra revenir à son état initial, il gardera donc un allongement permanent. Passer une certaine limite, l'allongement sera tel que le matériau se rompra sous la contrainte.

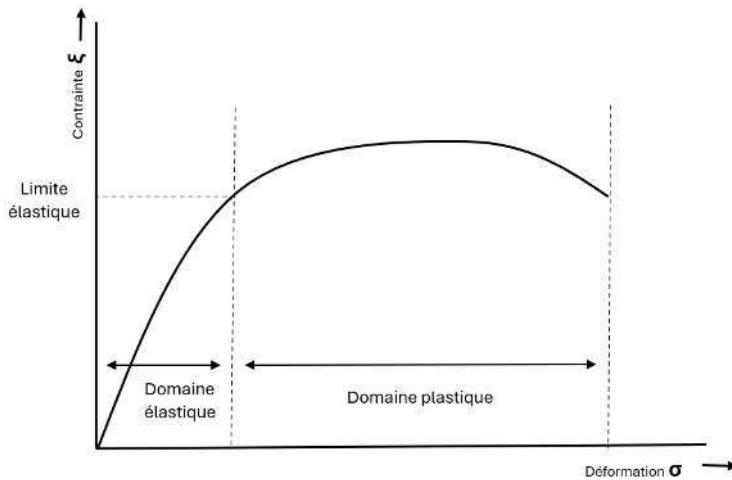


FIGURE 7 – Exemple de courbe de traction

Quatrième partie

Comparaison entre un vitrimère et un thermodurcissable par DSC

Dans cette partie nous allons effectuer une expérience de DSC avec un vitrimère et un thermodurcissable afin de déterminer leur température de transition vitreuse T_g et de les comparer. Pour cela on choisit une même époxy pour les deux échantillons. La résine utilisée sera la DGEBA (diglycidyl éther de bisphénol A) de formule chimique suivante :

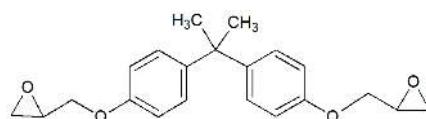
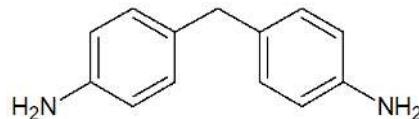
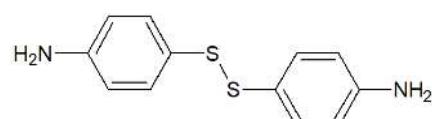


FIGURE 8 – formule chimique de la DGEBA

L'étude portera sur la DGEBA-DDM (thermodurcissable) et la DGEBA-AFD (vitrimère).

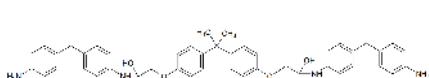


(DDM)

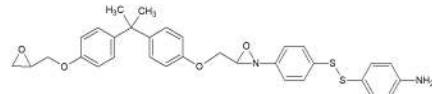


(AFD)

Une réaction acido-basique entre les amines et les époxys permet la formation d'une structure tridimensionnelle fixe dans le cas de la DGEBA-DDM et dynamique dans le cas de la DGEBA-AFD. Les structures des composés obtenues sont les suivantes.



(DGEBA-DDM)



(DGEBA-AFD)

On remarque bien comme présenté au début du rapport, des liaisons S-S au sein du vitrémère. Ces liaisons vont donc permettre à la structure d'être dynamique car ces liaisons peuvent facilement se rompre et se former. Aucun catalyseur ne sera utilisé tout au long de l'expérience.

6 Protocole expérimental

L'étude par DSC nécessite une préparation au préalable des échantillons dans des capsules en aluminium. Pour cela, on préleve entre 5 et 10 mg d'un de nos échantillons. Les creusets sont composés de deux parties distinctes, le lid et le pan. Le pan/creuset correspond à l'emplacement de l'échantillon et le lid au couvercle. On relève la masse précise pesée puis on dispose dans un creuset les grains prélevés. Cette opération doit être réalisée pour le second échantillon et la référence. Dans le cas de la référence un sertissage sans échantillon sera nécessaire. Après sertissage dans une machine appropriée, l'échantillon et la référence sont placés sur les porte-échantillons de la DSC.



(1)Lid et Pan



(2)Machine de sertissage

Le programme de chauffe est implémenté dans l'unité de contrôle, soit $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 20°C à 215°C . La masse de l'échantillon est rentrée dans les paramètres tout comme le débit du gaz de purge (N_2) à $50\text{mL}/\text{min}$. Le groupe froid de la DSC est ensuite allumé. On attend qu'il soit à température de fonctionnement (-88°C) avant de lancer l'analyse.

7 Analyse des données

On obtient deux courbes que l'on superpose comme suit.

D'après les courbes nous pouvons en déduire si les transitions sont exothermiques(pics) ou endothermiques(creux) en fonction de leurs allure dans le thermogramme. Dans notre cas ces transitions sont endothermiques, elles

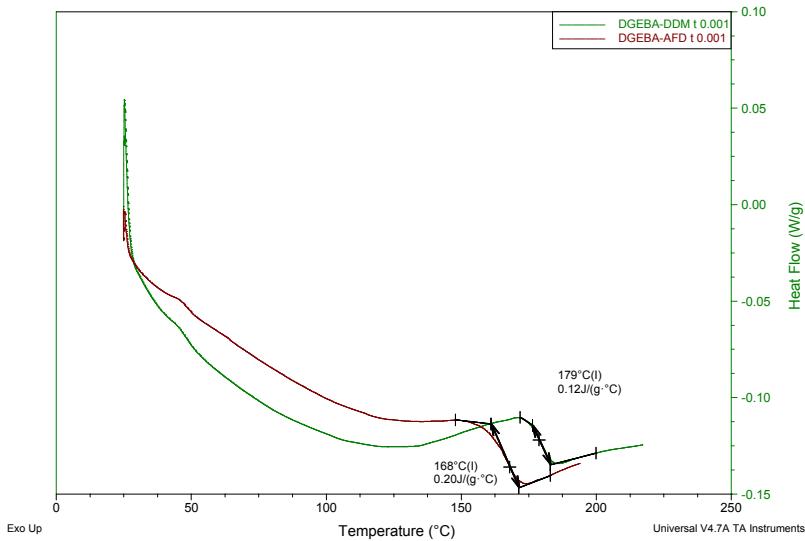


FIGURE 9 – Courbes obtenus au cours de l’expérience au laboratoire MAPIEM

vont donc capter de la chaleur sous forme d’énergie lors du passage de l’état solide à visqueux. Nous pouvons aussi en déduire les températures de transitions vitreuses [4] de chaque composé. À 179°C une Tg est observée pour la DGEBA-DDM. À 168°C, une Tg est observée pour la DGEBA-AFD.

8 Comparaison

Comparons les résultats obtenus précédemment afin de conclure quant à l’avantage d’utiliser des vitrimères contrairement aux thermodurcissables dans certains domaines d’études. D’un point de vue général les deux composés se comportent relativement de la même manière bien que le vitrimère atteint sa Tg plus rapidement.

Par comparaison, le thermodurcissable présente une température de transition vitreuse supérieure à celle du vitrimère. Il y a donc bien une différence au niveau des températures de transition.

Ainsi, grâce à cette expérience nous avons prouvé que les vitrimères possèdent des propriétés thermodynamiques proches de celles d’un thermodurcissable (températures de transitions légèrement différentes). Mais grâce à sa structure et ses liaisons S-S, le vitrimère peut donc être facilement remis en forme tout en gardant des propriétés avantageuses. De plus contrairement aux thermodurcissables qui ne sont pas recyclables, les vitrimères le sont entièrement.

Cinquième partie

Conclusion

Les plastiques sont omniprésents dans notre vie quotidienne, offrant une polyvalence inégalée dans une multitude d'applications industrielles et domestiques. Malheureusement leur impact et durabilité environnementale remettent en question leur pertinence. C'est dans ce contexte que les études portant sur les vitrimères ont trouvé un grand intérêt. En effet, ces matériaux nouveaux aux propriétés thermodynamiques et mécaniques sans équivalent, ont révolutionné le monde des plastiques.

Les vitrimères sont une classe de polymères possédant une structure tridimensionnelle dynamique, capable de se réorganiser en rompant ou formant de nouvelles liaisons moléculaires sous l'influence d'un facteur externe tel que la chaleur. Cette propriété est due à leur composition chimique formée par des liaisons S-S dynamiques.

Du point de vue des propriétés mécaniques, les vitrimères allient les qualités à la fois des thermoplastiques et thermodurcissables, telles que leur résistance aux contraintes mécaniques(rupture), leur rigidité tout en pouvant être recyclables. De plus, leur capacité à se réparer en cas de dommage léger contribue à prolonger leur durée de vie utile.

Du point de vue thermique, les vitrimères présentent une bonne stabilité thermique, résistant à des températures élevées sans subir de dégradation significative de leurs propriétés mécaniques. Ils sont proches des thermodurcissables pour ce qui est de leur résistance thermique tout en ayant la possibilité d'être remis en forme tels des thermoplastiques.

L'aspect primordial des vitrimères est leur potentiel de recyclage. Contrairement aux thermodurcissables dont le recyclage reste très compliqué voire impossible dans certains cas, les vitrimères peuvent être facilement recyclés. En effet, grâce à leur chimie moléculaire, ils peuvent être recyclés sans être dégradés au cours du processus. Les vitrimères conservent leur capacité à se réorganiser moléculairement, ce qui leur permet d'être recyclés plusieurs fois sans compromettre leurs performances.

En conclusion, les vitrimères représentent une avancée prometteuse dans le domaine des plastiques, offrant des propriétés mécaniques et thermiques exceptionnelles tout en étant recyclables. À mesure que la recherche et le développement progressent, il est raisonnable de s'attendre à ce que les vitrimères deviennent une composante essentielle de la prochaine génération de matériaux plastiques utilisés dans de nombreux domaines[10].

Sixième partie

Bibliographie

Références

- [1] Florian Cuminet, *Synthèse et caractérisation de vitrimères de transestérification sans catalyseur*, 11 Octobre 2022, <https://theses.hal.science/tel-04218242>
- [2] CNRS Chimie, *Les vitrimères se mettent aussi au « bio » !*, 16 Avril 2019, <https://www.inc.cnrs.fr/fr/cnrsinfo/les-vitrimeres-se-mettent-aussi-au-bio>
- [3] Sophie Hoguin, *Les vitrimères en passe de (vraiment) révolutionner l'industrie des plastiques*, 28 avril 2017, <https://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/articles/les-vitrimeres-en-passe-de-vraiment-revolutionner-lindustrie-des-plastiques-42969/>
- [4] Radouane Sellak, *Elaboration et caractérisation d'une résine thermodurcissable conductrice*, 19 fevrier 2014, <https://theses.hal.science/tel-00949522>
- [5] TA instruments, *Thermoset Analysis Using the Discovery X3 DSC*, <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA437.pdf>
- [6] TA instruments, *Using Modulated DSC® (MDSC®) to Separate an Enthalpic Recovery from a Glass Transition*, <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA433.pdf>
- [7] ZwickRoell, *Essai de traction*, <https://www.zwickroell.com/fr/secteurs-dactivite/test-de-materiau-essai-de-materiau/essai-de-traction/>
- [8] Jean GRENET, Bernard LEGENDRE, *Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)*, 13 septembre 2019, Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) : DSC : principes, matériels, techniques expérimentales | Techniques de l'Ingénieur (techniques-ingenieur.fr)
- [9] Valérie Massardier, *Le recyclage des mélanges de polymères thermoplastiques. Aspects thermodynamiques, chimiques et applications industrielles*, Juin-Juillet 2002, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074802014121>
- [10] Cristian Builes Cárdenas , Vincent Gayraud , Maria Eugenia Rodriguez, Josep Costa, Asier M. Salaberria, Alaitz Ruiz de Luzuriaga, Nerea Markaide , Priya Dasan Keeryadath, Diego Calderón Zapatería, • *Study into the Mechanical Properties of a New Aeronautic-Grade Epoxy-Based Carbon-Fiber-Reinforced Vitrimer*, 17 Mars 2022, <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/6/1223>
- [11] TechieSciences, *Calorimétrie différentielle à balayage : une analyse complète*, 9 Janvier 2023, <https://techiescience.com/fr/differential-scanning-calorimetry/>
- [12] Heshan Bai , Ruixiang Bai , Tianyu Zhao, Zhenkun Lei, Qian Li, Cheng Yan , Xiang Hong , Chen Liu, *Multiscale experimental characterisation of mode-I interfacial fracture behaviour of vitrimer composites*, 3 Octobre 2023, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127523006445>