



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Des Matériaux

Par :

**M^{lle}
KALAI Asma**

Sur le thème

Elaboration et caractérisation d'un polymère à base de monomère acrylique en vue d'application à mémoire de forme

Soutenu publiquement le 21 juin 2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENMANSOUR Kamal	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme BENSMAIN Amal	professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme MERAH Dounya	MCB	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme BEDJAOUI Lamia	Professeure	Université de Tlemcen	Co-encadrante

Remerciements

Nous remercions Allah, notre Créateur, le Tout-Puissant, pour la force, la patience, le courage et la foi qu'Il nous a accordés afin de mener à bien ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, sous la direction de Madame Khadidja Arabèche, Professeure à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme Dounya Merah, Docteure à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour sa confiance, sa disponibilité et son accompagnement tout au long de ce travail. Son écoute attentive, sa bienveillance et son ouverture d'esprit ont constitué un soutien inestimable. Ses conseils avisés, son expertise et ses encouragements constants ont été pour moi une véritable source d'inspiration. Grâce à son encadrement, j'ai non seulement progressé dans mes recherches, mais également développé davantage de rigueur et d'autonomie dans ma démarche scientifique.

J'adresse également mes sincères remerciements à Mme Lamia Bedjaoui, Professeure à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, ainsi que pour son soutien, sa disponibilité et son accompagnement tout au long de cette recherche. Sa rigueur scientifique, son exigence et son engagement ont largement contribué à la qualité de ce mémoire.

Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude vont également à M. Benmansour Kamal pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire et de présider le jury. J'adresse aussi mes vifs remerciements à Mme. Bensmain Amal pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail et pour l'intérêt qu'il lui a porté. Je remercie également M. Benabdellah Sid Ahmed et Mme Beldjilali Samira, ingénieurs au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), ainsi que l'ensemble des membres du laboratoire, pour leur disponibilité, leur aide précieuse et leur soutien tout au long de ce travail.

Enfin, je tiens à remercier mes parents, ma famille ainsi que toutes les personnes qui de près ou de loin, m'ont soutenue, aidée et encouragée tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Je dédie humblement ce modeste travail :

À mes chers grands-parents, pour leur amour, leur tendresse et leurs prières. Je vous souhaite santé et longue vie, inch'Allah.

À mes très chers parents KALAI AZZEDDINE et BELLAZAAR RAFIKA qui n'ont jamais cessé de m'encourager, de prier pour moi et de me soutenir sans relâche afin de me permettre d'atteindre mes objectifs. Je vous dois tout. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mon amour, de ma gratitude et de ma reconnaissance pour tous les sacrifices que vous avez consentis afin de m'élever dignement et de m'assurer les meilleures conditions d'éducation, d'avenir et de bien-être. Votre présence et votre soutien ont toujours été ma force, et grâce à vous, baisser les bras n'a jamais été une option. J'espère être toujours digne de votre confiance et de votre fierté. Je vous remercie d'être toujours à mes côtés. À vous, mes parents, que j'aime profondément, aujourd'hui plus qu'hier et infiniment plus chaque jour.

À mes frères Yahia et Kacim et à ma sœur Zineb, vous avez toujours été une source de force et de joie dans ma vie. Je vous dédie ce travail avec tout mon amour, en vous souhaitant tout le bonheur et le succès du monde.

À la gentillesse et le soutien de mes chères amies de ma merveilleuse promotion, qui n'ont jamais cessé de m'aider et pour tous les agréables moments que nous avons passé ensemble, j'espère que la vie leur réserve le meilleur inch'Allah. En particulier à : BELGAID Nisrine, MATALLAOUI Hadjer, BENYOUCEF Fatima Zohra.

Tables des matières

Remerciements

Dédicace

Table des Matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Etude Bibliographique</i>	3
I. Les polymères bio-sourcés	4
I.1. Définition	4
I.2. Sources et modes de production	5
I.3. Types et Applications des Polymères Bio-sourcés	6
I.4. Innovations et perspectives	6
II. Les matériaux intelligents	8
II.1. Définition	8
II.2. Principales familles de matériaux intelligents	8
II.3. Défis et limitations	10
II.4. Domaine d'application	10
III. les polymères à mémoire de forme	11
III.1. Introduction et définition	11
III.2. Principe de fonctionnement	11
III.3. Classification des SMPs	12
III.4. Mécanisme	13
III.5. Les Propriétés	13
III.6. Défis et limites	14
IV. Gonflement d'un élastomère en solvant	14
IV.1. Facteurs influençant le gonflement	15
IV.2. Définition de la mesure gravimétrique	15
IV.2.1 la méthode continue :	15
IV.2.2 la méthode discontinue (séparée):	16
IV.3. Degré de gonflement	16
<i>Chapitre II: Matériels et Méthodes de Caractérisation</i>	18
I. Matériaux utilisés	19
I.1. Les monomères	19
I.2. Le photo-amorceur :	19
I.3. L'agent réticulant :	19
II. La photo-polymérisation	20
III. Elaboration des matériaux utilisés	21

IV. Techniques de caractérisation physico-chimique des réactifs.....	21
IV.1. Caractérisation par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) ..	21
IV.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	22
IV.2.1. Protocole expérimental :.....	22
IV.3. Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)	23
IV.3.1. Définition :	23
IV.3.2. Protocole expérimental :.....	24
IV.4. Caractérisation par Analyse mécanique dynamique (DMA).....	25
IV.4.1. Principe :	25
IV.5. Caractérisation par Analyse Rheométrique	26
IV.5.1. Définition et principe général :	26
IV.5.2. Appareillage et géométrie de mesure :	28
IV.5.3. Préparation des essais :	29
IV.5.4. Protocole de mesures rhéologiques :	30
IV.6. Etude de comportement du gonflement par analyse gravimétrique	31
IV.6.1 Protocole expérimental :	31
IV.6.2. Analyse théorique des résultats expérimentaux du gonflement	31
IV.7. Étude de l'effet mémoire de forme	32
Chapitre III: Résultats et discussion.....	35
I. Confirmation Structurale et Chimique.....	36
I.1. Caractérisation par l'analyse spectroscopique FTIR :.....	36
I.1.1. Caractérisation des monomères et copolymères :	36
I.1.2. Caractérisation des homopolymères et copolymères :.....	37
I.1.3. Suivi de la conversion :	37
II. Comportement Thermique et Stabilité.....	38
II.1. Caractérisation thermique par ATG :.....	38
II.2. Caractérisation thermique par DSC :	39
III. Détermination des propriétés mécaniques et rhéologiques.....	40
III.1 Caractérisation par analyse mécanique dynamique (DMA) :	40
III.1.1. Effet de la composition :	42
III.2. Caractérisation par analyse Rhéologique :.....	42
III.2.1. Balayage en déformation :	42
III.2.2. Balayage en temps :	43
III.2.3. Balayage en fréquence :.....	43
III.2.4. Fluage et récupération.....	44
IV. Etude de comportement de gonflement:	44

IV.1. L'effet du solvant :	44
IV.2. l'effet de la composition:	46
IV.3. Thermodynamique du gonflement :	46
IV.4. Analyse théorique des résultats expérimentaux du gonflement :	48
V. Application de mémoire de forme :	49
Conclusion générale	50
Référence	53

Introduction générale

Ces dernières décennies, les matériaux intelligents ont de plus en plus attiré l'attention dans divers secteurs scientifiques et technologiques grâce à leur faculté de réagir de façon réversible à des stimuli externes tels que la température, le pH, la luminosité ou la pression[1]. Les hydrogels se distinguent parmi ces matières par leur structure tridimensionnelle réticulée et leur remarquable aptitude à absorber l'eau[2]. Ces caractéristiques leur confèrent un double attribut : une flexibilité mécanique et une forte réactivité aux changements environnementaux.

Les hydrogels à mémoire de forme constituent une catégorie particulière de ces matériaux intelligents. Ils sont capables de retrouver leur forme initiale après une déformation, sous l'effet d'un stimulus approprié. Cette propriété ouvre la voie à de nombreuses applications, notamment dans le domaine biomédical, pharmaceutique, textile intelligent, ou encore dans la micro-robotique souple[2].

L'une des stratégies actuelles pour optimiser les performances de ces systèmes consiste à changer la composition chimique du réseau polymère en y intégrant des groupes hydrophobes. Ces groupements permettent de contrôler l'équilibre hydrophile-hydrophobe du matériau, ce qui affecte sa structure, sa stabilité et sa réversibilité[3].

Dans ce contexte, le présent travail s'inscrit dans la démarche d'**élaboration et d'analyse d'un polymère, afin d'étudier son comportement à mémoire de forme. L'étude vise à établir la relation entre la composition chimique, la morphologie et les propriétés fonctionnelles de ce matériau afin d'identifier les paramètres clés qui gouvernent son efficacité et sa réversibilité.**

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il présente les polymères biosourcés, ainsi que les polymères à mémoire de forme activée thermiquement.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale de ce travail. Il présente les différents réactifs utilisés (monomères, agent réticulant, photo-initiateur), ainsi que les protocoles de préparation et d'élaboration des homopolymères et des copolymères. Les différentes techniques d'analyse et de caractérisation mises en œuvre pour étudier les propriétés des matériaux élaborés y sont également détaillées.

Introduction générale

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion. Les différentes analyses réalisées permettent d'évaluer les propriétés des homopolymères et copolymères synthétisés et de mettre en évidence l'influence de leur composition sur leurs comportements physico-chimiques, mécaniques et fonctionnels.

Ce travail se termine par une conclusion générale qui résume les principaux travaux réalisés au cours de cette étude. Elle met en évidence les résultats majeurs obtenus et propose quelques perspectives pour la poursuite de ces recherches.

Chapitre I : Etude Bibliographique

Les Polyacrylates (communément appelés acryliques) sont définis comme des polymères vinyliques synthétiques obtenus par polymérisations de monomères acryliques dérivés de l'acide acrylique et de l'acide méthacrylique, principalement sous forme d'esters appelés acrylates et méthacrylates. Ces monomères se caractérisent par la présence de groupes vinyliques réactifs ($C=C$) directement liés à un groupement carbonyle ($-COOR$), ce qui leur permet de subir des réactions de polymérisation radicalaire conduisant à la formation de chaînes macromoléculaires linéaires, ramifiées ou réticulées[4, 5].

De plus, les propriétés physicochimiques finales des polymères obtenus dépendent fortement de la nature des substituants et des conditions de polymérisation, ce qui confère aux polymères acryliques une grande adaptabilité pour diverses applications[4].

I. Les polymères bio-sourcés

I.1. Définition

Les polymères bio-sourcés sont des polymères synthétiques partiellement ou totalement obtenus à partir de dérivés issus de la biomasse, c'est-à-dire de matières premières renouvelables d'origine végétale, animale ou marine[6, 7]. Ces polymères présentent souvent des propriétés intéressantes telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité et une meilleure durabilité environnementale, ce qui leur confère un rôle important dans le développement d'une économie circulaire. Ils se distinguent des polymères pétro-sourcés traditionnels par l'origine de leur carbone, qui provient de ressources biologiques renouvelables plutôt que de combustibles fossiles[8].

L'histoire des polymères bio-sourcés débute au XIX^e siècle avec l'apparition du celluloïd, un dérivé de la cellulose[9]. Ces dernières années, l'intérêt mondial pour ces matériaux a connu une forte croissance, poussé par la nécessité de remplacer les polymères pétroliers, de réduire la dépendance aux ressources non renouvelables et de limiter les émissions de CO_2 [8]. Cette dynamique est soutenue par des dispositifs tels que la Lead Market Initiative (Union européenne) et BioPreferred (États-Unis), qui promeuvent les produits bio-sourcés[10, 11]. Aujourd'hui, l'industrie se concentre sur la production de monomères et de polymères bio-sourcés déjà commercialisés[12], tout en développant de nouvelles générations de matériaux hautes performances[13].

I.2. Sources et modes de production

La production de polymères bio-sourcés repose sur l'exploitation de ressources renouvelables et sur des procédés de synthèse durables[14]. Les matières premières utilisées pour produire ces polymères sont principalement issues de plantes à fibres telles que le curaua, l'ananas, le sisal ou le jute. L'incorporation de ces fibres naturelles permet d'améliorer significativement la résistance mécanique des biocomposites[15]. Les recherches récentes s'orientent également vers l'utilisation de sous-produits de l'industrie alimentaire, de résidus agricoles comme la bagasse de canne à sucre, ainsi que de macroalgues marines. Après l'obtention des matières premières, les monomères bio-sourcés sont synthétisés[16, 17].

La synthèse des monomères bio-sourcés fait appel à deux grandes méthodes :

- l'ozonolyse en flux continu : qui transforme des composés naturels comme le cardanol (coque de noix de cajou) en acides carboxyliques et esters, avec un procédé durable car l'ozone résiduel se reconvertit rapidement en oxygène[18].
- Fermentation : cette méthode repose sur l'introduction d'enzymes dans des bactéries spécialisées, ce qui permet d'augmenter significativement la production d'acides organiques précurseurs de polymères (acide lactique, succinique, etc.)[19]. Les progrès récents en matière de fermentation microbienne permettent désormais une production à grande échelle à partir de substrats variés (amidon de maïs, glycérol, hydrolysats de bois, mélasses)[20].

Après la synthèse des monomères, différentes techniques de polymérisation sont mises en œuvre pour obtenir les polymères finaux :

- Polymérisation par ouverture de cycle (ROP) : cette méthode utilise des monomères cycliques et des catalyseurs MOF (metal-organic frameworks) (hétérogènes, réutilisables). Les catalyseurs au zinc(II) montrent une activité remarquable pour la ROP d'esters cycliques sans solvant, conduisant à des polyesters d'origine renouvelable et biodégradables[21].
- Polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) : donne des polymères de masse molaire précise, faible polydispersité et fonctionnalisation contrôlée[22]. La RAFT produit des copolymères séquencés performants à partir de monomères méthacryliques

biosourcés[23]. L'ATRP permet des architectures complexes[24]. L'efficacité des catalyseurs reste toutefois un défi.

I.3. Types et Applications des Polymères Bio-sourcés

De nombreux polymères bio-sourcés sont aujourd'hui commercialisés ou en cours de développement. Grâce à leurs propriétés variées, ils trouvent des applications dans plusieurs domaines, parmi eux :

- acide polylactique (PLA): polyester rigide et transparent, biodégradable. Utilisé notamment dans les emballages alimentaires (barquettes, films) et en biomédical (sutures résorbables)[25].
- Amidon et cellulose modifiés : ces polysaccharides naturels permettent de fabriquer des films biodégradables (sacs) et des textiles[26].
- polyéthylène bio-sourcé (Bio-PE): plastique recyclable fabriqué à partir d'éthanol de canne à sucre. Ses propriétés sont identiques au (PE) pétro-sourcé, utilisé dans les emballages et articles moulés[27].
- polyhydroxyalcanoates (PHA): polyesters entièrement biodégradables produits par fermentation bactérienne. Ils sont utilisés dans les emballages composables et les dispositifs médicaux temporaires[28].
- polyamide 11 (PA-11): bio-sourcé à 100 % à partir d'huile de ricin. Il offre une bonne résistance mécanique et thermique, utilisé dans l'automobile et les équipements sportifs[29].

I.4. Innovations et perspectives

- Polymères bio-sourcés haute performance :

La recherche s'attache à améliorer les propriétés du PLA (rigidité, barrière aux gaz) par copolymérisation ou incorporation de nanocharges, afin de l'utiliser dans l'électronique flexible et les composites structuraux[30]. De nouveaux polyesters bio-sourcés comme le polyéthylène furanoate (PEF) aux propriétés supérieures sont développés pour remplacer le PET dans les bouteilles et les films.

- Conception d'adhésifs bio-sourcés :

L'utilisation de la lignine, des huiles végétales ou des tanins permet de formuler des adhésifs bio-sourcés sans formaldéhyde pour le bois et les emballages[31].

➤ Optimisation du recyclage et de la biodégradabilité :

Les études se concentrent sur les résines époxydes bio-sourcées dérivées du cardanol ou de l'isosorbide, qui possèdent des liaisons covalentes dynamiques (vitrimères) permettant le recyclage mécanique et chimique en fin de cycle, contribuant ainsi à réduire les déchets[32].

➤ Production de PHA par biotechnologies :

Des bactéries génétiquement modifiées transforment désormais des déchets agro-alimentaires (lactosérum, huiles de cuisson usagées) en poly hydroxy alcanates (PHA) à grande échelle. Les PHA sont entièrement biodégradables en milieu marin [33].

➤ Applications innovantes :

Les emballages actifs intègrent du chitosane ou des extraits naturels pour prolonger la conservation des aliments. En biomédical, des hydrogels à base de gélatine ou de collagène servent à la réparation tissulaire et à la libération contrôlée de médicaments. L'automobile utilise des bio-composites PLA/lin pour réduire le poids des pièces[34].

➤ Application des principes de la chimie verte :

Les procédés évoluent vers des synthèses sans solvant, avec des catalyseurs bio-sourcés (lipases)[35], et intègrent la valorisation des coproduits agricoles (son de blé, marc de raisin). Le but est d'aspirer à une économie circulaire où les résidus organiques se transforment en matière de base pour la fabrication de nouveaux polymères.

➤ Analyse des conditions de compostage :

Des études systématiques des paramètres (température, humidité, activité microbienne) permettent d'ajuster les cycles de compostage industriel à chaque famille de bioplastiques (PLA, PHA, PBS) afin d'atteindre une dégradation complète dans des délais compatibles avec les normes[35].

➤ Réduction de la production de microplastiques :

De nouvelles formulations intègrent des additifs pro-oxydants naturels (sels de fer, citrates) qui favorisent la fragmentation des plastiques en particules non persistantes, biodégradables par les micro-organismes, limitant ainsi l'accumulation de microplastiques[36].

II. Les matériaux intelligents

II.1. Définition

Les matériaux intelligents, ou « smart materials » sont des systèmes innovants suscitant un intérêt grandissant dans divers domaines scientifiques[37]. Un matériau intelligent est défini comme un matériau capable de modifier une ou plusieurs de ses propriétés physiques, (telles que la forme, la rigidité, la couleur, la viscosité ou la conductivité) de manière contrôlée et réversible en réponse à des stimuli externes. Ces stimuli peuvent être thermiques (température), mécaniques (contrainte), électriques ou magnétiques, chimiques ou encore optiques (pH, lumière)[38]. Contrairement aux matériaux conventionnels considérés comme inertes, dont les propriétés restent inchangées face aux sollicitations externes.

De plus, Les matériaux intelligents peuvent assurer différentes fonctions, notamment celle de capteur (détection de signaux), d'actionneur (production d'un mouvement ou d'une réponse mécanique) ou, dans certains cas, de processeur (traiter ou stocker des informations)[39]. Grâce à leurs caractéristiques, ils sont qualifiés de matériaux sensibles, adaptatifs et évolutifs, permettant ainsi la détection des défauts structurels et la mise en œuvre d'actions correctives[40].

II.2. Principales familles de matériaux intelligents

➤ Les hydrogels intelligents :

Les hydrogels intelligents sont des réseaux polymères tridimensionnels capables de changer de volume (gonflement ou contraction) de façon réversible sous l'effet de stimuli externes comme le pH, la température ou la lumière[41]. Les hydrogels pH-sensibles, quant à eux, contiennent des groupements acides ou basiques qui s'ionisent selon le pH, modifiant ainsi les répulsions électrostatiques et le volume du gel[42]. Cette réponse rapide et contrôlable permet des applications en délivrance ciblée de médicaments, en capteurs chimiques ou en robotique molle (actionneurs souples)[43].

➤ Polymères à mémoire de forme (Shape Memory Polymers SMPs) :

Les SMPs sont des matériaux capables de retrouver leur forme initiale sous l'effet d'un stimulus externe, souvent la température, après avoir été déformés[44, 45]. Ils peuvent être conçus pour prendre une forme temporaire, puis retrouver leur configuration initiale lorsqu'ils sont exposés à la chaleur[46]. Ce comportement repose sur une structure à deux composants : des points de

réticulation (forme permanente) et des segments commutateurs (forme temporaire)[47]. Leur grande déformabilité (jusqu'à plusieurs centaines de %) et leur légèreté les rendent attractifs pour le biomédical, l'aérospatial ou la robotique molle[48].

➤ Les Alliages à mémoire de forme (AMF) :

Ce sont sans doute les plus connus des matériaux intelligents. Ils retrouvent leur forme initiale après avoir été déformés à froid, lorsqu'ils sont chauffés. Ce phénomène, appelé effet mémoire de forme, est dû à une transformation de phase martensitique réversible, c'est-à-dire modification de structure cristalline de manière réversible sous l'effet de la température. L'alliage Nitinol (nickel-titane) en est l'exemple le plus représentatif[38].

➤ Les Polymères électroactifs (EAP) :

Souvent appelés « muscles artificiels », ces polymères ont la capacité de se déformer en réponse à un champ électrique, de manière similaire aux muscles biologiques. Cette déformation peut être significative, ce qui les rend particulièrement adaptés aux applications nécessitant à la fois la flexibilité et légèreté.

➤ Les Matériaux piézoélectriques :

Certains cristaux et céramiques comme le quartz et le PZT génèrent une charge électrique lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique et se déforment sous l'effet d'un champ électrique. En raison de ce couplage, ils garantissent à la fois les fonctions de capteur et d'actionneur. Le plus connu est le quartz, mais les céramiques de type PZT sont les plus utilisées dans l'industrie[38].

➤ Les fluides intelligents (électro- et magnéto-rhéologiques) :

Les fluides intelligents sont des suspensions de particules qui changent rapidement et de façon réversible de viscosité lorsqu'elles sont exposées à un champ électrique (ER) ou magnétiques (MR). En absence de champ, ils se comportent comme un liquide et s'écoulent facilement, mais sous l'effet d'un champ, ils peuvent devenir beaucoup plus visqueux, voire semi-solides (état quasi solide)[38].

➤ Les matériaux magnétostrictifs :

Le principe de ces matériaux est similaire à celui des matériaux piézoélectriques, mais la stimulation est un champ magnétique au lieu d'un champ électrique. Sous l'effet d'un champ

magnétique, ils se déforment (effet joule), inversement, l'application d'une contrainte mécanique entraîne une variation d'aimantation (effet Villari)[49].

➤ Les matériaux chromogéniques ;

Cette famille regroupe les matériaux qui changent de couleur de façon réversible sous l'effet d'un stimulus externe. On distingue :

- Les thermochromes : réagissent à la chaleur
- Les photochromes : réagissent à la lumière
- Les électrochromes : réagissent à un champ électrique
- Les solvatochromes : réagissent au solvant

➤ Les matériaux à changement de phase (PCM) :

Les PMC agissent comme des « batteries thermiques » passives : En fondant, ils absorbent la chaleur sans élever leur propre température, puis la restituent en se solidifiant. Cela permet de lisser les variations thermiques et d'économiser l'énergie.

II.3. Défis et limitations

Les matériaux intelligents présentent certains défis, notamment :

- Fatigue et durabilité limitée après de nombreux cycles d'activation[50].
- Coût de fabrication élevé pour les matériaux spécialisés (alliage à mémoire de forme, céramiques piézoélectriques de haute pureté).
- Sensibilité aux conditions environnementales (température, UV, humidité, solvants ou pH) peuvent altérer les performances[51] .
- Recyclage et fin de vie difficiles pour certains matériaux[52].
- Plage de fonctionnement restreinte : certains matériaux ne fonctionnent que dans une gamme étroite de contrainte ou de température[53].
- Nécessité d'un contrôle précis du stimulus pour garantir un fonctionnement fiable.

II.4. Domaine d'application

Les matériaux intelligents se trouvent dans des applications variées :

- Biomédical : systèmes de libération contrôlée, stents auto-expansibles, implants actifs[54, 55].
- Automobile : volets aérodynamiques actifs, amortisseurs adaptatifs[56].

- Aérospatial : actionneurs légers, structures déplorables (antennes, panneaux solaires), composites à morphing[57, 58].
- Robotique souple : pinces adaptatives, actionneurs flexibles, muscles artificiels[59, 60].
- Textile et habituellement : textiles intelligents, vêtements à confort thermique adaptatifs[61].
- Energie : stockage thermique (PCM), récupération d'énergie.
- Génie civil : amortissement sismique, fenêtre électrochromes, isolation dynamique.

III. les polymères à mémoire de forme

III.1. Introduction et définition

Les polymères à mémoire de forme (Shape Memory Polymers SMPs) constituent une classe spécifique de matériaux intelligents qui ont la capacité de revenir d'une forme temporaire à une forme permanente sous l'effet d'un stimulus (chaleur, lumière, etc.)[47]. Ce phénomène, remarquable, appelé effet mémoire de forme, résulte d'une association particulière de structure moléculaire et d'application thermomécanique[62, 63] contrairement aux alliages métallique à mémoire de forme, les SMPs présentent plusieurs avantages, notamment leur coût réduit, leur facilité de mise en œuvre, leur faible densité et leur capacité à résister à des grandes amplitude de déformation[64, 65]. La caractéristique de mémoire de forme est intrinsèque à la structure macromoléculaire des polymères et peut s'exprimer de manière partielle ou complète selon la topologie du polymère constitutif[47, 66].

III.2. Principe de fonctionnement

Les polymères à mémoire de forme fonctionnent grâce à une architecture moléculaire spécifique qui combine des points de réticulation garantissant la forme permanente et des segments commutateurs chargés de fixer et de récupérer la forme temporaire[47, 67]. Cette architecture offre la possibilité de programmer le matériau et de lui permettre de retrouver sa forme initiale en réponse à un stimulus externe[68].

- Les points de réticulation, qu'ils soient d'origine chimique (liaisons covalentes) ou physique (zones cristallines, interactions supramoléculaires) déterminent la forme permanente du matériau et assurent sa stabilité structurale[69]. Ils servent de points

d'ancrages fixes autour desquels les chaînes polymères ont la capacité de se déformer de façon réversible[70].

- Les segments de commutation sont des zones moléculaires qui présentent une température de transition caractéristique notamment une température de transition vitreuse (T_g) pour les polymères amorphes, ou bien une température de fusion (T_f) pour les polymères semi-cristallins[71, 72]. Cette transition gère la commutation entre l'état figé (forme temporaire) et l'état mobile (récupération de la forme permanente)[73].

III.3. Classification des SMPs

Les SMPs peuvent être classés selon plusieurs critères :

- Selon la nature des points de réticulations [74]
 - Les SMPs à réticulation chimique (covalente) : les liaisons covalentes irréversibles associent les chaînes. La forme est fixée de manière définitive. Ces matériaux sont thermodurcissables et ont souvent une stabilité mécanique et chimique supérieure.
 - Les SMPs à réticulation physique : les points de réticulations correspondent à des interactions physiques non covalentes, telles que les cristallites, les enchevêtrements ou les liaisons hydrogène. La forme permanente peut être reconfigurée par chauffage, ces matériaux sont thermoplastiques.
- Selon la nature des segments commutateurs [75]
 - Systèmes à transition vitreuse (T_g) : la transition repose sur le passage de l'état rigide et vitreux à l'état mou et caoutchouteux. La vitrification permet de fixer la forme temporaire en dessous de la T_g .
 - Systèmes à transition de fusion (T_m) : la transition repose sur la fusion des cristallites. La forme temporaire est fixée par la cristallisation pendant le processus de refroidissement. Ces systèmes ont généralement une plage de commutation plus restreinte.
- Selon le type de stimulus [76, 77]
 - Thermiques : réagissent à la chaleur (les plus courants).
 - Photoresponsifs : réagissent à la lumière (UV ou visible).

- Hydrosensibles : réagissent à (humidité ou eau).
- Magnéto-sensibles : réagissent à un champ magnétique (souvent grâce à l'incorporation des charges magnétiques).
- Electroactifs : réagissent à un champ électrique.

➤ Selon le nombre de formes mémorisées :

- Les SMPs à mémoire simple (one-way shape memory polymers, 1W-SMP) : une seule forme permanente est enregistrée. La récupération est irréversible sans nouvelle programmation. Le stimulus externe active le passage de la forme temporaire à la forme permanente, mais la forme temporaire n'est pas récupérable par un stimulus inverse.
- Les SMPs à mémoire réversible (two-way shape memory polymers, 2W-SMP) [77]: le matériau peut changer de forme de façon réversible entre deux formes distinctes par simple variation de température, sans reprogrammation externe.

III.4. Mécanisme

L'effet mémoire de forme des polymères est étroitement lié à leur comportement viscoélastique et leur capacité à stocker de l'énergie mécanique sous forme de contraintes internes[65]. Deux éléments sont fondamentaux : des segments durs (points de réticulation) assurant la stabilité de la forme permanente, et des segments mous qui possèdent une température de transition[78]. La déformation à chaud oriente les chaînes moléculaires, entraînant une diminution de leur entropie[78]. Sous contrainte le refroidissement permet de figer cette configuration en limitant la mobilité des segments[68]. Lors du réchauffage, la mobilité des chaînes est restaurée, cela facilite leur retour vers un état d'équilibre à entropie maximale, qui correspond à la forme initiale[65].

III.5. Les Propriétés

Les SMPs possèdent des propriétés remarquables[79, 80] , ils se caractérisent par :

- une déformation récupérable très importante (plusieurs centaines de pour cent).
- une température de transition vitreuse T_g ou fusion T_m ajustable sur une large plage.
- une faible densité (environ 1 g/cm^3).
- une biocompatibilité possible et une transparence optique pour certaines formulations.

- un module élastique variant de quelques MPa (état caoutchoutique) à plusieurs GPa (état vitreux) permet d'adapter la rigidité de matériau à l'application visée.

III.6. Défis et limites

Les polymères à mémoire de forme (SMPs) présentent encore des limitations [68, 81, 82], notamment :

- Limites de déformation récupérable et perte des propriétés (diminution des taux de récupération et fixation après plusieurs cycles).
- Coût de fabrication élevé (pour les formulations spécialisées).
- Sensibilité environnementale (certains SMPs sont sensibles aux solvants ou à l'humidité).

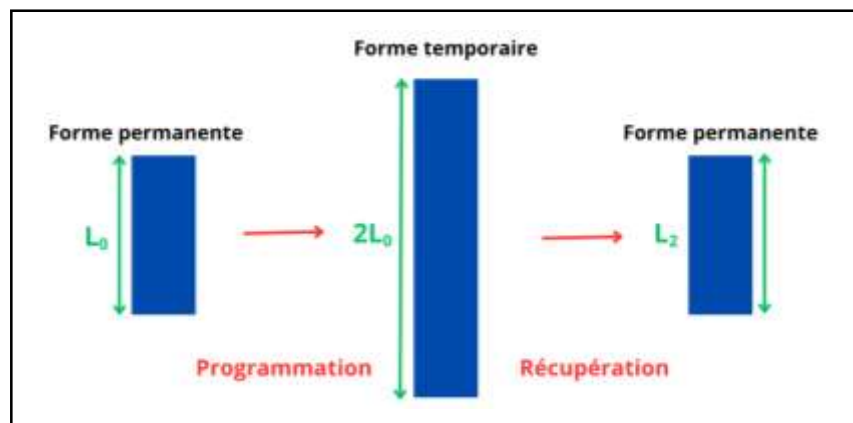


Figure I . 1: Représentation schématique d'un SMP

IV. Gonflement d'un élastomère en solvant

Le gonflement des polymères est un phénomène complexe en deux étapes. Dans un premier temps, les molécules du solvant pénètrent dans la matrice polymérique, produisant un gel gonflé, ensuite elles diffusent à l'intérieur du réseau jusqu'à l'équilibre thermodynamique. À cet équilibre, le volume de solvant absorbé par le réseau polymérique provient de la diminution de l'énergie libre de mélange et l'augmentation de l'énergie libre élastique du réseau. Lorsque les interactions polymère-polymère, telles que les liaisons de réticulation ou les liaisons hydrogène, restent dominantes, le matériau gonfle sans se dissoudre. En revanche, si les interactions polymère-solvant deviennent plus fortes, elles peuvent entraîner la désorganisation du réseau et conduire à la dissolution du polymère.

Des recherches récentes ont montré que les comportements observés dépendent des interactions entre le polymère et le solvant. Bedjaoui et al[83] ont étudié le gonflement de réseaux de polyacrylate de butyle (PABu) dans une série d'alcools linéaires (méthanol à heptan-1-ol), ils ont observé une augmentation du gonflement avec la longueur de la chaîne alkyle, attribuée à une meilleure compatibilité hydrophobe, et la cinétique a été modélisée par un modèle de second ordre. Merah et al[84] en étudiant des copolymères IBOA/2-EHA dans le toluène et l'heptan-1-ol, ont observé que le gonflement est accru par l'ajout de 2-éthylhexyl acrylate (segment flexible) et réduit par l'IBOA (segment rigide). Boudraa et al[85] ont également mis en évidence que le gonflement à l'équilibre des réseaux interpénétrés à base d'acrylates dépend directement de la densité de réticulation ainsi que de la composition du réseau. Enfin, Yin et al[86] ont suivi par microscopie optique le gonflement de réseaux de poly LA dans l'heptan-1-ol, confirmant l'influence de la température sur la cinétique. Ces études permettent de mieux comprendre les propriétés de gonflement, essentielles pour diverses applications, notamment les matériaux à mémoire de forme.

IV.1. Facteurs influençant le gonflement

Le processus de gonflement des polymères dans un solvant est influencé par différents facteurs, tels que la nature chimique des composants, les interactions polymère-solvant, l'architecture du réseau polymérique ainsi que les méthodes d'élaboration. L'étude de ces paramètres permet d'adapter les propriétés du matériau à diverses applications et d'améliorer les performances du produit final[84, 87].

IV.2. Définition de la mesure gravimétrique

Pour caractériser le gonflement des gels ou hydrogels dans différents solvants, on suit généralement l'évolution du taux de gonflement en fonction du temps. La technique la plus courante et la plus utilisée est la mesure gravimétrique, prise pour sa simplicité et sa facilité de mise en œuvre. On distingue deux principaux modes opératoires[88] : la méthode continue et la méthode discontinue (séparée).

IV.2.1 la méthode continue :

Cette méthode utilise un seul et même échantillon pendant toute la durée de l'expérience. L'échantillon sec est d'abord pesé, puis immergé. À intervalles réguliers, il est retiré du solvant et essuyé rapidement afin d'éliminer l'excès de solvant à la surface. L'échantillon est ensuite

immergé de nouveau dans le solvant. Cette procédure est répétée jusqu'à atteindre l'équilibre de gonflement.

IV.2.2 la méthode discontinue (séparée):

Cette méthode nécessite la préparation d'une série d'échantillons polymères identiques, chaque échantillon est immergé séparément, puis retiré du solvant à un instant précis, essuyé et pesé une seule fois. Chaque point de la cinétique correspond à un échantillon différent.

La méthode continue a été adoptée par de nombreux chercheurs pour suivre le gonflement par gravimétrie. Bedjaoui et al[83] Ont employé cette méthode pour étudier le comportement de gonflement par gravimétrie du polyacrylate de butyle (PABu) dans une série d'alcools. A. Jastram et al[89] ont étudié le gonflement et la diffusion d'hydrogels de liquides ioniques dans l'eau, l'éthanol, le n-heptane et le THF, ils ont observé un fort gonflement dans les solvants polaires et un mécanisme de transport non-Fickien, dépendant de la nature du contre-ion et de la longueur de la chaîne cationique. Enfin, Iliasov et al[90] l'ont employée pour étudier la cinétique de gonflement de copolymères anioniques (acrylate de sodium, N-acrylamide, fragments d'amidon), en montrant que le degré de gonflement à l'équilibre diminue avec l'augmentation du taux de réticulation. Ces études mettent en évidence l'influence des paramètres expérimentaux et des caractéristiques des solvants sur les mécanismes de gonflement.

IV.3 Degré de gonflement

Le degré de gonflement, également appelé taux de gonflement, est une grandeur fondamentale qui exprime la capacité d'un gel à absorber un solvant. Il est déterminé par le volume occupé par le gel, en relation directe avec la quantité de solvant absorbé. Le taux de gonflement à un instant donné t (TQ_t) est défini comme la masse de solvant contenue dans le gel par unité de masse d'échantillon sec[91].

$$\text{Taux de gonflement } (TQ_t) = \frac{V_f}{V_i} = \frac{M_{\text{gonflé}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \quad (\text{Eq.I.1})$$

Avec : V_f et V_i : sont respectivement les volumes final et initial du gel, $M_{\text{gonflé}}$ et M_{sec} : sont respectivement les masses du gel à l'état gonflé et à l'état sec.

Le taux de gonflement augmente avec la quantité de solvant absorbée, jusqu'à atteindre une valeur limite à l'équilibre thermodynamique, définie comme le taux de gonflement à l'équilibre.

$$\text{Taux de gonflement \acute{e}q (TQ_{\acute{e}q}) = \frac{M_{final} - M_{sec}}{M_{sec}}$$

(Eq.I.2)

Chapitre II:
Matériels et Méthodes de
Caractérisation

I. Matériaux utilisés

I.1. Les monomères

Les monomères utilisés sont les acrylates, qui appartiennent à la famille des monomères vinyliques. Les acrylates sont des esters caractérisés par la présence d'un groupement vinyle directement lié au carbonyle, ce qui leur confère une grande réactivité en polymérisation radicalaire[92].

I.2. Le photo-amorceur :

Comme photo-amorceur, nous avons utilisé le Darocur 1173 (2-hydroxy-2-méthyl-1-phénylpropan-1-one) de formule chimique $C_{10}H_{12}O_2$ et de masse molaire 164,2 g/mol. Il s'agit d'un liquide incolore, caractérisé par une densité de 1,08 g/cm³ et un point d'ébullition compris entre [80-81 °C] sous une pression de 0,13 mBar. Il présente une bonne absorption dans la région UV proche, ce qui le rend compatible avec les lampes UV à 365 nm. Ce photo-amorceur permet d'initier efficacement la réaction de polymérisation et se distingue par sa facilité d'incorporation.

Sa structure chimique est illustrée dans la figure II.1.

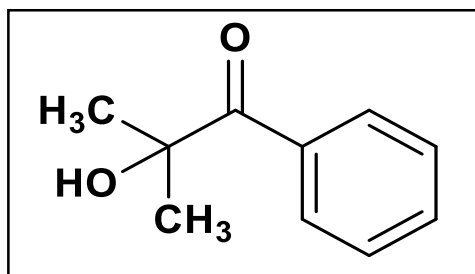


Figure II.1 : Structure chimique du Darocur 1173.

I.3. L'agent réticulant :

L'agent réticulant utilisé est le 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), un monomère d'ester acrylique difonctionnels sous forme d'un liquide incolore, de formule chimique $C_{12}H_{18}O_4$ et de masse molaire 226.27g/mol, sa structure chimique est représentée dans la figure II.2.

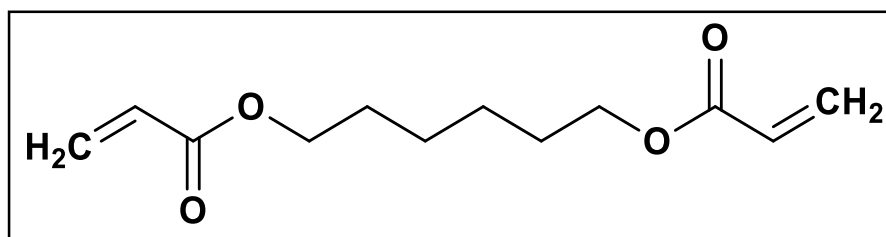


Figure II.2 : Structure chimique d'agent réticulant HDDA.

II. La photo-polymérisation

Dans ce travail, la synthèse des matériaux a été réalisée par photo-polymérisation radicalaire. Cette méthode est largement utilisée dans le domaine industriel en raison de sa rapidité et de son efficacité, notamment pour le durcissement des peintures, des encres, des adhésifs et des revêtements[93]. La photo-polymérisation consiste à transformer un milieu liquide ou visqueux en un matériau solide et réticulé sous l'action d'un rayonnement lumineux, généralement ultraviolet (UV)[94].

Le mécanisme repose sur une réaction de polymérisation par addition initiée par un photo-amorceur. Sous irradiation UV, ce dernier génère des radicaux libres capables d'attaquer les doubles liaisons carbone-carbone des monomères vinyliques ou acryliques. La réaction se déroule alors selon un mécanisme en chaîne comprenant trois étapes principales : l'initiation, la propagation et la terminaison[95].

Les photo-amorceurs sont des molécules stables à l'état fondamental. Après absorption d'une énergie lumineuse adaptée, un électron est transféré de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie (HOMO) vers l'orbitale vacante de plus basse énergie (LUMO), conduisant ainsi à un état excité[96]. Cette excitation provoque ensuite une rupture homolytique de la molécule, générant deux radicaux libres actifs capables d'amorcer la polymérisation.

L'efficacité de la photo-polymérisation dépend fortement de la composition du milieu réactionnel, notamment de la nature du photo-amorceur et du solvant utilisés. Le photo-amorceur doit posséder une forte capacité d'absorption dans le domaine spectral de la source lumineuse employée[97]. Par ailleurs, la présence d'oxygène doit être limitée, car celui-ci réagit rapidement avec les radicaux libres ($R\bullet$) pour former des espèces peroxydiques et des hydroperoxydes ($ROOH$), peu réactifs vis-à-vis de la polymérisation. Ces réactions parasites peuvent diminuer le degré de réticulation du matériau obtenu, en particulier à la surface exposée à l'air.

III. Elaboration des matériaux utilisés

La photo-polymérisation radicalaire sous irradiation UV a permis la synthèse des différents homopolymères et copolymères. Les réseaux polymères sont élaborés dans un moule démontable composé de deux plaques carrées en téflon. La plaque supérieure perforée est fixée à la plaque inférieure à l'aide de pinces métalliques. L'irradiation est assurée par une lampe statique de type « Philips TL08 » ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda = 365$ nm et une intensité de 0.57 mW/cm².

IV. Techniques de caractérisation physico-chimique des réactifs

IV.1. Caractérisation par la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse structurale à la fois qualitative et quantitative, non destructive, permettant l'identification des fonctions chimiques d'une molécule, l'étude des interactions et le suivi de la cinétique de polymérisation. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les liaisons moléculaires dans le domaine du moyen infrarouge, de 4 000 cm⁻¹ à 600 cm⁻¹. Chaque composé organique présente un spectre d'absorption caractéristique, comparable à une empreinte digitale.

Dans notre travail, l'analyse FTIR est effectuée en mode ATR (réflectance totale atténuée) sur un spectromètre de type « Agilent Technology, Cary 640 » (figure II.3). Les spectres sont enregistrés avec une résolution de 2 cm⁻¹ de 32 scans. La cinétique de la photo-polymérisation a été suivie par la disparition des bandes caractéristiques des doubles liaisons (C=C)[98] des monomères acryliques, situées à 1635 cm⁻¹ et 810 cm⁻¹.

Le taux de conversion a été déterminé à partir de l'aire du pic à 810 cm⁻¹ selon l'équation II.1

$$\text{Conversion(\%)} = \frac{(A_{810})_0 - (A_{810})_t}{(A_{810})_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.1})$$

$(A_{810})_0$: l'aire du pic avant irradiation.

$(A_{810})_t$: l'aire du pic après irradiation au temps t.



Figure II.3 : Spectromètre FTIR a transformé de Fourier (FTIR Cary 640).

IV.2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, sous une atmosphère contrôlée. Cette variation se manifeste soit par une perte de masse (due à l'évaporation ou dégradation), soit par gain de masse (par oxydation ou absorption gazeuse). L'échantillon est chauffé selon un programme allant généralement de l'ambiante jusqu'à 1000°C ou plus, ce qui adapté à la plupart des polymères. Un gaz de purge balaie en permanence la cellule de mesure afin de maintenir une atmosphère spécifique : inerte (azote, argon, hélium, oxydante (air, oxygène) ou réductrice (mélange à 8.10 % d'hydrogène dans l'azote).

IV.2.1. Protocole expérimental :

L'appareillage utilisé pour notre étude est un TGA/DSC 3+ STAR System de METTLER TOLEDO (figure II.4). Cet instrument permet une analyse thermogravimétrique simultanée à l'analyse calorimétrique différentielle (DSC). Il est piloté par le logiciel STAR Software, qui offre un contrôle précis des programmes de température et des vitesses de chauffe.



Figure II.4 : Analyse thermogravimétrique (TGA/DSC 3+ STAR
System de METTLER TOLEDO).

Les systèmes analysés ont été préparés avec une masse comprise entre 11 et 28 mg. Les échantillons ont été soumis à une rampe de température allant de 25 à 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les thermogrammes obtenus ont été exploités pour déterminer le pourcentage de perte de masse en fonction de la température (T) et du temps (t).

IV.3. Caractérisation par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

IV.3.1. Définition :

L'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) est la technique la plus utilisée pour la mesure qualitative et quantitative des phénomènes thermiques, qui permet de détecter les transitions thermiques des matériaux telles que la température de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f), ainsi que d'évaluer les enthalpies associées (ΔH) et la capacité calorifique (ΔC_p).

La DSC repose sur la mesure de flux de chaleur échangé entre un échantillon de masse généralement inférieure à 10 mg et une référence inerte. Deux thermocouples assurent un suivi permanent de la température et ajustent la puissance calorifique nécessaire pour maintenir les deux cellules à la même température lors du chauffage ou refroidissement. La différence de flux thermique, enregistrée en fonction de la température ou du temps, permet de détecter les transitions thermiques (cristallisation, fusion) sous forme de pics (endothermiques ou exothermiques) et d'évaluer la capacité calorifique de l'échantillon.

IV.3.2. Protocole expérimental :

Dans notre étude, les analyses des systèmes polymères et copolymères sont réalisées sur un calorimètre DSC de type « Q2000 de Thermal Analysis Instruments » (figure II.5) reliée par un ordinateur muni du logiciel TA Instruments et équipé d'un système de refroidissement intercooler RCS 90 permettant de travailler entre -90°C et 400°C .



Figure II.5 : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC TA instrument Q2000).

Les échantillons de poly LA, poly IBOA et leurs copolymères sont analysés selon le programme thermique illustré sur la figure II.6. La température est balayée de -80°C à 100°C à une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le premier cycle (montée-descente) supprime l'histoire thermique du matériau, tandis que les propriétés thermiques sont enregistrées lors de la deuxième rampe. Les températures de transition vitreuse (T_g) sont extraites des points d'inflexion des thermogrammes à l'aide du logiciel, qui calcule également la variation de capacité calorifique (ΔC_p) pour chaque système.

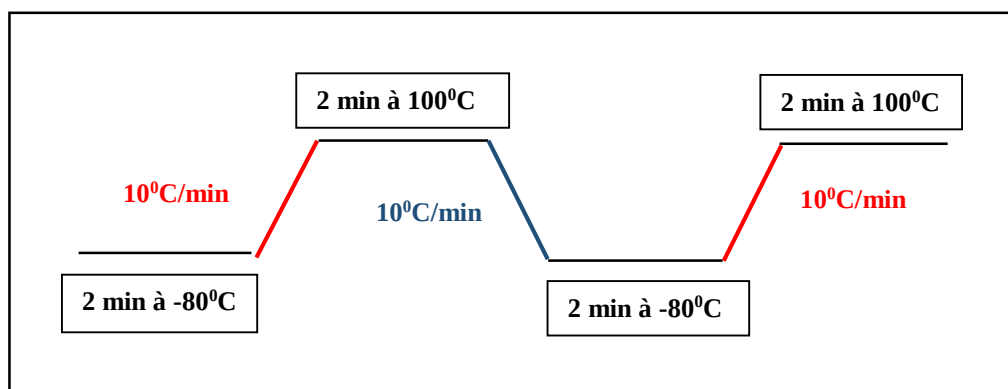


Figure II. 6: Rampes de température appliquées aux échantillons.

IV.4. Caractérisation par Analyse mécanique dynamique (DMA)

IV.4.1. Principe :

L'analyse mécanique dynamique (DMA) est une technique utilisée pour étudier les propriétés viscoélastiques des polymères selon la température, la fréquence ou le temps. Elle consiste à appliquer une contrainte (ou une déformation) sinusoïdale à un échantillon et à mesurer sa réponse.

Les résultats permettent d'extraire :

- ❖ Le module complexe (E^*) défini par :

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{Eq.II.2})$$

Où : E' (module de stockage) quantifie l'énergie élastique récupérable et E'' (module de perte) correspond à l'énergie dissipée sous forme de chaleur.

- ❖ Le facteur de perte ($\tan \delta$) caractérisant l'amortissement :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eq.II.3})$$

Dans le régime de faibles déformations, le module de stockage E' correspond approximativement au module de Young. Ces grandeurs décrivent la capacité à dissiper l'énergie et à retrouver la forme initiale après déformation (élasticité)[67, 99].

IV.4.2. Protocole expérimental :

Dans notre étude, les propriétés mécaniques ont été étudiées pour deux copolymères à mémoire de forme à savoir le Cop-1 et le Cop-2. L'analyse mécanique dynamique (DMA) a été réalisée à l'aide d'un appareil TA Instruments Q800 fonctionnant en mode tension rectangulaire (figure II.7(a)). Pour chaque échantillon, les dimensions sont de 11.80 mm (longueur), 10.30 mm (largeur), 2.30 mm (épaisseur) pour Cop-1 et 11.70 mm (longueur), 7.70 mm (largeur), 2.08 mm (épaisseur) pour Cop-2 et celui-ci est maintenu entre les mors de l'appareil (figure II.7(b)) afin d'assurer des mesures précises. Les conditions opératoires comprennent un balayage en température de 25 à 180°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, une fréquence fixée à 1 Hz et une force appliquée de 0.01 N.

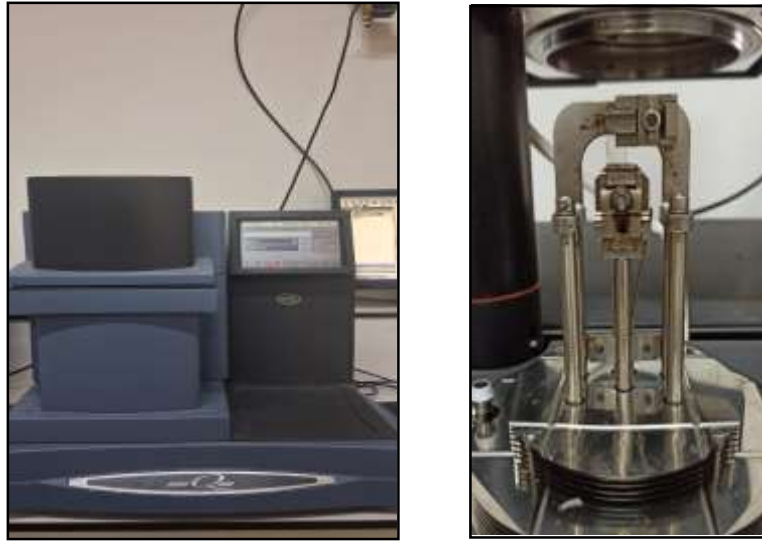


Figure II.7 : (a) Analyse mécanique dynamique (DMA) Q800 TA instruments),
(b) Mors de tension d'appareil de DMA TA Instruments Q800.

IV.5. Caractérisation par Analyse Rheométrique

IV.5.1. Définition et principe général :

La rhéologie est la science qui étudie l'écoulement et la déformation de la matière sous l'effet d'une contrainte. Elle permet de distinguer trois types de comportement mécaniques des matériaux: le comportement purement élastique (solide parfait), le comportement purement visqueux (fluide newtonien) et le comportement viscoélastique (intermédiaire),

Pour un matériau purement élastique, la contrainte de cisaillement σ (**Pa**) est proportionnelle à la déformation γ (loi de Hooke) et ne dépend pas de la vitesse de déformation. Cette relation est donnée par l'équation (II.4) :

$$\sigma = G_0 \gamma \quad (\text{Eq.II.4})$$

Où : G_0 (**Pa**) désigne le module de rigidité de coulomb (ou module de cisaillement), indépendant de la déformation. Dans ce cas, la déformation est instantanée et totalement réversible, ce qui implique que l'énergie stockée lors de la déformation est restituée après suppression de la contrainte.

Chapitre II : Matériels et Méthodes de Caractérisation

Pour un matériau purement visqueux également appelé fluide newtonien, la contrainte de cisaillement σ (Pa) est proportionnelle à la vitesse de déformation (ou taux de cisaillement) $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) (loi de Newton) (Eq II.5)

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (\text{Eq II.5})$$

Où : η_0 (Pa.s) est la viscosité newtonienne, qui ne dépend pas du taux de cisaillement. Dans ce cas, la déformation est irréversible et l'énergie mécanique est dégagée sous forme de chaleur.

Les polymères présentent un comportement viscoélastique, c'est-à-dire qu'ils combinent à la fois des propriétés élastiques et visqueuses. Sous l'effet d'une sollicitation, une partie de l'énergie est stockée et restituée (comportement élastique) et une autre est dissipée sous forme de chaleur (comportement visqueux). Pour analyser ce comportement, on utilise la rhéométrie dynamique en mode oscillatoire.

Le rhéomètre dynamique applique une déformation sinusoïdale de faible amplitude afin de rester dans le domaine linéaire et mesure la contrainte sinusoïdale résultante. La déformation appliquée s'exprime par l'équation (II.6). La contrainte résultante est sinusoïdale, mais déphasée d'un angle δ par rapport à la déformation (équation II.7). Cet angle de perte δ reflète la nature intermédiaire du matériau entre solide et fluide.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{Eq II.6})$$

Où : γ_0 est l'amplitude de la déformation et ω la pulsation ou fréquence angulaire.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{Eq.II.7})$$

Pour un matériau purement élastique, $\delta=0$; pour un fluide newtonien, $\delta=\pi/2$; pour un polymère viscoélastique, $0 < \delta < \pi/2$.

Pour simplifier les calculs liés à la déformation et à la contrainte dans un matériau viscoélastique on utilise la notation complexe. La déformation complexe $\gamma^*(t)$ et la contrainte complexe $\sigma^*(t)$ sont définies par les équations suivantes :

$$\gamma^*(t) = \gamma_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{Eq.II.8})$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (\text{Eq.II.9})$$

Le module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$ est le rapport de la contrainte complexe sur la déformation complexe, et s'exprime par l'équation suivante :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (\text{Eq.II.10})$$

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad , \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{Eq.II.11})$$

Où :

- $G'(\omega)$ est la partie réelle, appelée module de conservation (ou module élastique). Il représente l'énergie stockée par le matériau et sa réponse élastique.
- $G''(\omega)$ est la partie imaginaire, appelée module de perte (ou module visqueux). Il représente l'énergie dissipée sous forme de chaleur.

Le facteur de perte $\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$ mesure la capacité du matériau à dissiper l'énergie. Une valeur élevée de $\tan \delta$ indique un fort amortissement des vibrations.

La viscosité dynamique complexe η^* est une mesure de la résistance globale du matériau à l'écoulement en fonction de la vitesse de cisaillement sous sollicitation dynamique. Elle s'exprime suivant :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (\text{Eq.II.12})$$

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad , \quad \eta''(\omega) = \frac{G'(\omega)}{\omega} \quad (\text{Eq.II.13})$$

Où : $\eta'(\omega)$ est la partie réelle et $\eta''(\omega)$ la partie imaginaire de la viscosité complexe.

IV.5.2. Appareillage et géométrie de mesure :

Dans ce travail, les analyses rhéologiques sont réalisées sur un rhéomètre hybride Discovery DHR2 (TA instruments) (figure II.8), un appareil rotatif à contrainte imposée, équipé d'une géométrie plan-plan (figure II.9) : deux plateaux parallèles, de rayon R séparés par un entrefer h (gap). Le plateau supérieur est mis en rotation à la vitesse angulaire tandis que le plateau

inférieur est fixe. Un système Peltier assure un contrôle précis de la température durant les mesures.



Figure II.8 : Rhéomètre hybride Discovery DHR2 (TA instruments).

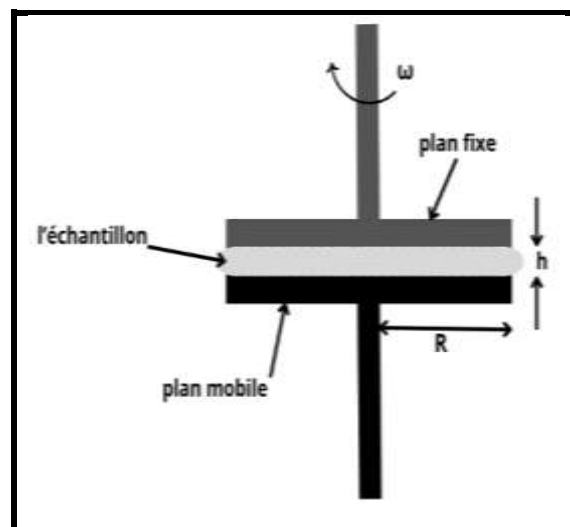


Figure II. 9: Le schéma d'une géométrie plan-plan.

IV.5.3. Préparation des essais :

Avant chaque essai, la température du four du rhéomètre est portée à 25°C et maintenue constante. Après stabilisation thermique, l'échantillon est disposé entre les deux plateaux parallèles, le gap est réglé selon son épaisseur pour garantir un bon contact, puis le four est fermé afin d'assurer une atmosphère stable durant toute l'analyse.

Trois copolymères ont été retenus pour cette étude :

- Cop-100

- Cop-6
- Cop-4

Ces matériaux permettent d'étudier l'effet de la composition sur les propriétés viscoélastiques.

IV.5.4. Protocole de mesures rhéologiques :

❖ Balayage en déformation (Oscillation Amplitude)

Une déformation oscillatoire d'amplitude croissante de 0.01% à 100% a été appliquée à une fréquence angulaire de 10 rad/s, ce qui permet de déterminer le domaine viscoélastique linéaire (DVEL), c'est-à-dire le domaine dans lequel les propriétés viscoélastiques sont indépendantes de l'amplitude de déformation. La valeur de déformation de 0.4% a été retenue pour les essais suivants.

❖ Balayage en temps (Oscillation time)

Une déformation constante de 0.4% est imposée à une fréquence angulaire de 10 rad/s pendant une heure, à 25°C. L'évolution des propriétés rhéologiques est suivie en fonction de temps. Cet essai permet d'évaluer la stabilité thermique du polymère et copolymères, ainsi que d'identifier toute évolution liée à une dégradation chimique ou structurale.

❖ Balayages en fréquence (Oscillation frequency)

Des balayages en fréquence sont effectués sur une plage allant de 600 rad/s à 0.1% rad/s afin d'étudier le comportement viscoélastique sur différentes échelles de temps. Les grandeurs mesurées sont le module de stockage (G') qui traduit le comportement élastique, le module de perte (G''), représentant le comportement visqueux, ainsi que la viscosité complexe (η^*), qui rend compte de la résistance globale à l'écoulement.

❖ Fluage et récupération (creep and recovery)

L'essai de fluage et de récupération permet d'évaluer la capacité d'un matériau à se déformer sous l'effet d'une contrainte constante, puis à retrouver sa forme initiale après relâchement de cette contrainte. Dans notre étude, une contrainte constante de 10 000Pa est appliquée pendant 600 secondes (phase de fluage), suivie d'une phase de récupération de 600 secondes sans

contrainte. L'évolution de la déformation en fonction du temps est enregistrée au cours des deux phases.

IV.6. Etude de comportement du gonflement par analyse gravimétrique

Après la caractérisation des homopolymères et copolymères, nous avons examiné leur comportement de gonflement par gravimétrie, processus dépendant à la fois de l'architecture du réseau polymère et de l'affinité polymère-solvant. La cinétique ainsi que la durée du gonflement sont conditionnées par divers facteurs : la nature chimique, la composition ainsi l'organisation des monomères constitutifs[100], ainsi que la proportion d'agent réticulant introduite dans le réseau[101, 102]. Le principe de la méthode gravimétrique consiste à peser une pastille sèche du polymère, puis à l'immerger dans un bécher contenant un excès de solvant ou de mélange de solvants à température ambiante (22°C). Afin de suivre l'évolution temporelle du gonflement, l'échantillon est retiré du bain à des intervalles réguliers (par exemple toutes les 5 minutes durant la première heure, puis toutes les 10 minutes au-delà), rapidement essuyé avec du papier absorbant pour éliminer le liquide en surface sans provoquer de dégonflement, pesé sur une balance de précision, puis immédiatement replacé dans le solvant jusqu'à atteindre la saturation. Le taux de gonflement est exprimé par :

$$TQ_t\% = \frac{M_{\text{gonflé}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \times 100 \quad (\text{Eq II.14})$$

Où : M_{sec} est la masse initiale de la pastille sèche, $M_{\text{gonflé}}$ sa masse à l'instant (t) lors de gonflement et TQ_t est le taux de gonflement à l'instant (t).

IV.6.1 Protocole expérimental :

Le comportement de gonflement a été étudié pour les systèmes suivants : le Cop-100, le Cop-4 et le Cop-0 dans trois solvants avec différentes polarité à la température ambiante (25°C). Le protocole a été déjà expliqué auparavant et les essais ont été répétés plusieurs fois pour assurer la reproductibilité jusqu'à la saturation de chaque système.

IV.6.2. Analyse théorique des résultats expérimentaux du gonflement

Deux mécanismes principaux peuvent limiter la vitesse d'absorption d'un solvant par un polymère : d'une part, la relaxation des chaînes macromoléculaires et, d'autre part, la vitesse de diffusion du solvant au sein du réseau. Les relaxations sont une conséquence directe du

gonflement provoqué par les interactions solvant-polymère. Ces deux phénomènes peuvent se combiner et générer différents types de courbes théoriques de gonflement[103]. Étant donné que la diffusion de la matière organique ne suffit pas à elle seule à décrire l'intégralité du processus, la cinétique globale des hydrogels, qui s'étend sur de longues périodes, est correctement représenté par la cinétique de gonflement pseudo-seconde ordre de Schott. En revanche, le modèle de Fick permet d'interpréter le mécanisme dominant durant les premiers instants du gonflement.

Modèle de diffusion de Fick

Ce modèle repose sur une équation simple et largement utilisée pour déterminer la nature de la diffusion du solvant dans un gel (polymère à l'état gonflé)[104].

$$\boxed{\frac{SM_t}{SM_{\text{éq}}} = kt^n} \quad (\text{Eq II.15})$$

Où : SM_t : masse de solvant absorbée par le matériau à l'instant t et $SM_{\text{éq}}$: masse de solvant absorbée à l'équilibre. Les constantes « k » et « n » sont spécifiques au couple solvant-copolymère considéré[105, 106]. L'exposant « n » renseigne sur le type de diffusion du solvant au sein du réseau copolymère, tandis que la constante « k » dépend à la fois de la nature du polymère, de celle du solvant, des paramètres de diffusion et des interactions polymère-solvant. Cette équation est appliquée aux données expérimentales recueillies en début de gonflement, lorsque le rapport $SM_t / SM_{\text{éq}}$ reste inférieur à 0,60[107].

IV.7. Étude de l'effet mémoire de forme

Test de traction :

Afin d'évaluer les propriétés de mémoire de forme des copolymères un cycle thermomécanique précis a été appliqué à chaque échantillon. Le protocole consiste d'abord à chauffer l'échantillon, de longueur initiale L_0 , jusqu'à 100°C , une température nettement supérieure à sa température de transition vitreuse (T_g). Les valeurs de T_g ont été préalablement déterminées par DMA: pour le Cop-1, elle est de 83.50°C , et pour le Cop-2, elle est de 61.60°C . À cette température, la mobilité moléculaire accrue des chaînes polymères permet une déformation aisée. Sous l'application d'une contrainte mécanique maintenue pendant dix minutes, les segments mobiles se réorientent et l'échantillon est étiré jusqu'à atteindre deux fois sa longueur initiale ($2L_0$).

Chapitre II : Matériels et Méthodes de Caractérisation

L'échantillon est ensuite refroidi à 6°C, température inférieure à la T_g, pendant dix minutes. Ce refroidissement fige la microstructure induite par l'étirage, piégeant ainsi la forme temporaire. La nouvelle longueur L₁ est mesurée à ce stade. Enfin, l'échantillon est réchauffé sans application de force extérieure pendant 10 min. Durant cette étape, les chaînes polymères retrouvent leur conformation d'origine, ce qui se traduit par une récupération de la forme initiale, la longueur finale étant notée L₂. La durée de récupération de 10 min est dictée par la structure spécifique des copolymères étudiés

La quantification du comportement de mémoire de forme repose sur deux paramètres. Le pourcentage de fixation de la forme, noté P_f, évalue la capacité du matériau à conserver la forme déformée après refroidissement, il est calculé par l'équation :

$$\text{Pourcentage de fixation (P}_f\text{) \%} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.16})$$

Le pourcentage de récupération de la forme, noté P_r, mesure l'efficacité du retour à la forme originale lors du réchauffement, il est donné par :

$$\text{Pourcentage de récupération (P}_r\text{) \%} = \frac{2L_0 - L_2}{L_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II.17})$$

Ces deux grandeurs ont été déterminées pour chaque copolymère, et les essais ont été répétés trois fois afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Le dispositif expérimental utilisé pour ce test est présenté sur la figure II.10.

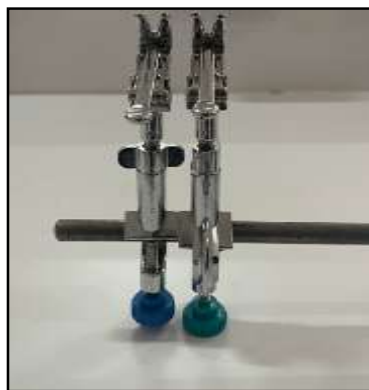


Figure II. 10: Le dispositif utilisé pour l'essai de mémoire de forme.

Chapitre III:
Résultats et discussion

Introduction :

Les différentes compositions élaborés ont été caractérisés par les différentes techniques d'analyses cité brièvement dans le chapitre précédent, pour déterminé les propriétés de chaque système.

I. Confirmation Structurale et Chimique

Avant d'étudier les propriétés des matériaux, il est nécessaire de confirmer la bonne élaboration des homopolymères et des copolymères. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

I.1. Caractérisation par l'analyse spectroscopique FTIR :

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour caractériser les monomères acryliques les homopolymères ainsi que les copolymères. Les spectres enregistrés avant et après photopolymérisation sont rassemblés sur les deux figures III.1 et III.2. Cette analyse a permis d'identifier les bandes caractéristiques des groupements acrylates et de suivre la disparition des doubles liaisons C=C après irradiation UV afin d'évaluer le taux de conversion.

I.1.1. Caractérisation des monomères et copolymères :

I.1.2. Caractérisation des homopolymères et copolymères :

I.1.3. Suivi de la conversion :

II. Comportement Thermique et Stabilité

Pour l'étude des propriétés thermiques des systèmes étudiés, il est nécessaire de déterminer leur température de dégradation (T_d). À cet effet, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont utilisées afin de déterminer cette température ainsi que les différentes transitions thermiques.

II.1. Caractérisation thermique par ATG :

Après l'analyse par spectroscopie FTIR, la stabilité thermique des homopolymères et copolymères a été évaluée par ATG. La stabilité thermique est un facteur crucial influençant les propriétés des réseaux homopolymères et copolymères[108].

II.2. Caractérisation thermique par DSC :

Après la détermination de la température de décomposition des systèmes par ATG, les propriétés thermiques des homopolymères et copolymères ont été déterminées par DSC. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur les figures III.6 (a), (b), (c).et (d).

III. Détermination des propriétés mécaniques et rhéologiques

L'étude des propriétés mécaniques et rhéologiques des systèmes étudiés a été réalisée par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) et par rhéomètre. Ces techniques permettent de caractériser le comportement viscoélastique des matériaux et d'évaluer leur réponse aux sollicitations mécaniques.

III.1 Caractérisation par analyse mécanique dynamique (DMA) :

III.1.1. Effet de la composition :

III.2. Caractérisation par analyse Rhéologique :

III.2.1. Balayage en déformation :

III.2.2. Balayage en temps :

III.2.3. Balayage en fréquence :

III.2.4. Fluage et récupération

IV. Etude de comportement de gonflement:

Après la caractérisation des homopolymères et des copolymères, le comportement de gonflement des réseaux polymères a été étudié par gravimétrie. Ce phénomène est influencé à la fois par la structure du réseau polymère ainsi par les interactions polymère-solvant. Par ailleurs, la cinétique et le comportement de gonflement des réseaux polymères et copolymères dépendent de plusieurs paramètres, notamment la nature, la composition et la structure des monomères constituant le réseau.

Dans notre étude, nous avons étudié le comportement de gonflement des trois systèmes : le Cop-100, le Cop-4 et le Cop-0, dans différents solvants avec différentes polarité.

IV.1. L'effet du solvant :

V.2. l'Effet de la composition :

IV.3. Thermodynamique du gonflement :

- ❖ Le paramètre de solubilité :

❖ Paramètre d'interaction :

IV.4. Analyse théorique des résultats expérimentaux du gonflement :

- ❖ La diffusion de Fick :

V. Application de mémoire de forme :

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a permis d'élaborer avec succès de nouveaux polymères à mémoire de forme par photopolymérisation. Pour ce faire, deux monomères acryliques aux caractéristiques complémentaires ont été sélectionnés. L'étude démontre que la variation des proportions de ces deux monomères influence directement les propriétés finales des matériaux.

Les analyses thermiques et mécaniques ont confirmé la bonne miscibilité des copolymères et un comportement viscoélastique dont les caractéristiques (relaxation, amortissement) sont modulables par la composition. L'étude de gonflement a révélé une sélectivité intéressante vis-à-vis des solvants, avec un effet synergique pour certaines compositions. Enfin, les essais de mémoire de forme ont démontré des performances remarquables, étroitement liées à l'équilibre entre les deux monomères. Ce travail démontre qu'il est possible d'ajuster finement le compromis entre la capacité de fixation et l'efficacité de récupération en fonction des exigences spécifiques de chaque application.

Les objectifs sont atteints : les copolymères développés présentent des propriétés améliorées par rapport aux homopolymères. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses dans des domaines variés.

Références

- [1] M. Wei, Y. Gao, X. Li, and M. J. Serpe, "Stimuli-responsive polymers and their applications," *Polymer Chemistry*, vol. 8, pp. 127-143, 2017.
- [2] E. M. Ahmed, "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review," *Journal of advanced research*, vol. 6, pp. 105-121, 2015.
- [3] A. K. Rylski, T. Maraliga, Y. Wu, E. A. Recker, A. J. Arrowood, G. E. Sanoja, *et al.*, "Digital light processing 3D printing of soft semicrystalline acrylates with localized shape memory and stiffness control," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 15, pp. 34097-34107, 2023.
- [4] Á. Serrano-Aroca and S. Deb, *Acrylate polymers for advanced applications: BoD—Books on Demand*, 2020.
- [5] N. Ballard and J. M. Asua, "Radical polymerization of acrylic monomers: An overview," *Progress in Polymer Science*, vol. 79, pp. 40-60, 2018.
- [6] L. Avérous, H. Cramail, and S. Caillol, "Polymères biosourcés Principaux enjeux et perspectives," *L'Actualité Chimique*, 2017.
- [7] A.-M. Nuytens, "Production, transformation et utilisation des matériaux biosourcés pour la construction: quelles actions de la Région Ile-de-France?," *Avis du Conseil Économique Social et Environnemental. CESER, Paris*, 2017.
- [8] S. K. Repinc, B. Stres, M. Karlovits, I. Karlovits, P. Jerič, O. Panák, *et al.*, "Understanding bio-based polymers: A study of origins, properties, biodegradation and their impact on health and the environment," *FEBS Open bio*, vol. 16, pp. 635-652, 2026.
- [9] S. Jha, B. Akula, H. Enyioma, M. Novak, V. Amin, and H. Liang, "Biodegradable biobased polymers: a review of the state of the art, challenges, and future directions," *Polymers*, vol. 16, p. 2262, 2024.
- [10] A. Kumar, V. K. Thakur, H. Y. Nezhad, and K.-S. Lee, "Prospects of sustainable polymers," *Scientific Reports*, vol. 14, p. 9430, 2024.
- [11] R. P. Babu, K. O'connor, and R. Seeram, "Current progress on bio-based polymers and their future trends," *Progress in biomaterials*, vol. 2, p. 8, 2013.
- [12] E. Hwang, Y.-H. Yang, J. Choi, S.-H. Park, K. Park, and J. Lee, "Biodegradable plastics as sustainable alternatives: advances, basics, challenges, and directions for the future," *Materials*, vol. 18, p. 4247, 2025.
- [13] A. Moufaddel, B. E. Kartah, H. E. Monfalouti, and K. Bougrin, "Bio revolution of green polymers: advancing the circular bioeconomy via bio-sourced biopolymers, from extraction to diverse applications and sustainability assessment," *Phytochemistry Reviews*, pp. 1-56, 2025.
- [14] L. Avérous, "Formulation and development of biodegradable and bio-based multiphase materials: plasticized starch-based materials," *Environmental impact of polymers*, pp. 155-199, 2014.
- [15] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Progress in polymer science*, vol. 37, pp. 1552-1596, 2012.
- [16] W. Xie, T. Li, A. Tiraferri, E. Drioli, A. Figoli, J. C. Crittenden, *et al.*, "Toward the next generation of sustainable membranes from green chemistry principles," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, pp. 50-75, 2020.
- [17] C. Wellenreuther and A. Wolf, "Innovative feedstocks in biodegradable bio-based plastics: a literature review," 2020.
- [18] S. P. Kulkarni and A. A. Kulkarni, "Continuous flow ozonolysis of cardanol for greener synthesis of bio-based monomers," *Journal of Flow Chemistry*, vol. 14, pp. 417-426, 2024.
- [19] V. Kumar, P. Kumar, S. K. Maity, D. Agrawal, V. Narisetty, S. Jacob, *et al.*, "Recent advances in bio-based production of top platform chemical, succinic acid: an alternative to conventional chemistry," *Biotechnology for Biofuels and Bioproducts*, vol. 17, p. 72, 2024.
- [20] A. Olszewska-Widdrat, C. Xiros, A. Wallenius, R. Schneider, L. P. Rios da Costa Pereira, and J. Venus, "Bioprocess optimization for lactic and succinic acid production from a pulp and paper industry side stream," *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, vol. 11, p. 1176043, 2023.

- [21] Z. Fang, Y.-J. Zhu, D. Wang, Z. Wang, C. Lian, K.-L. Huang, *et al.*, "Structure-activity relationship in the solvent-free ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone over ligand-directed zinc (II) coordination polymers," *Molecular Catalysis*, vol. 569, p. 114507, 2024.
- [22] K. Matyjaszewski and W. Braunecker, "Radical polymerization," *Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications*, pp. 103-166, 2009.
- [23] S. Woods, "Temperature-responsive biobased block copolymers by RAFT polymerisation," Loughborough University, 2024.
- [24] M. K. Yazdi, P. Zarrintaj, M. R. Saeb, M. Mozafari, and S. A. Bencherif, "Progress in ATRP-derived materials for biomedical applications," *Progress in Materials Science*, vol. 143, p. 101248, 2024.
- [25] T. A. Swetha, A. Bora, K. Mohanrasu, P. Balaji, R. Raja, K. Ponnuchamy, *et al.*, "A comprehensive review on polylactic acid (PLA)—Synthesis, processing and application in food packaging," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 234, p. 123715, 2023.
- [26] A. P. D'Almeida and T. L. de Albuquerque, "Innovations in food packaging: from bio-based materials to smart packaging systems," *Processes*, vol. 12, p. 2085, 2024.
- [27] M. Burelo, J. D. Hernández-Varela, D. I. Medina, and C. D. Trevino-Quintanilla, "Recent developments in bio-based polyethylene: Degradation studies, waste management and recycling," *Heliyon*, vol. 9, 2023.
- [28] L. Pan, Y. Zhang, J. Li, Q. Qi, S. Wang, K. Kubota, *et al.*, "Recent advances and challenges in low-cost biosynthesis of polyhydroxyalkanoates: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, p. 148379, 2025.
- [29] B. M. Campos, J.-B. Jouenne, S. Begrem, P. Jouannot-Chesney, R. Mosrati, and J. Bréard, "Bio-Based and Biodegradable Polymers for Composites: Sustainability, Challenges, and Future Perspectives," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 119306, 2025.
- [30] C. Farkas, D. Xiao, K. Knez, Y. Qi, U. Gohs, K. Harre, *et al.*, "Sustainable, flame-retarded and biodegradable printed circuit boards based on Polylactic Acid (PLA) with wool-fibre reinforcement: review of processing and manufacturing technologies," *Results in Engineering*, p. 108034, 2025.
- [31] X. Chen, Z. Zheng, N. Liu, Q. Wu, J. Huang, T. Li, *et al.*, "A Formaldehyde-Free Lignin-Based Adhesive with High Bonding Strength, Mild Curing Conditions, and Reusability," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 14, pp. 4989-4999, 2026.
- [32] M.-H. Zhou, J. G. Sánchez, Z.-Q. Zhao, W. Ye, S. G. Prolongo, and D.-Y. Wang, "High-Performance Bio-Based Epoxy Vitrimers with Tunable Thermal, Mechanical Properties and Recyclability," *Polymer*, p. 128961, 2025.
- [33] A. Gorczyca, S. W. Przemieniecki, S. Bednarz, M. Niemiec, J. Szerement, M. Kula-Maximenko, *et al.*, "Closing the loop: Agricultural applications of hydrolyzed polyhydroxyalkanoates production waste," *Waste Management*, vol. 205, p. 115006, 2025.
- [34] T. M. Daget and D. F. Tassew, "A shift from synthetic to bio-based polymer for functionalization of textile materials: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 306, p. 141637, 2025.
- [35] B. Xia, H. Chen, J. Wang, Y. Liu, Q. Wu, and X. Pan, "Enzymatic polymerization: Recent advances toward sustainable polymer synthesis," *Biotechnology Advances*, vol. 81, p. 108566, 2025.
- [36] P. Ataeian, B. M. Trinh, and T. H. Mekonnen, "Effect of pro-oxidants on the aerobic biodegradation, disintegration, and physio-mechanical properties of compostable polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 141, p. e54970, 2024.
- [37] A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, M. A. Abdelkareem, and A. G. Olabi, "Fuel cell technologies, applications, and state of the art. A reference guide," *Encyclopedia of smart materials*, pp. 315-333, 2021.
- [38] S. Bahl, H. Nagar, I. Singh, and S. Sehgal, "Smart materials types, properties and applications: A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 28, pp. 1302-1306, 2020.
- [39] Y. Hao, S. Zhang, B. Fang, F. Sun, H. Liu, and H. Li, "A review of smart materials for the boost of soft actuators, soft sensors, and robotics applications," *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, vol. 35, p. 37, 2022.

- [40] A. A. Basheer, "Advances in the smart materials applications in the aerospace industries," *Aircraft Engineering and Aerospace Technology*, vol. 92, pp. 1027-1035, 2020.
- [41] A.-E. Segneanu, L. E. Bejenaru, C. Bejenaru, A. Blendea, G. D. Mogoşanu, A. Biţă, *et al.*, "Advancements in hydrogels: a comprehensive review of natural and synthetic innovations for biomedical applications," *Polymers*, vol. 17, p. 2026, 2025.
- [42] M. Rizwan, R. Yahya, A. Hassan, M. Yar, A. D. Azzahari, V. Selvanathan, *et al.*, "pH sensitive hydrogels in drug delivery: Brief history, properties, swelling, and release mechanism, material selection and applications," *Polymers*, vol. 9, p. 137, 2017.
- [43] K. Gao and K. Xu, "Advancements and prospects of pH-responsive hydrogels in biomedicine," *Gels*, vol. 11, p. 293, 2025.
- [44] M. Behl and A. Lendlein, "Shape-memory polymers," *Materials today*, vol. 10, pp. 20-28, 2007.
- [45] T. Dayyoub, A. V. Maksimkin, O. V. Filippova, V. V. Tcherdyntsev, and D. V. Telyshev, "Shape memory polymers as smart materials: a review," *Polymers*, vol. 14, p. 3511, 2022.
- [46] A. Hameed and K. A. Khan, "Two-Way Shape Memory Polymer Composite Gripper for Adaptive Robotic Applications," *Advanced Materials Technologies*, p. e00614, 2025.
- [47] A. Lendlein and S. Kelch, "Shape-memory polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 41, pp. 2034-2057, 2002.
- [48] K. Mirasadi, M. A. Yousefi, L. Jin, D. Rahmatabadi, M. Baniassadi, W. H. Liao, *et al.*, "4D printing of magnetically responsive shape memory polymers: toward sustainable solutions in soft robotics, wearables, and biomedical devices," *Advanced Science*, vol. 13, p. e13091, 2026.
- [49] A. Gangele and A. Mishra, "A review on smart materials, types and modelling: Need of the modern era," *Materials Today: Proceedings*, vol. 47, pp. 6469-6474, 2021.
- [50] D. Davarnia, S. Cheng, and N. Van Engelen, "Mechanical behavior of NiTi shape memory alloy under cyclic loading: A state-of-the-art review," *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, vol. 19, pp. 1041-1060, 2025.
- [51] Z. Jin, X. Wei, X. He, Z. Wang, Z. Zhao, H. He, *et al.*, "Research progress and emerging directions in stimulus electro-responsive polymer materials," *Materials*, vol. 17, p. 4204, 2024.
- [52] E. Skrzetuska and P. Rzeźniczak, "Circularity of smart products and textiles containing flexible electronics: challenges, opportunities, and future directions," *Sensors*, vol. 25, p. 1787, 2025.
- [53] G. Cheng, C. Sui, W. Hao, Z. Zang, Y. Zhao, Y. Zhou, *et al.*, "Multi-Responsive COF-Enhanced Smart Actuator," *Advanced Functional Materials*, vol. 35, p. 2420729, 2025.
- [54] J. Delaey, P. Dubrue, and S. Van Vlierberghe, "Shape-memory polymers for biomedical applications," *Advanced Functional Materials*, vol. 30, p. 1909047, 2020.
- [55] L. Sun, T. X. Wang, H. M. Chen, A. V. Salvekar, B. S. Naveen, Q. Xu, *et al.*, "A brief review of the shape memory phenomena in polymers and their typical sensor applications," *Polymers*, vol. 11, p. 1049, 2019.
- [56] S. C. Odimgbe, O. A. Osanaiye, O. A. Usman, M. Bello-idris, T. O. Oladunjoye, J. I. Zigwai, *et al.*, "Exploring the Role of Smart Material Systems in Advancing Vehicular Applications," *Nile Journal of Engineering and Applied Science*, vol. 3, pp. 0-0, 2025.
- [57] Y. Liu, H. Du, L. Liu, and J. Leng, "Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review," *Smart materials and structures*, vol. 23, p. 023001, 2014.
- [58] Y. Liu, L. Wang, Y. Liu, F. Zhang, and J. Leng, "Recent progress in shape memory polymer composites: Driving modes, forming technologies, and applications," *Composites Communications*, vol. 51, p. 102062, 2024.
- [59] Z. Wang, Y. Chen, Y. Ma, and J. Wang, "Bioinspired stimuli-responsive materials for soft actuators," *Biomimetics*, vol. 9, p. 128, 2024.
- [60] A. Sarker, T. Ul Islam, and M. R. Islam, "A review on recent trends of bioinspired soft robotics: actuators, control methods, materials selection, sensors, challenges, and future prospects," *Advanced Intelligent Systems*, vol. 7, p. 2400414, 2025.
- [61] J. Tabor, K. Chatterjee, and T. K. Ghosh, "Smart textile-based personal thermal comfort systems: current status and potential solutions," *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, p. 1901155, 2020.

- [62] C. Liu, H. Qin, and P. T. Mather, "Review of progress in shape-memory polymers," *Journal of materials chemistry*, vol. 17, pp. 1543-1558, 2007.
- [63] T. Xie, "Recent advances in polymer shape memory," *Polymer*, vol. 52, pp. 4985-5000, 2011.
- [64] D. Ratna and J. Karger-Kocsis, "Recent advances in shape memory polymers and composites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 43, pp. 254-269, 2008.
- [65] M. Behl, M. Y. Razzaq, and A. Lendlein, "Multifunctional shape-memory polymers," *Advanced materials*, vol. 22, pp. 3388-3410, 2010.
- [66] T. Defize, R. Riva, J. M. Raquez, P. Dubois, C. Jérôme, and M. Alexandre, "Thermoreversibly crosslinked Poly (ϵ -caprolactone) as recyclable shape-memory polymer network," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 32, pp. 1264-1269, 2011.
- [67] W. Wagermaier, K. Kratz, M. Heuchel, and A. Lendlein, "Characterization methods for shape-memory polymers," *Shape-memory polymers*, pp. 97-145, 2009.
- [68] J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, and J. Lu, "Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications," *Progress in polymer science*, vol. 37, pp. 1720-1763, 2012.
- [69] K. Kratz, W. Wagermaier, M. Heuchel, and A. Lendlein, "Thermomechanical characterizations of shape-memory polymers (dual/triple-shape) and modeling approaches," in *Shape-memory polymers and multifunctional composites*, ed: CRC Press, 2010, pp. 101-118.
- [70] M. J. Haskew and J. G. Hardy, "A mini-review of shape-memory polymer-based materials: stimuli-responsive shape-memory polymers," *Johnson Matthey Technology Review*, vol. 64, pp. 425-442, 2020.
- [71] J. Karger-Kocsis, "Biodegradable polyester-based shape memory polymers: Concepts of (supra) molecular architecturing," *Express Polymer Letters*, vol. 8, pp. 397-412, 2014.
- [72] Y. Y. Yu, H. P. Xiang, L. F. Fan, and M. Q. Zhang, "Shape memory elastomers: A review of molecular structures, stimulus mechanisms, and emerging applications," *Polymer Science & Technology*, vol. 1, pp. 271-298, 2025.
- [73] Q. Zhao, H. J. Qi, and T. Xie, "Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding," *Progress in Polymer Science*, vol. 49, pp. 79-120, 2015.
- [74] M. I. Khan, M. Zagho, and R. Shakoar, "A brief overview of shape memory effect in thermoplastic polymers," *Smart Polymer Nanocomposites; Springer: Berlin, Germany*, pp. 281-301, 2017.
- [75] K. Czifrák, J. Karger-Kocsis, L. Daróczy, M. Zsuga, and S. Kéki, "Poly (ϵ -caprolactone) and Pluronic Diol-Containing Segmented Polyurethanes for Shape Memory Performance," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 215, pp. 1896-1907, 2014.
- [76] S. K. Chandaka, A. Das, and P. Laskar, "Emergence of shape memory polymers as a new material for diverse applications," *RSC advances*, vol. 15, pp. 31210-31229, 2025.
- [77] J. Liu, Z. Qin, Z. Li, Q. Li, and Z. Tong, "Dual-responsive and fully-recoverable shape-memory polyurethane composite with pH-driven structural modulation and automatic shape transition," *Chemical Engineering Journal*, p. 170050, 2025.
- [78] F. Ji, "Study on the shape memory mechanism of SMPUs and development of high-performance SMPUs," 2010.
- [79] P. Singhal, J. N. Rodriguez, W. Small, S. Eagleston, J. Van de Water, D. J. Maitland, *et al.*, "Ultra low density and highly crosslinked biocompatible shape memory polyurethane foams," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 50, pp. 724-737, 2012.
- [80] C. M. Yakacki, R. Shandas, D. Safranski, A. M. Ortega, K. Sassaman, and K. Gall, "Strong, tailored, biocompatible shape-memory polymer networks," *Advanced functional materials*, vol. 18, pp. 2428-2435, 2008.
- [81] M. Uyan and M. S. Celiktas, "Novel constitutive models, challenges and opportunities of shape memory polymer composites," *Emerging Materials Research*, vol. 13, pp. 192-211, 2024.
- [82] C. Schmidt, K. Neuking, and G. Eggeler, "Functional fatigue of shape memory polymers," *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, pp. 922-927, 2008.

- [83] S. Bedjaoui, L. Bedjaoui, M. E. A. Benbekeda, F. Dubois, D. Merah, P. Supiot, *et al.*, "Unusual swelling of acrylate based crosslinked polymer networks in linear primary alcohols: Experimental and modeling aspects," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 320, p. 114459, 2020.
- [84] D. Merah, L. Bedjaoui, N. Zeggai, Z. Boubarka, J. Sarazin, D. Boutalbi, *et al.*, "Enhanced thermal stability of biobased crosslinked poly (isobornylacrylate-co-2-ethylhexylacrylate) copolymers," *Journal of Polymer Research*, vol. 29, p. 279, 2022.
- [85] K. E. Boudraa, T. Bouchaour, C. Beyens, and U. Maschke, "Novel interpenetrating polymer network composed of poly (butyl acrylates) and poly (ethyl-hexyl acrylate)," *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, vol. 25, pp. 18-33, 2020.
- [86] L.-J. Yin, B. Du, H.-Y. Hu, W.-Z. Dong, Y. Zhao, Z. Zhang, *et al.*, "A high-response-frequency bimodal network polyacrylate elastomer with ultrahigh power density under low electric field," *Nature Communications*, vol. 15, p. 9819, 2024.
- [87] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*: CRC press, 2007.
- [88] J. Liu, X. Zheng, and K. Tang, "Study on the gravimetric measurement of the swelling behaviors of polymer films," *Rev. Adv. Mater. Sci*, vol. 33, pp. 452-458, 2013.
- [89] A. Jastram, T. Lindner, C. Luebbert, G. Sadowski, and U. Kragl, "Swelling and diffusion in polymerized ionic liquids-based hydrogels," *Polymers*, vol. 13, p. 1834, 2021.
- [90] L. Iliasov, A. Shibaev, I. Panova, P. Kushchev, O. Philippova, and A. Yaroslavov, "Weakly cross-linked anionic copolymers: Kinetics of swelling and water-retaining properties of hydrogels," *Polymers*, vol. 15, p. 3244, 2023.
- [91] O. S. Nastasescu, M. Popa, G. Lisa, and L. Verestiuc, "Films à base de chitosane et collagène: influence de la masse moléculaire du chitosane sur la compatibilité du biopolymère," *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 54, pp. 549-555, 2009.
- [92] J. F. Jansen, A. A. Dias, M. Dorsch, and B. Coussens, "Fast monomers: factors affecting the inherent reactivity of acrylate monomers in photoinitiated acrylate polymerization," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 3861-3873, 2003.
- [93] N. Zeggai, "Etude thermophysique des copolymères réticulés à base de l'isobornylacrylate: Approche expérimentale et modélisation," Université de Lille (2018-2021), 2018.
- [94] C. Ley, X. Allonas, J. Christmann, A. Ibrahim, and C. Carré, "Les systèmes photoamorceurs de polymérisation radicalaire: de la photochimie moléculaire à l'holographie," in *14ème Colloque international francophone sur les Méthodes et Techniques Optiques pour l'Industrie/16ème congrès français du club FLUVISU/SFO (CMOI-FLUVISU 2015)*, 2015, pp. 124-129.
- [95] W. Jakubowski, A. Juhari, A. Best, K. Koynov, T. Pakula, and K. Matyjaszewski, "Comparison of thermomechanical properties of statistical, gradient and block copolymers of isobornyl acrylate and n-butyl acrylate with various acrylate homopolymers," *Polymer*, vol. 49, pp. 1567-1578, 2008.
- [96] O. Zovi, "Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV)," INSA de Rouen, 2009.
- [97] Y. Irmouli, "Etude de systèmes de finitions pour bois: application de nouvelles formulations, vieillissement et amélioration des performances," Université Henri Poincaré-Nancy 1, 2007.
- [98] J. Xu, Y. Jiang, T. Zhang, Y. Dai, D. Yang, F. Qiu, *et al.*, "Synthesis of UV-curing waterborne polyurethane-acrylate coating and its photopolymerization kinetics using FT-IR and photo-DSC methods," *Progress in Organic Coatings*, vol. 122, pp. 10-18, 2018.
- [99] J. Montfort, G. Marin, and P. Monge, "Effects of constraint release on the dynamics of entangled linear polymer melts," *Macromolecules*, vol. 17, pp. 1551-1560, 1984.
- [100] Y. Wan, Y. Wang, K. Yao, and G. Cheng, "Carbon fiber-reinforced gelatin composites. II. Swelling behavior," *Journal of applied polymer science*, vol. 75, pp. 994-998, 2000.
- [101] H. Omidian, S. Hashemi, P. Sammes, and I. Meldrum, "A model for the swelling of superabsorbent polymers," *Polymer*, vol. 39, pp. 6697-6704, 1998.

- [102] A. Neppel, D. Eaton, D. Hunkeler, and A. Hamielec, "Effect of crosslinking on the ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of superabsorbent poly (sodium acrylates)," *Polymer*, vol. 29, pp. 1338-1342, 1988.
- [103] E. J. Kappert, M. J. Raaijmakers, K. Tempelman, F. P. Cuperus, W. Ogieglo, and N. E. Benes, "Swelling of 9 polymers commonly employed for solvent-resistant nanofiltration membranes: A comprehensive dataset," *Journal of membrane science*, vol. 569, pp. 177-199, 2019.
- [104] T. Bartil, M. Bounekhel, C. Cedric, and R. Jérôme, "Swelling behavior and release properties of pH-sensitive hydrogels based on methacrylic derivatives," *Acta pharmaceutica*, vol. 57, pp. 301-314, 2007.
- [105] A. Thakur, R. Wanchoo, and P. Singh, "Structural parameters and swelling behavior of pH sensitive poly (acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels," *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, vol. 25, pp. 181-194, 2011.
- [106] S. Hamri, T. Bouchaour, and U. Maschke, "Erythrosine/triethanolamine system to elaborate crosslinked poly (2-hydroxyethylmethacrylate): UV-photopolymerization and swelling studies," in *Macromolecular Symposia*, 2014, pp. 75-81.
- [107] N. A. Peppas and A. R. Khare, "Preparation, structure and diffusional behavior of hydrogels in controlled release," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 11, pp. 1-35, 1993.
- [108] X. Xu, L. Chen, J. Guo, X. Cao, and S. Wang, "Synthesis and characteristics of tung oil-based acrylated-alkyd resin modified by isobornyl acrylate," *RSC advances*, vol. 7, pp. 30439-30445, 2017.

ANNEXES

Résumé

Des polymères à mémoire de forme ont été élaborés par photopolymérisation à partir de deux monomères acryliques aux propriétés complémentaires. L'étude a montré que la composition permet d'ajuster les propriétés thermiques, mécaniques et de gonflement des matériaux. Les essais de mémoire de forme ont révélé d'excellentes performances, avec un compromis ajustable entre fixation et récupération. Ces résultats ouvrent des perspectives prometteuses dans les domaines variés.

Abstract

Shape memory polymers were synthesized by photopolymerization from two complementary acrylate monomers. The study showed that the composition allows for tuning the thermal, mechanical, and swelling properties of the materials. Shape memory tests revealed excellent performance, with an adjustable trade-off between fixation and recovery. These results open up promising perspectives in the fields.

ملخص

تم تحضير بوليمرات ذات ذاكرة شكلية بواسطة البلمرة الضوئية من مونومرين أكريليين متكاملين في الخصائص. أظهرت الدراسة أن التركيب الكيميائي يسمح بضبط الخصائص الحرارية والميكانيكية وانتفاخ المواد. كشفت اختبارات الذاكرة الشكلية عن أداء ممتاز، مع إمكانية تعديل التوازن بين التثبيت والاستعادة. تفتح هذه النتائج آفاقاً واعدة في مجالات