

Université de Montréal

Préparation d'un polymère à double mémoire de formes induites thermiquement par la lumière et  
le champ magnétique

*Par*

Frédéric Langlois

Département de Chimie, Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M.Sc.)

en chimie

Août 2022

© Langlois, 2022

Université de Montréal

Unité académique : Chimie, Faculté des arts et sciences

---

*Ce mémoire intitulé*

**Préparation d'un polymère à double mémoire de formes induites thermiquement par la lumière et le champ magnétique**

*Présenté par*

**Frédéric Langlois**

*A été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes*

**Audrey Laventure**

Présidente-rapporteuse

**Julian X. Zhu**

Directeur de recherche

**William Skene**

Codirecteur

**Christian Pellerin**

Membre du jury

## Résumé

Le but du projet est de synthétiser un film de polymères à double mémoire de formes avec une sensibilité à la lumière ainsi qu'à un champ magnétique. Afin de rendre le polymère sensible à ces stimuli, des nanoparticules d'oxyde de fer (II,III) furent enrobées d'une couche de polydopamine. Par après, du polycaprolactone et du poly(caprolactone-*co*-pentadecalactone) furent synthétisés par polymérisation enzymatique à ouverture de cycle. Les polymères furent méthacrylés en fin de chaînes, remplaçant le groupe alcool par une double liaison qui est par la suite utilisée pour une réticulation. Les films de polymères étaient obtenus en combinant les nanoparticules et les polymères *via* une réaction click de type « thiol-ène ». Des films avec une teneur de nanoparticules de 0 à 1 pour cent en poids furent ainsi synthétisés. L'alternance entre deux formes était possible grâce à deux phénomènes physiques : l'élongation induite par cristallisation et la contraction induite par la fusion. Ces phénomènes sont causés par la fusion et la cristallisation du polycaprolactone, tandis que le poly(caprolactone-*co*-pentadecalactone) restait maintenu dans un état solide cristallin sur la gamme de températures étudiée. Les films de polymères changeaient de forme en étant chauffés par exposition à la lumière. Les films avec nanoparticules se contractaient quand ils étaient exposés à la lumière et retournaient à leur forme originale quand la lumière était éteinte. Le chauffage par induction avec un champ magnétique alternatif fut aussi un succès. Les films avec nanoparticules se contractaient à l'intérieur d'une bobine de cuivre avec un champ magnétique présent lorsqu'un courant électrique circulait dans la bobine. Les films retournaient à leur forme d'origine lorsque le champ magnétique était coupé. Il fut observé que plus la teneur en nanoparticules au sein du film de polymères était élevée, le plus court le temps de réponse était avant qu'un mouvement de contraction ne soit observé. Aucun changement de volume ne fut observé en chauffant des échantillons de films de polymères de 20 à 60 °C, confirmant, dans les conditions actuelles d'évaluation, que la contraction induite par la fusion et que l'élongation induite par cristallisation se produisent sans causer un changement de volume du film.

**Mots-clés** : Polymère à mémoire de formes, polymérisation enzymatique, particules magnétiques, induction électromagnétique, effet photothermique.

## Abstract

The project goal is to synthesize a two-way shape memory polymer that is both magnetically and light responsive. To make the polymer responsive to these stimuli, iron oxide (II, III) nanoparticles with a polydopamine coating were first synthesized. Afterwards, polycaprolactone and poly(caprolactone-*co*-pentadecalactone) were synthesized by enzymatic ring-opening polymerization. The polymer was then methacrylated at the terminal positions, replacing the alcohol with a double bond which was then used for crosslinking. Polymer films were prepared by combining the nanoparticles and the polymer by a “thiol-ene” click reaction. Films containing from 0 to 1 weight percent of nanoparticles were synthesized. Switching between the two shapes was possible by two physical phenomena: crystallization induced elongation and melting induced contraction. These are caused by the fusion and crystallization of the polycaprolactone network, while the poly(caprolactone-*co*-pentadecalactone) is consistently maintained in its crystalline solid state in a specific temperature range. The polymer films changed shapes due to heating when exposed to light. Films with nanoparticles contracted when exposed to light and they returned to their original form when the light was turned off. Induction heating with an alternating magnetic field was also successful. The polymer film with magnetic nanoparticles contracted inside a copper coil when the magnetic field was generated by applying electric current to the coil. The film returned to its original shape when the magnetic field was turned off. It was found that the higher the content of nanoparticles in the polymer filler, the shorter the response time was before a contraction movement was observed. No change in the polymer volume during heating of a film sample from 20 to 60 °C was observed, confirming that melting induced contraction and crystallization induced elongation occurred without change in volume under conditions examined.

**Keywords:** Shape memory polymer, enzymatic polymerization, magnetic nanoparticles, electromagnetic induction, photothermal effect.

# Table des matières

Résumé .....	III
Abstract.....	IV
Table des matières.....	V
Liste des tableaux .....	VIII
Liste des figures .....	IX
Liste des sigles et abréviations.....	XIII
Remerciements.....	XVII
1. Introduction.....	1
1.1 Polymères à mémoire de formes .....	1
1.2 Synthèses des polymères et préparation des films de polymères.....	6
1.3 Polymères à double mémoire de formes .....	8
1.3.1 Mécanisme sans contrainte.....	9
1.3.2 Mécanisme avec contrainte .....	11
1.4 Chauffage indirect.....	13
1.4.1 Conversion photothermique .....	13
1.4.2 Chauffage par induction .....	14
1.5 Genèses et objectifs du projet.....	18
2. Méthodes d'analyse .....	21
2.1 Résonance magnétique nucléaire.....	21
2.2 Calorimétrie différentielle à balayage.....	22
2.3 Analyse thermogravimétrique .....	25
2.4 Analyse mécanique dynamique.....	27
3. Partie expérimentale .....	33

3.1 Produits et réactifs utilisés.....	33
3.2 Synthèse des polymères .....	34
3.2.1 Polymérisation enzymatique à ouverture de cycle.....	34
3.2.2 Protocole de synthèse du polycaprolactone.....	34
3.2.2 Protocole de synthèse du poly(caprolactone- <i>co</i> -pentadécalactone).....	35
3.3 Méthacrylation des polymères.....	36
3.3.1 Protocole de méthacrylation des polymères .....	36
3.4 Enrobage des nanoparticules d'oxydes par la polydopamine .....	37
3.5 Préparation des films de polymères .....	38
3.5.1 Réticulation des polymères.....	38
3.5.2 Protocole de préparation de films de polymères sans Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	40
3.5.3 Protocole de préparation des films de polymères avec Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	40
3.6 Mesure de la variation de volume lors du MIC.....	40
3.7 Caractérisation.....	42
3.7.1 Spectroscopie RMN .....	42
3.7.2 Spectroscopie infrarouge .....	42
3.7.3 DSC .....	43
3.7.4 TGA.....	43
3.7.5 Microscopie .....	43
3.7.6 DMA.....	43
3.7.7 Chauffage par effet photothermique .....	44
3.7.8 Chauffage par induction .....	44
4. Résultats .....	46
4.1 Enrobage des nanoparticules d'oxydes de fer .....	46
4.2 Préparation des films de polymères .....	49

4.2.1 Synthèses des polymères .....	49
4.2.2 Préparation des films et analyse de leurs propriétés mécaniques .....	54
4.3 Chauffage indirect.....	68
4.3.1 Chauffage par effet photothermique .....	68
4.3.2 Chauffage par induction .....	72
4.4 Mesure de la variation de volume lors du MIC.....	76
5. Conclusion.....	81
5.1 Récapitulation des objectifs et des résultats .....	81
5.2 Points à améliorer .....	81
5.3 Éléments pour la suite du projet .....	83
Références .....	86
Annexes .....	92
A.1 Spectres et résultats .....	92
A.1.1 Thermogrammes .....	92
A.2.2 Résultats des mesures de contraintes et d'étirements des films.....	96
A.2.3 Résultats des traitements thermiques .....	98
A.2.4 Variation de volume et de la température en fonction du temps lors des analyses de changement de volume .....	100
A.3 Exemples de calculs .....	103
A.4 Figures supplémentaires.....	104

## Liste des tableaux

<b>Tableau 3.1</b> Valeurs de masse et de volume de polymère et d'eau pour l'expérience de changement de volume.....	41
<b>Tableau 3.2</b> Valeurs des paramètres du courant alternatif pour la création du champ magnétique alternatif.....	45
<b>Tableau 4.1</b> Propriétés physiques des polymères.....	52
<b>Tableau 4.2</b> Température de fusion et de cristallisation des polymères méthacrylés. ....	55
<b>Tableau 4.3</b> Valeurs de températures de fusion et de cristallisation des films $CC_1D_2$ .....	60
<b>Tableau 4.4</b> Valeurs du pourcentage d'étirement, de force appliquée et de contrainte des échantillons de films de polymères au point de rupture.....	62
<b>Tableau 4.5</b> Valeurs des pourcentages d'élongation mesurées lors du traitement thermique pour les films $CC_1D_2$ . ....	66

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> Plante <i>Dionaea muscipula</i> et plante <i>Drosera capensis</i> .....	1
<b>Figure 1.2</b> Structures moléculaires du $\epsilon$ -caprolactone, du $\omega$ -pentadécalactone, du PCL et du P(CL-co-PDL).....	7
<b>Figure 1.3</b> Traitement thermique du film menant à ses propriétés de MIC et CIE.....	9
<b>Figure 1.4</b> Mécanisme de changement de forme d'un 2W-SMP lorsque la contrainte est maintenue. ....	11
<b>Figure 1.5</b> Représentation schématisée de l'absorption d'un photon par une molécule organique, de son excitation subséquente et des différents mécanismes de relaxation. ....	13
<b>Figure 1.6</b> Structure moléculaire de la polydopamine et du polypyrrole. ....	13
<b>Figure 1.7</b> a) Boucle d'hystérèse magnétique. b) Illustration de l'évolution des domaines magnétiques en présence d'un champ magnétique alternatif. ....	16
<b>Figure 2.1</b> Instrument d'analyse calorimétrique différentielle à balayage de type Q1000.....	22
<b>Figure 2.2</b> Exemple typique d'un thermogramme de polymère de type PCL. ....	24
<b>Figure 2.3</b> Instrument pour analyse thermogravimétrique de type SDT Q600.....	25
<b>Figure 2.4</b> Instrument d'analyse mécanique dynamique de type Q800.....	28
<b>Figure 2.5</b> Pince amovible et pince fixe détachées de leurs supports, pinces amovibles et fixes vissées sur leurs supports avec échantillon de film au centre et dimensions typiques d'un échantillon de film de polymère lors d'une analyse de DMA dans le présent projet. ....	29
<b>Figure 3.1</b> Les 3 étapes de la e-ROP menant à la formation du PCL.....	34
<b>Figure 3.2</b> Équation réactionnelle de la méthacrylation du PCL et structure moléculaire du MP(CL-co-PDL) <sub>x:y</sub> .....	36
<b>Figure 3.3</b> Structure moléculaire du PTME, du DMPA et structure moléculaire simplifiée du PTME. ....	38
<b>Figure 3.4</b> Réaction de réticulation menant à la formation du film de polymère. ....	39
<b>Figure 3.5</b> Exemple du montage utilisé pour l'expérience de changement de volume.....	42

<b>Figure 3.6</b> Générateur de courant alternatif TruHeat 5010 et la bobine de cuivre utilisés pour la création du champ magnétique alternatif. Agrandi de la bobine de cuivre. ....	45
<b>Figure 4.1</b> Enrobage d'une nanoparticule de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> par polymérisation de la dopamine. ....	46
<b>Figure 4.2</b> Spectres IR (transmittance) des nanoparticules de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> et de celles de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA. ....	47
<b>Figure 4.3</b> Thermogrammes des nanoparticules de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sans et avec PDA lors de l'analyse de TGA. ....	48
<b>Figure 4.4</b> Spectres <sup>1</sup> H-RMN dans CDCl <sub>3</sub> du PCL et du MPCL. ....	50
<b>Figure 4.5</b> Spectres <sup>1</sup> H-RMN dans CDCl <sub>3</sub> du P(CL-co-PDL) <sub>1:2</sub> et du MP(CL-co-PDL) <sub>1:2</sub> . ....	50
<b>Figure 4.6</b> Spectres <sup>1</sup> H-RMN dans CDCl <sub>3</sub> du P(CL-co-PDL) <sub>1:1</sub> et du MP(CL-co-PDL) <sub>1:1</sub> . ....	51
<b>Figure 4.7</b> Comparaison des pics a et h du polycaprolactone avant la méthacrylation et après présents dans les spectres <sup>1</sup> H-RMN. ....	54
<b>Figure 4.8</b> Thermogramme résultant de l'analyse DSC du MP(CL-co-PDL) <sub>1:2</sub> . ....	55
<b>Figure 4.9</b> Spectres IR (absorbance) du mélange de polymères avant la réticulation et du film de polymère CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,00 % wt après réticulation. ....	56
<b>Figure 4.10</b> Comparaison de l'aspect générale de la dispersion des nanoparticules de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA et de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pour les différents teneurs en nanoparticules. ....	58
<b>Figure 4.11</b> Agrandi au microscope des films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,15 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	59
<b>Figure 4.12</b> Thermogrammes du CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,00 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA. ....	60
<b>Figure 4.13</b> Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,00 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA. ....	62
<b>Figure 4.14</b> FFE <sub>f</sub> après immersion dans l'eau chaude et FFE <sub>cr</sub> après immersion dans l'eau froide des films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> de 0,00 à 1,00 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA. ....	64
<b>Figure 4.15</b> Variations de différents paramètres de mesures lors du traitement thermique du film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,00 % en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA. ....	66
<b>Figure 4.16</b> Variation du temps d'observation du premier mouvement de contraction lors de l'effet photothermique en fonction du pourcentage massique en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA dans les films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> . ....	69

<b>Figure 4.17</b> Illustration du passage de FFE <sub>cr</sub> à FFE <sub>f</sub> par effet photothermique puis à FFE <sub>cr</sub> à nouveau pour chacun des films de polymères. ....	71
<b>Figure 4.18</b> Temps d'observation moyens du premier mouvement de contraction de films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> lors du chauffage par induction électromagnétique en fonction de la teneur en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA des films.....	74
<b>Figure 4.19</b> Illustration du passage de FFE <sub>cr</sub> à FFE <sub>f</sub> par induction puis à FFE <sub>cr</sub> à nouveau pour chacun des films de polymères. ....	75
<b>Figure 4.20</b> Niveau d'eau du mélange d'eau et de polymères lors de l'expérience EP3 au début de l'expérience à 20 °C et lors de l'avant-dernière lecture, à 60 °C. ....	78
<b>Figure 4.21</b> Variation du volume d'eau lu sur le cylindre gradué en présence ou non du polymère en fonction de la température.....	79
<b>Figure 5.1</b> Structure moléculaire de l'héparine.....	84
<b>Figure A.1</b> Thermogramme du MPCL. ....	92
<b>Figure A.2</b> Thermogramme du MP(CL-co-PDL) <sub>1:1</sub> . ....	93
<b>Figure A.3</b> Thermogramme du CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA. ....	93
<b>Figure A.4</b> Thermogramme du CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,15 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	94
<b>Figure A.5</b> Thermogramme du CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,50 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	94
<b>Figure A.6</b> Thermogramme du CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,75 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	95
<b>Figure A.7</b> Thermogramme du CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 1,00 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	95
<b>Figure A.8</b> Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,15 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	96
<b>Figure A.9</b> Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,50 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	96
<b>Figure A.10</b> Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,75 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	97
<b>Figure A.11</b> Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 1,00 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	97

<b>Figure A.12</b> Traitement thermique du film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,15 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	98
<b>Figure A.13</b> Traitement thermique du film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,50 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	98
<b>Figure A.14</b> Traitement thermique du film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,75 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	99
<b>Figure A.15</b> Traitement thermique du film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 1,00 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA.....	99
<b>Figure A.16</b> Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai EP1.....	100
<b>Figure A.17</b> Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai EP2.....	100
<b>Figure A.18</b> Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai EP3.....	101
<b>Figure A.19</b> Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai ES1.....	101
<b>Figure A.20</b> Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai ES2.....	102
<b>Figure A.21</b> Agrandi du film CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,00 % wt en nanoparticules.....	104
<b>Figure A.22</b> Agrandi des films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,15 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA et en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	105
<b>Figure A.23</b> Agrandi des films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,50 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA et en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	106
<b>Figure A.24</b> Agrandi des films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 0,75 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA et en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	107
<b>Figure A.25</b> Agrandi des films CC <sub>1</sub> D <sub>2</sub> - 1,00 % wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA et en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	108

## Liste des sigles et abréviations

2W-SMP :	<i>two-way shape memory polymer</i> (polymère à double mémoire de formes)
CALB :	<i>Candida antarctica</i> lipase B
CIE :	<i>crystallization induced elongation</i> (élongation induite par cristallisation)
CIS :	conversion inter-système
$\Delta T$ :	différence de température
Da-HCl :	dopamine-chlorure d'hydrogène
DCM :	dichlorométhane
DEG :	diéthylène glycol
DMA :	<i>dynamic mechanical analysis</i> (analyse mécanique dynamique)
DMPA :	2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone
DP :	degré de polymérisation
DSC :	<i>differential scanning calorimetry</i> (calorimétrie différentielle à balayage)
$\varepsilon$ :	pourcentage d'étirement
$\varepsilon$ -CL :	$\varepsilon$ -caprolactone
EtOH :	éthanol
e-ROP :	<i>enzymatic ring opening polymerization</i> (polymérisation enzymatique à ouverture de cycle)
$F_c$ :	force de contraction
$F_t$ :	force de tension
FFE <sub>cr</sub> :	forme du film à l'état cristallin
FFE <sub>f</sub> :	forme du film à l'état fondu

Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA:	oxyde de fer (II,III) enrobé de polydopamine
GCA :	<i>gas cooling accessory</i> (accessoire de refroidissement gazeux)
MeOH :	méthanol
MIC :	<i>melting induced contraction</i> (contraction induite par la fusion)
MPCL :	polycaprolactone méthacrylé
MP(CL- <i>co</i> -PDL) <sub>x:y</sub> :	poly(caprolactone- <i>co</i> -pentadécalactone) <sub>x:y</sub> méthacrylé
MNP :	<i>magnetic nanoparticles</i> (nanoparticules magnétiques)
P(CL- <i>co</i> -PDL) <sub>x:y</sub> :	poly(caprolactone- <i>co</i> -pentadécalactone) <sub>x:y</sub>
PCL :	polycaprolactone
PDA :	polydopamine
PDMS :	polydimethylsiloxane
% wt :	<i>percent in weight</i> (pourcentage en poids, % m/m)
PTC :	<i>photothermic conversion</i> (conversion photothermique)
PTME :	pentaérythritol tétrakis(3-mercaptopropionate)
PU :	polyuréthane
RMN :	résonance magnétique nucléaire
SMP :	<i>shape memory polymer</i> (polymère à mémoire de formes)
SMPF :	<i>shape memory polymer fiber</i> (fibre de polymère à mémoire de formes)
T <sub>cper</sub> :	température de cristallisation du réseau permanent
T <sub>csw</sub> :	température de cristallisation du réseau switch
T <sub>fper</sub> :	température de fusion du réseau permanent
T <sub>fsw</sub> :	température de fusion du réseau switch
T <sub>g</sub> :	température de transition vitreuse

TGA : *thermogravimetric analysis* (analyseur thermogravimétrique)

$\omega$ -PDL :  $\omega$ -pentadécalactone

X<sub>CL</sub> : proportion molaire de caprolactone

*Ce mémoire est dédié à*  
*Jeannine Harmegnies et Marcel Parent*  
*&*  
*Élodie Bessette et Bernard Langlois*

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Julian X. Zhu pour m'avoir donné l'opportunité d'être membre de son groupe de recherche et de travailler sur ce projet. Le professeur Zhu m'a toujours encouragé à dépasser mes limites, approfondir mes connaissances sur les polymères à mémoire de formes et m'a permis d'atteindre des objectifs que je croyais impossibles. Je le remercie aussi pour son infinie patience, ses corrections détaillées et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier mon autre co-directeur de recherche, le professeur Will Skene. Professeur Skene a apporté une contribution précieuse dans la synthèse des polymères en proposant des modifications capitales au protocole ainsi qu'en apportant d'importantes connaissances sur la photothermie. Nos rencontres hebdomadaires m'ont permis de maintenir le cap sur l'avancement du projet et ses conseils et encouragements m'ont également permis d'atteindre mes objectifs.

Je veux remercier également Alexy Sanseigne, Qinhua Wang, Xinzhen Fan, Puzhen Li, Chetna Mohanty et l'ensemble des membres des groupes du Professeur Zhu et Professeur Skene. Un merci tout particulier à Guillaume Beaudoin qui a continué à m'encadrer, à me conseiller et m'aider dans le laboratoire. Merci aussi à Kaojin Wang qui m'a permis de continuer son projet et qui m'a aussi donné de nombreux conseils. Merci également à Nicolas Hequet qui fut le meilleur stagiaire que j'aurai pu demander.

Merci à Nicolas Macia qui m'a formé dans l'utilisation de plusieurs instruments de caractérisation des matériaux et qui fut toujours un excellent compagnon au laboratoire de caractérisation. Merci aussi à Maxim Prati et Louis Beaumont qui ont réparé le GCA, sans lequel le projet n'aurait pu être complété. Merci au professeur Andrea Bianchi de m'avoir donné accès à son instrument de chauffage par induction et d'avoir pris le temps de me montrer son fonctionnement.

Merci du plus profond de mon cœur à mes parents, Christine Parent et Martin Langlois, et à mon frère, Matthieu Langlois, d'avoir été là pour moi tout le long de mes études et de m'avoir encouragé et supporté. Enfin, merci à ma merveilleuse copine, Tiffany Quynh-Lien Nguyen, qui est à mes côtés tous les jours et qui illumine chaque instant de ma vie depuis notre rencontre. Merci de m'avoir consolé dans les moments les plus sombres et de croire en moi.

# 1. Introduction

L'historique, l'état des connaissances actuelles et les avancées récentes sur les polymères à mémoire de formes seront abordés avec quelques exemples de matériaux à mémoire de formes qui seront mentionnés suivis de la présentation de quatre domaines d'utilisation des polymères à mémoire de formes. Par la suite, le processus de synthèses des polymères et de préparation des films sera rapidement décrit. Puis, les phénomènes d'élongation induite par la cristallisation et de contraction induite par fusion seront expliqués. Deux méthodes de chauffages indirects de polymères seront détaillées : l'effet photothermique et l'induction. Finalement, l'origine et les buts du présent projet de maîtrise seront expliqués.

## 1.1 Polymères à mémoire de formes

Les matériaux à mémoire de formes sont des matériaux capables de récupérer une ou plusieurs formes lorsque, déformés, ils sont exposés à un stimulus.<sup>1</sup> Ils existent dans la nature dans le domaine végétal, notamment chez les plantes capables de mouvements sous exposition au stimulus du toucher comme chez les plantes carnivores. Il y a notamment la *Dionaea muscipula*, dont les feuilles sont en forme de bouche et ces dernières se ferment lorsqu'il y a du mouvement causé par un insecte qui est détecté.<sup>1</sup> Il y a aussi la *Drosera capensis* dont les feuilles, recouvertes de poils attirant ses proies, s'enroulent autour d'elles. Une fois leur proie digérée, la *Dionaea* réouvre ses feuilles et la *Drosera* redéroule les siennes, chacune prête à recommencer leur mouvement en contact avec une nouvelle proie (figure 1.1).



**Figure 1.1** Plante *Dionaea muscipula* (gauche) et plante *Drosera capensis* (droite).

Les propriétés de mémoire de formes se retrouvent également dans matériaux, dont des polymères, dits « polymères à mémoires de formes (*shape memory polymers*) » (SMP).<sup>1, 2</sup> Le premier SMP a été découvert en 1937 par Vernon et Vernon, alors qu'ils travaillaient sur une résine d'ester méthacrylé pour en faire un matériau dentaire capable de combler une cavité lorsque chauffée.<sup>2-5</sup> Ce n'est toutefois qu'à partir des années 1960 avec la découverte d'un polymère de type polyéthylène démontrant des propriétés de mémoire de formes lorsque chauffé que l'intérêt pour les SMP s'est réellement développé.<sup>2, 4, 6</sup> Les polymères ne sont pas les seuls matériaux à posséder des propriétés de mémoire de formes. En plus des plantes mentionnées précédemment, il y a également des alliages, des céramiques ainsi que des gels qui peuvent mémoriser une ou plusieurs formes et alterner entre elles en fonction du stimulus appliqué.<sup>4, 7-11</sup> Ainsi, un des alliages les plus utilisés pour ses propriétés à mémoire de formes est celui de Ni-Ti, tandis qu'une des céramiques à mémoire de formes la plus connue est celle faite de zirconia.<sup>7, 8, 10</sup> Un exemple de gel à mémoire de formes est un hydrogel développé par Xu et Liu à partir de polyacrylamide, dont les propriétés varient en fonction du pourcentage d'eau contenu dans le gel.<sup>9, 12</sup> Cependant, les SMP ont des avantages vis-à-vis tous les autres matériaux à mémoire de formes. Tout d'abord, ils peuvent être déformés/étirés à des pourcentages beaucoup plus élevés (500 %) que les alliages (7 %) et les céramiques (15 %) et sont beaucoup moins denses et moins coûteux qu'eux.<sup>7-10</sup> Également, les gels à mémoire de formes possèdent une limite de fatigue ainsi qu'un seuil de fracture beaucoup plus bas que les SMP, ce qui désavantage les premiers.<sup>9</sup>

Depuis leur découverte, un nombre important de SMP furent créés et leur utilisation s'est répandue dans une multitude de domaines. Parmi les plus populaires, il y a notamment l'aéronautique, la robotique, le textile dit « intelligent » ainsi que le milieu biomédical.<sup>1, 13-16</sup> Ainsi, dans le domaine de l'aéronautique, les SMP ont plusieurs avantages vis-à-vis les alliages métalliques à mémoire de formes : ils sont plus légers, moins chers et ont une flexibilité beaucoup plus importante.<sup>6, 16</sup> Les SMP doivent cependant être capables de résister à des conditions ardues, comme un environnement à extrêmement basse pression ou même le vide de l'espace, des variations de températures extrêmes et l'exposition aux rayons UV ainsi qu'à l'oxygène atomique.<sup>16</sup> La principale utilisation des SMP en aéronautique est pour la fabrication de pièces pivotantes, comme des charnières, des flèches déployables ou encore des supports à panneaux pliables.<sup>6, 16</sup> L'une des avancées les plus récentes des SMP en aéronautique consiste en la

fabrication d'un SMP ultraléger permettant le déploiement des panneaux solaires attachés à des satellites.<sup>6, 17</sup> Par exemple, Zhang et al. ont procédé à la fabrication d'un polymère à base d'époxy renforcé par des fibres de spandex qui sera utilisée comme mécanisme de « rétention-libération » (*hold-release mechanism*) de déploiement de panneaux solaires pour les satellites de types « *CubeSat* ». <sup>17</sup> Le déploiement et repliement des panneaux solaires se fait par un changement de forme du polymère, causé par un chauffage de ce dernier par un circuit d'encre d'argent imprimé directement sur le polymère. <sup>17</sup> Ainsi, Zhang et son équipe ont pu faire le déploiement de panneaux solaires en 25 secondes et cela pour 20 cycles de déploiement et repliement du SMP. <sup>17</sup>

Les SMP sont également de plus en plus utilisés dans le domaine de la robotique. En effet, tout comme avec l'aérospatiale, leur légèreté, leur haute flexibilité et leur prix modique en font d'excellentes composantes dans la fabrication d'instruments de nature robotique.<sup>6</sup> De par leur capacité à alterner entre deux ou plusieurs formes, les SMP peuvent ainsi permettre l'exécution de tâches telles que saisir un objet, procéder au déplacement du robot ou encore jouer le rôle d'actionneur.<sup>6</sup> Le changement de forme, et donc l'exécution de tâches, peut être fait par plusieurs stimuli, comme l'exposition à la lumière UV ou encore le passage d'un courant électrique provenant, par exemple, du circuit d'alimentation du robot.<sup>6, 18</sup> Parmi les avancées récentes, il y a notamment l'équipe de McCoul et al. qui ont fait une pince à partir d'un SMP, le polyuréthane (PU), auquel était incorporé du noir de carbone.<sup>18</sup> La pince était donc composée de polydiméthylsiloxane déjà pré-étiré sur lequel il y avait le SMP le recouvrant, ainsi que des électrodes à haut voltage et le tout était recouvert d'un film de polyéthylène.<sup>18</sup> Les électrodes étant reliées à un circuit électrique, un courant y circulait lors de la mise sous tension du circuit. De par la présence du noir de carbone, un courant circulait également à travers les électrodes de SMP, ce qui provoquait leur réchauffement par l'effet joule (expliqué en détail dans la section 1.4 « Chauffage indirect ») et lorsque la température interne du SMP dépassait sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ), il y avait un changement de forme du SMP, ce qui provoquait la relaxation du polydiméthylsiloxane et donc, la relaxation de la pince. Parmi tous les avantages de la pince de McCoul et al., l'un des plus importants dans le domaine de la robotique se rapporte à sa faible consommation d'énergie. En effet, le chauffage du SMP, provoquant l'ouverture de la pince, requiert 100 V en moins qu'une pince électrostatique mécanique conventionnelle. Cela représente donc une importante économie d'énergie et un exemple parfait de l'utilisation de SMP en robotique.

Les SMP sont aussi utilisés dans le milieu du textile dit « intelligent ». Il y a d'ailleurs de nombreux tissus intelligents utilisant des SMP qui sont déjà commercialisés, comme les compagnies *Toray Industries* et *Marmot Mountain Work* qui ont développé conjointement le tissu *MemBrain* ®.<sup>19</sup> C'est un film fait à partir de PU qui est utilisé comme agent de laminage déposé sur des fibres de tissus afin d'obtenir non seulement des propriétés de mémoire de formes, mais aussi une amélioration de l'aération du tissu.<sup>19</sup> Les SMP sont présents sous plusieurs formes dans l'industrie du textile, en tant que mousse, agent laminaire ou encore comme tissus.<sup>8,19</sup> En tant que tissus, les SMP sont utilisés dans les vêtements, notamment pour leur capacité à ne pas se froisser ou ne pas former des plis, ce qui est très pratique pour les chemises et les robes en évitant le besoin de les repasser.<sup>19</sup> Dans le milieu du textile, les SMP sont principalement utilisés sous forme de fibres, dites fibres de polymère à mémoire de formes (SMPF), obtenues grâce à la méthode d'électrofilage.<sup>20</sup> Ainsi, il est possible d'obtenir différents types de SMPF et de propriétés en fonction du type d'aiguille et du collecteur.<sup>20</sup> Plusieurs articles concernant les SMP, les SMPF et leur utilisation dans le monde du textile furent publiés.<sup>19-21</sup> Parmi ceux-ci, il y a notamment, les travaux de la chercheuse Saenz-Perez qui a fabriqué des SMPF à partir de différents PU.<sup>21</sup> Les fibres furent fabriquées à partir de granules de polymères fondues qui furent ensuite transférées dans une machine à filer à piston.<sup>21</sup> Cette dernière avait une aiguille à filament (*spinneret*) d'un diamètre de 0,5 mm de laquelle sortait des SMPF de PU. Plusieurs techniques de caractérisation et de mesures des propriétés furent utilisées telles que la thermogravimétrie, la calorimétrie différentielle à balayage ainsi que l'analyse mécanique dynamique (ces trois méthodes seront détaillées au chapitre 2). Elles ont permis l'analyse des filaments et la comparaison de diverses propriétés de ces nouveaux SMPF à celles d'un SMP déjà commercialisé, le DIAPLEX MM4520 de la compagnie *Mitsubishi Heavy Industries*.<sup>21</sup> Tout d'abord, une analyse de la surface des fibres a permis de conclure que les fibres de PU avaient une surface plus lisse et uniforme que celles de DIAPLEX.<sup>21</sup> Ensuite, les fibres de PU présentaient une meilleure élasticité et avaient une élongation beaucoup plus importante à la rupture que le DIAPLEX (761 % contre 64 %).<sup>21</sup> Cependant, le DIAPLEX possédait une ténacité et un module élastique plus important que les fibres de PU à l'étude. L'analyse des propriétés de mémoires de formes s'est faite avec les SMPF tricotés l'une dans l'autre, et non pas sous forme de fibres individuelles. Ainsi, les « tricots » de PU présentaient tous d'excellentes propriétés de mémoire de formes et comparables à celles du DIAPLEX. Saenz-Perez et ses collègues furent donc capables de synthétiser des SMPF avec des

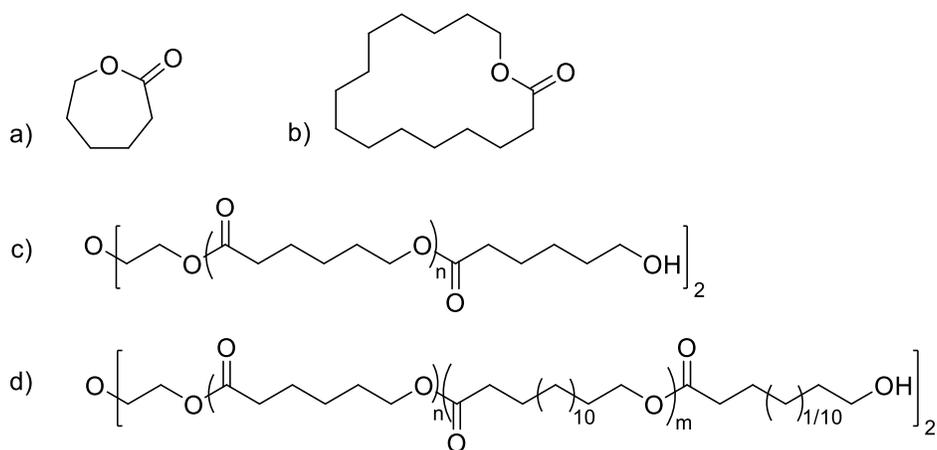
propriétés comparables, et même meilleures, que les fibres commerciales, tout en étant moins chères et plus simples à synthétiser.<sup>21</sup> Il est important de préciser qu'en plus du textile intelligent, les SMPF sont également utilisées en santé ainsi qu'en ingénierie électrique.<sup>20</sup>

Enfin, les SMP sont également présents dans le milieu biomédical. Ce dernier est cependant très restrictif et les SMP doivent répondre à plusieurs critères avant même de penser à de possibles applications. Il y a notamment le fait qu'ils doivent absolument être biocompatibles et non toxiques. Parmi les critères de biocompatibilité, le SMP doit en particulier provoquer une basse réponse de libération de plaquettes, une basse activité des cytokines ainsi que la plus petite réponse inflammatoire possible.<sup>4</sup> Parmi les polymères répondant à ces critères, il y a le poly(acide lactique) et le DIAPLEX qui sont couramment utilisés dans ce domaine.<sup>4</sup> Les applications et usages sont multiples dans la santé : il y a la possibilité de fabriquer de nouvelles valves cardiaques ou d'en réparer des abîmées, de confectionner des tiges pour retirer des caillots sanguins lors d'une crise cardiaque et de former des endoprothèses pour le traitement du réseau vasculaire par après, de fabriquer des échafauds pour la cicatrisation ou la réparation de tissu, ou encore comme système de libération contrôlée de médicaments.<sup>4-6, 22</sup> Wei Zhao a fait des recherches sur un SMP servant d'échafaud lors d'un traitement de la trachée suite à une sténose de la trachée ou une trachéomalacie.<sup>5, 22</sup> Ce SMP était fait à partir d'un composite de poly(acide lactique) et nanoparticules d'oxyde de fer, obtenu par extrusion. La présence des nanoparticules d'oxyde de fer (15 % en poids) permettait un chauffage indirect du polymère par induction via exposition à un champ magnétique alternatif de 30 kHz (le chauffage par induction sera présenté à la section 1.4.2). L'échafaud était ensuite formé via une impression 3D et avait une structure cylindrique dont les parois poreuses étaient identiques à celle des éponges de verre. Le composite résistait à de fortes chaleurs avec une température de dégradation à 440 °C et avait une résistance à une contrainte mécanique plus importante que celle du poly(acide lactique) pur (20 MPa contre 16 MPa respectivement). De plus, l'échafaud formé était très solide et gardait sa forme initiale sous de très fortes pressions, éléments fondamentaux pour soutenir la trachée pendant sa guérison. En effet, l'échafaud n'était déformé qu'à 10 % sous une force de 20 N, ce qui est amplement suffisant selon les auteurs. De plus, entre l'activation du champ magnétique et la fermeture complète de l'échafaud, 35 secondes s'écoulaient, ce qui est assez rapide dans les présentes conditions expérimentales de chauffage indirect. Enfin, l'un des principaux avantages de leur échafaud est son impression 3D qui permet un ajustement de la forme et de la structure de l'échafaud pour épouser

parfaitement chaque trachée de patient contrairement à un modèle unique fabriqué en chaîne qui peut plus ou moins bien s'ajuster à leur trachée.<sup>22</sup> L'une des utilisations commerciales les plus intéressantes de SMP en médecine est l'endoprothèse Igaki-Tamai de la compagnie *Kyoto Medical Planning Co. Ltd.* qui fut la première compagnie au monde à mettre au point une endoprothèse faites avec un SMP, le poly(acide L-lactique).<sup>23-25</sup> L'endoprothèse avait un diamètre de 3 à 5 mm, composée de filaments de 0,17 mm d'épaisseur et d'une longueur totale de 12 mm.<sup>23-25</sup> Les premières études cliniques furent faites en 1998, mais ce n'est qu'en 2007 qu'elle n'a reçu l'approbation de l'Union Européenne pour être utilisée commercialement, mais uniquement pour un traitement vasculaire de périphérie, donc non-cardiaque.<sup>24</sup> Malheureusement, plusieurs études ont démontré qu'elle n'avait pas d'avantages évidents lorsque comparées à des endoprothèses plus traditionnelles, c'est-à-dire en métal avec une couche de médicaments (mieux connues par leur nom anglais de « *drug eluting stent* ») pour empêcher la formation de nouveaux caillots sanguins.<sup>23-25</sup> Les SPM restent cependant des candidats intéressants dans la fabrication d'endoprothèses. Cela est également le cas chez polymères à double mémoire de formes (2W-SMP), c'est-à-dire des polymères alternants entre deux formes précises, dont il est question dans ce projet de maîtrise. De part leur capacité à alterner entre deux formes, les 2W-SMP ont par exemple l'avantage de se retirer plus facilement en cas d'urgence comparé aux SMP. Ainsi, s'il faut retirer une endoprothèse de type 2W-SMP, un stimulus peut-être appliqué pour qu'elle adopte une forme facilitant son retrait ou du moins son réajustement, chose qui n'est pas possible avec les SMP.<sup>5</sup> Ainsi, la fabrication d'endoprothèse peut être un débouché intéressant pour le présent projet de maîtrise. Mais, avant d'aborder cet élément, il faut comprendre la synthèse du film de polymère ainsi que des principes permettant le changement de forme chez les 2W-SMP.

## 1.2 Synthèses des polymères et préparation des films de polymères

Deux polymères de la famille des polyesters furent utilisés dans la fabrication des films de type 2W-SMP. Le premier était fait de poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), tandis que le second était fait de poly( $\epsilon$ -caprolactone-co- $\omega$ -pentadécalactone)<sub>x:y</sub> (P(CL-co-PDL)<sub>x:y</sub>). Le PCL est fait à partir du monomère de  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL) tandis que le P(CL-co-PDL)<sub>x:y</sub> est une copolymérisation aléatoire du  $\epsilon$ -CL et du  $\omega$ -pentadécalactone ( $\omega$ -PDL). Les unités de répétitions de CL et de PDL co-cristallisent ensemble lorsqu'elles sont dans le P(CL-co-PDL)<sub>x:y</sub>.<sup>13</sup> Les structures des monomères et polymères sont présentées à la figure 1.2.



**Figure 1.2** Structures moléculaires du  $\epsilon$ -caprolactone (a), du  $\omega$ -pentadécalactone (b), du PCL (c) et du P(CL-*co*-PDL) (d).

Il est possible d'ajuster la proportion de  $\epsilon$ -CL et de  $\omega$ -PDL lors de leur copolymérisation pour obtenir le P(CL-*co*-PDL)<sub>x,y</sub>. Ainsi, les valeurs de l'indice x:y (où x représente la proportion molaire de  $\epsilon$ -CL et y celle de  $\omega$ -PDL) dans le présent projet sont de 1:2 (33 % de  $\epsilon$ -CL ; 66 % de  $\omega$ -PDL) ou 1:1 (50 % de chacun des monomères). Ces valeurs furent choisies, car cela permet d'ajuster la température de fusion et de cristallisation du polymère obtenu.<sup>13</sup> Effectivement, les températures de cristallisation et de fusion du PCL sont de 35 et 52 °C respectivement, tandis qu'elles sont de 78 et 92 °C pour le polypentadécalactone (PPDL).<sup>13</sup> Ainsi, un copolymère fait à partir de  $\epsilon$ -CL et de  $\omega$ -PDL aura des températures de fusion et de cristallisation variant entre celles des homopolymères correspondants et il est possible de les ajuster en fonction de la proportion de chacun des monomères.<sup>13</sup> Ainsi, dépendamment des propriétés désirées, l'un des deux types de copolymères peut être spécifiquement synthétisé. Le PCL et le P(CL-*co*-PDL)<sub>x,y</sub> sont obtenus par polymérisation enzymatique à ouverture de cycle (*enzymatic ring opening polymerization* (e-ROP)). La e-ROP est faite par une enzyme, la *Candida antarctica* Lipase B (CALB). La polymérisation enzymatique est une méthode de chimie verte qui a plusieurs avantages par rapport à une polymérisation plus « traditionnelle » de type Ziegler-Natta pour les polyesters.<sup>26</sup> L'un de ses principaux avantages est le fait qu'il n'y a pas le besoin de l'utilisation de métaux de transition comme catalyseur.<sup>26-28</sup> Parmi ceux-ci, il y a notamment le ZnAc, le Ti(OEt)<sub>4</sub> ou le Zr(OBu)<sub>4</sub>.<sup>27</sup> En effet, le polymère final doit être purifié afin de garantir l'absence totale de catalyseur, une trace minime de produits étant suffisante pour contaminer le polymère.<sup>26</sup> Cette purification requiert plus de solvant potentiellement toxique pour la faune et la flore et donc a un risque de contamination et

de dommage important pour l'environnement. Un autre avantage de la polymérisation enzymatique est le fait qu'elle est beaucoup moins énergivore.<sup>26-28</sup> En effet, la polymérisation Ziegler-Natta peut se faire à pression atmosphérique normale, mais à des températures supérieures à 150 °C, allant même jusqu'à 250 °C.<sup>26-28</sup> De plus, certaines synthèses de polyesters se font à température ambiante, mais requièrent de très hautes ou de très basses pressions, jusqu'à 0,003 kPa.<sup>27, 28</sup> Ainsi, ces hautes températures ou pressions très faibles ou très élevées font en sorte qu'une quantité considérable d'énergie est requise pour maintenir ces conditions lors d'une synthèse traditionnelle de polyesters. Or, la polymérisation enzymatique se fait à des températures de 60 à 100 °C ainsi qu'à pression atmosphérique, ce qui est nettement moins demandant en énergie.<sup>26-28</sup> Enfin, un dernier avantage de la polymérisation enzymatique, et plus particulièrement des enzymes de la famille des lipases, est leur compatibilité avec de grandes lactones de 8 à 10 membres, qui sont impossible à catalyser de façon conventionnelle.<sup>26-28</sup> De plus, la CALB utilisée dans le projet était immobilisée sur des billes de résines d'acryliques et, sous cette forme, elle porte le nom de *Novozyme-435*.<sup>26-28</sup> Les enzymes immobilisées ont l'avantage d'être réutilisables jusqu'à 10 fois et elles sont facilement isolées du milieu réactionnel par filtration sur un flacon Büchner ou fritté, ce qui évite de possibles contaminations du produit final.<sup>26-28</sup> La CALB a la particularité de posséder une double activité, dépendant du type de solvant dans lequel elle se trouve. Dans un solvant aqueux et/ou très polaire, la CALB hydrolyse les liens de types esters, tandis que dans un solvant apolaire, elle fait des réactions d'estérification.<sup>26-28</sup> Cependant, dans des conditions apolaires, la CALB a besoin d'un co-initiateur de type hydroxy pour amorcer la réaction.<sup>26-28</sup> Le diéthylène glycol (DEG) fut utilisé comme co-initiateur pour la synthèse du PCL et P(CL-co-PDL)<sub>x,y</sub>.

Une fois les polymères obtenus, ces derniers subissent une réaction de méthacrylation afin d'obtenir une terminaison alcène-méthyle. Finalement, les films de polymères sont obtenus via une réaction « thiol-ène » en combinant le PCL, le P(CL-co-PDL)<sub>x,y</sub>, un agent réticulant ainsi qu'un photo-initiateur. Les différents mécanismes réactionnels seront présentés plus en détail au troisième chapitre.

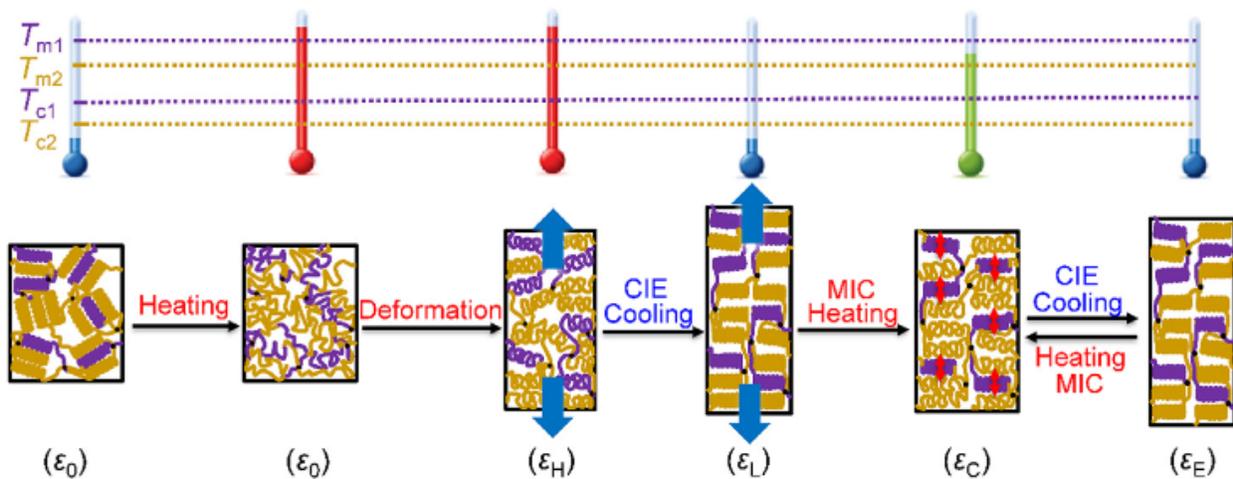
### 1.3 Polymères à double mémoire de formes

Tel que mentionné précédemment, il existe divers types de SMP dépendant du nombre de formes qu'ils ont en mémoire. Les SMP les plus répandus, et ceux dont il est question dans ce

mémoire, sont les 2W-SMP, qui existent sous diverses compositions chimiques. Ils peuvent ainsi alterner entre deux formes selon plusieurs stimuli. Cependant, peu importe le stimulus, le mécanisme de changement de forme des 2W-SMP se fait grâce aux phénomènes d'élongation induite par cristallisation (CIE; *crystallisation induced elongation*) et de contraction induite par fusion (MIC; *melting induced contraction*). Ce sont ces deux phénomènes qui sont détaillés dans les paragraphes suivants.

### 1.3.1 Mécanisme sans contrainte

Les 2W-SMP sont généralement composés de 2 réseaux de polymères : le réseau *switch* et le réseau permanent. L'une des principales différences entre les deux réseaux est le fait que les températures de fusion et de cristallisation du réseau permanent soient supérieures à celles du réseau *switch*. Cette différence dans les températures d'évènements thermiques est capitale, car c'est ce qui permet l'alternance entre les deux formes mémorisées par les polymères ainsi que la « mise à zéro (*reset*) » des formes mémorisées par le film de polymères.<sup>1,4,11,13</sup> Une fois les deux réseaux de polymères liés, ces derniers forment le film de polymères de type 2W-SMP, mais il faut cependant qu'il subisse un traitement thermique, afin que le MIC et le CIE puissent avoir lieu. Ce dernier est illustré à la figure 1.3 et détaillé ci-dessous.



**Figure 1.3** Traitement thermique du film menant à ses propriétés de MIC et CIE.<sup>11</sup> (Utilisation avec permission d'Elsevier, tous droits réservés)

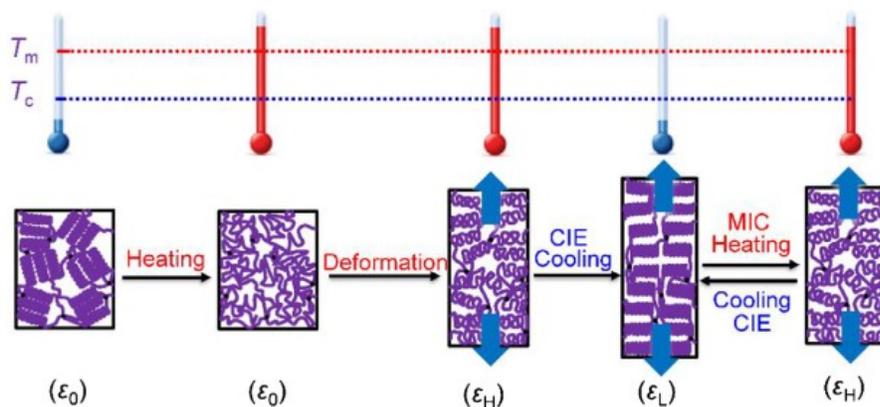
Tout d'abord, le film, qui est à température pièce et possède une longueur « de base » ( $\epsilon_0$ ), est chauffé à une température supérieure à la température de fusion des polymères du réseau *switch*

$(T_{fsw})$  et du réseau permanent  $(T_{fper})$ .<sup>1, 4, 11, 13</sup> Ainsi, toutes les chaînes de polymères du film passent d'un état solide à un état fondu. Cependant, le film de polymère ne s'écoule pas, il conservant sa tenue mécanique grâce aux chaînes qui sont reliées par l'agent réticulant. Le film reste ainsi solide, mais devient très malléable. Ensuite, une force d'étirement est appliquée au film, causant une contrainte (*stress*) et cette dernière est maintenue.<sup>1, 4, 11, 13</sup> Le film est donc étiré et devient allongé ( $\epsilon_H$ ). D'un point de vue microscopique, l'étirement du film de polymères résulte en une réorganisation des chaînes de polymères. En effet, les chaînes de polymères, qui étaient en désordre, deviennent ordonnées dans le sens de l'étirement suite à l'élongation du film.<sup>1, 4, 11, 13</sup> Ce gain d'orientation rend ainsi l'ensemble des chaînes de polymères plus ordonnées et il y a donc une perte d'entropie au sein du film.<sup>1, 4, 11, 13</sup> La mobilité des chaînes ainsi que la perte d'entropie provoquent également l'apparition d'une force de contraction ( $F_c$ ) qui est opposée à l'étirement subi par le film.<sup>1, 4, 11, 13</sup> Lorsque la  $F_c$  et la force d'étirement causant la contrainte sont égaux, l'allongement du film cesse. Tout en maintenant la contrainte constante, le film est refroidi à une température inférieure à celle de cristallisation des polymères des réseaux switch ( $T_{csw}$ ) et permanent ( $T_{cper}$ ).<sup>1, 4, 11, 13</sup> Ainsi, les chaînes de polymères cristallisent dans leur état orienté. Leur mobilité cesse également, ce qui cause une diminution de la  $F_c$ . Puisque la force d'étirement n'a plus de force l'opposant, le film s'allonge à nouveau ( $\epsilon_L$ ). Cet allongement a lieu lorsque les chaînes de polymères sont cristallisées et s'appelle donc élongation induite par cristallisation.<sup>1, 4, 11, 13</sup> Également, étant donné que les chaînes sont étirées et allongées, il en résulte en une  $F_c$ . Or, puisque les chaînes sont immobiles, la  $F_c$  ne peut pas être libérée et elle est donc « emmagasinée » au sein des chaînes de polymères.<sup>1, 4, 11, 13</sup> Une fois le film refroidi et le CIE terminée, la force d'étirement cesse d'être appliqué et la contrainte résultante disparaît. Le film est ensuite chauffé à une température supérieure à la  $T_{fsw}$ , mais inférieure à la  $T_{fper}$ . Ainsi, le réseau switch « fond » et ses chaînes de polymères retrouvent leur mobilité. Il y a donc un gain d'entropie.<sup>1, 4, 11, 13</sup> Également, la  $F_c$ , précédemment emmagasinée par les chaînes immobiles de polymères, est maintenant libérée, mais uniquement par celles du réseau switch, le réseau permanent étant encore immobilisé. La  $F_c$  libérée par la fonte du réseau switch cause ainsi une contraction du film de polymère, soit la contraction induite par fusion.<sup>1, 4, 11, 13</sup> Le film a donc une forme « contractée » ( $\epsilon_c$ ). Également, étant donné que les polymères du réseau permanent sont immobiles et que les polymères du réseau switch libèrent la  $F_c$ , les chaînes de polymères du réseau permanent sont donc compressées par celles du réseau switch et il y a la création d'une force opposée à la  $F_c$ , une force de tension (*tensile*

force ( $F_t$ )), les flèches rouges de la figure 1.3.<sup>1,4,11,13</sup> La contraction du polymère s'arrête lorsque la  $F_c$  est égale à la  $F_t$ . Enfin, lorsque le film est de nouveau refroidi à une température inférieure à  $T_{fsw}$ , les chaînes de polymères du réseau switch sont de nouveau immobilisées; elles n'ont donc plus de mobilités et la  $F_c$  diminue. Ainsi, la  $F_t$  devient donc dominante et il y a conséquemment une élongation du film de polymère ( $\epsilon_E$ ).<sup>1,4,11,13</sup> Cette élongation ayant lieu lors de la cristallisation du polymère switch, on parle donc de CIE. Cependant, comme expliqué précédemment, l'élongation du film provoque de nouveau la création d'une  $F_c$  qui s'oppose à l'étirement. Lorsque le film est chauffé à nouveau, la MIC a lieu et lorsqu'ensuite il est refroidi, la CIE a lieu à nouveau et vice-versa.<sup>1,4,11,13</sup> Le polymère alterne ainsi entre sa forme étirée et sa forme contractée en le chauffant à une température comprise entre la  $T_{fsw}$  et la  $T_{fper}$  (causant le MIC) et en le refroidissant une température inférieure à  $T_{csw}$  (causant le CIE).

### 1.3.2 Mécanisme avec contrainte

Le mécanisme présenté précédemment est ce que l'on appelle « sans contrainte (*stress-free*) », c'est-à-dire que la contrainte externe est retirée après le chauffage et refroidissement initial. Il existe cependant un autre mécanisme, dit « avec contrainte » dans lequel la contrainte externe est maintenue tout au long des changements de forme. Contrairement au mécanisme dit « sans contrainte », les 2W-SPM avec contrainte sont habituellement constitués d'un seul réseau de polymère semi-cristallin et/ou d'élastomères cristallins liquides.<sup>4,11</sup> Le mécanisme d'alternance est illustré à la figure 1.4 et expliqué ci-dessous.



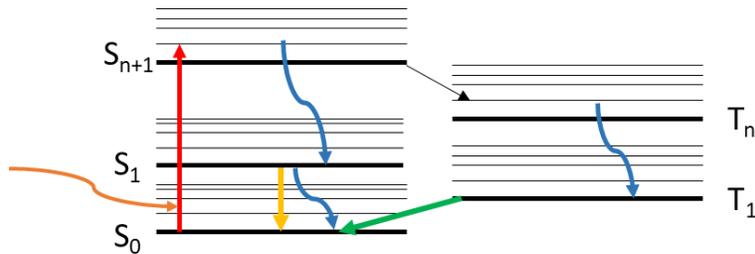
**Figure 1.4** Mécanisme de changement de forme d'un 2W-SMP lorsque la contrainte est maintenue.<sup>11</sup> (Utilisation avec permission d'Elsevier, tous droits réservés)

Comme il est possible de voir à la figure 1.4, le film de 2W-SMP d'une certaine longueur initiale ( $\epsilon_0$ ) est tout d'abord au repos à température pièce, soit inférieure à la température de cristallisation du polymère.<sup>4, 11</sup> Il est ensuite chauffé à une température supérieure à la température de fusion du polymère. Ce faisant, les chaînes de polymères passent d'un état solide à un état fondu et gagnent en mobilité.<sup>11</sup> Il en résulte un gain global d'entropie. Le film est ensuite déformé, étiré par l'application d'une force d'étirement, résultant en une contrainte constante.<sup>11</sup> Étant étirées, les chaînes vont s'orienter dans le sens de l'étirement. Elles seront donc plus ordonnées et il en résulte une perte d'entropie. Cela cause la création d'une force opposée à l'étirement, une  $F_c$ .<sup>11</sup> Le film cesse de s'étirer lorsque la  $F_c$  est égale à la force d'étirement causant la contrainte.<sup>11</sup> Il est donc globalement plus long qu'au départ ( $\epsilon_H$ ). Le film est ensuite refroidi à une température inférieure à la température de cristallisation du polymère.<sup>4, 11</sup> Ce faisant, la mobilité des chaînes de polymères diminue et elles se figent dans leur état étiré. Non seulement il en résulte une baisse globale de l'entropie, mais également une diminution de la  $F_c$ .<sup>4, 11</sup> La force d'étirement redevient donc dominante vis-à-vis la  $F_c$ , ce qui cause de nouveau un allongement du film ( $\epsilon_L$ ).<sup>4, 11</sup> Puisque cela a lieu lorsque les chaînes de polymères se cristallisent, cela s'appelle CIE. Cet allongement additionnel vient diminuer encore plus l'entropie globale du film et il en résulte une augmentation de la  $F_c$ . Or, étant donné que les chaînes ne peuvent pas bouger, la  $F_c$  est à la place emmagasinée par les chaînes de polymères.<sup>4, 11</sup> Le film est de nouveau chauffé à une température supérieure à celle de la fusion du polymère. Cela provoque la fusion des chaînes de polymères qui peuvent libérer la  $F_c$  précédemment emmagasinée. La  $F_c$  devient donc dominante vis-à-vis la force d'étirement et cela cause une contraction globale du film, jusqu'à l'atteinte d'un équilibre entre la  $F_c$  et la force d'étirement. Le film redevient donc moins étendu ( $\epsilon_L$ ).<sup>4, 11</sup> Cette contraction ayant lieu lors de la fusion des chaînes de polymères, cela s'appelle le MIC. Lorsque le film est à nouveau refroidi, le phénomène de CIE a lieu et lorsque chauffé, le MIC a lieu et inversement.<sup>4, 11</sup> Ainsi, contrairement au mécanisme « sans contrainte », le CIE a lieu à cause d'une contrainte externe qui est maintenue, et non pas d'une  $T_f$  venant de composantes internes du film, comme le réseau permanent dans le cas du mécanisme « sans contrainte ». <sup>4, 11</sup>

## 1.4 Chauffage indirect

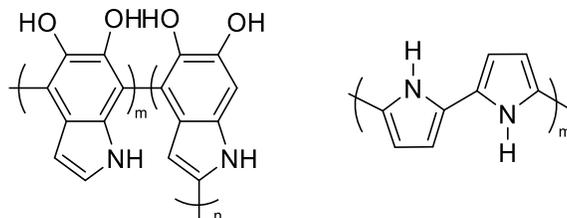
### 1.4.1 Conversion photothermique

La conversion photothermique (PTC) consiste à exposer un matériau à de la lumière pour que ce dernier émette de la chaleur.<sup>29, 30</sup> Chez les matériaux organiques, cette émission de chaleur provient du passage de l'état normal (*ground state*;  $S_0$ ) à un état excité ( $S_{n+1}$ ) et de la relaxation qui s'en suit.<sup>30</sup> En effet, comme il est possible de voir à la figure 1.5, suite à l'absorption d'un photon (flèche orange) par la molécule, cette dernière devient excitée (flèche rouge).



**Figure 1.5** Représentation schématisée de l'absorption d'un photon par une molécule organique, de son excitation subséquente et des différents mécanismes de relaxation.

Suite à cette excitation, cette dernière peut revenir à son état fondamental  $S_0$  par différents mécanismes, comme le montre la figure 1.5, que ce soit la conversion interne et la relaxation vibrationnelle (flèche bleue), la fluorescence (flèche jaune) ou encore la conversion intersystème (CIS) (flèche noire), passage d'un état singulet (S) à un état triplet (T) et la phosphorescence, le passage de  $T_1$  à  $S_0$  (flèche verte).<sup>30</sup> La PTC se fait grâce à la relaxation vibrationnelle. En effet, chez les molécules avec une PTC particulièrement efficace, comme certains polymères, la phosphorescence et la CIS sont défavorisées au profit de la relaxation vibrationnelle. Parmi les nanomatériaux polymères présentant une excellente PTC, il y a notamment la polydopamine (PDA) et le polypyrrole (figure 1.6).



**Figure 1.6** Structure moléculaire de la polydopamine (gauche) et du polypyrrole (droite).

Ainsi, chez les matériaux de types supramoléculaires photosensibles, comme justement les polymères avec la capacité de PTC, l'efficacité de la PTC, dans leur gamme de longueurs d'onde d'absorption, provient notamment du fait que les unités de répétition responsables de l'absorption du photon et de la PTC soient liées et proches les unes de l'autre, ce qui favorise les collisions entre elles.<sup>30</sup> Or, ces collisions viennent désactiver la fluorescence et la CIS et ainsi favoriser la relaxation vibrationnelle. Ainsi, lorsqu'elle est comparée à des monomères non liés entre eux avec PTC, la liaison des unités de répétition du polymère favorise les collisions entre elles et ainsi, la PTC sera plus efficace. Un autre élément favorisant la relaxation par vibration chez les polymères est les systèmes « binaires accepteurs-donneurs ».<sup>30</sup> Ce sont des copolymères qui ont comme unité de répétition un donneur et un accepteur d'électrons. Ainsi, le transfert d'électron du donneur à l'accepteur est grandement favorisé. Or, le transfert d'électron est aussi un élément désactivant la fluorescence et le CIS, ce qui favorise la relaxation vibrationnelle pour entraîner la relaxation de la molécule et par conséquent, l'effet photothermique.<sup>30</sup> Enfin, un autre exemple d'avantage des matériaux de type polymères avec PTC est lorsqu'ils sont utilisés dans un contexte biomédical *in vivo*.<sup>30</sup> En effet, il est possible d'utiliser la photothermie comme traitement pour le cancer. Or, les molécules et les matériaux avec PTC utilisés dans ce cadre thérapeutique sont soumis à des conditions difficiles dans le corps humain favorisant leur dégradation; leurs stabilités sont différentes *in vivo* et *in vitro*. Lorsque comparés à des molécules avec PTC individuelles, les matériaux supramoléculaires de type polymères faisant la PTC, qui adoptent souvent une forme sphérique, ont une plus grande stabilité et un processus de dégradation plus lent *in vivo*.<sup>30</sup> Par conséquent, l'effet photothermique est plus efficace pour des matériaux de types polymères avec PTC que pour des molécules « individuelles », c'est-à-dire non liées entre elles.

#### **1.4.2 Chauffage par induction**

Le chauffage par induction est une technique permettant le chauffage d'un matériau en l'exposant à un champ magnétique.<sup>31, 32</sup> Il existe principalement deux types de mécanismes de chauffage par induction pour les polymères : le courant de Foucault (*Eddy current*) et l'hystérèse magnétique.<sup>31</sup>

Le chauffage de polymères via le courant de Foucault repose sur la présence de matériaux conducteurs d'une taille supérieure à 100 nm au sein du matériau de polymère.<sup>31, 32</sup> Les tissus en fibres de carbones, les grilles métalliques ou encore des fibres recouvertes de métaux sont parmi

les nanocomposites les plus utilisés pour le chauffage par le courant de Foucault.<sup>31</sup> Ainsi, lorsqu'un courant alternatif circule dans un solénoïde, il en résulte en la formation d'un champ magnétique ayant la même fréquence que le courant circulant dans le solénoïde.<sup>32</sup> Lorsque le polymère contenant les nanocomposites solénoïdaux est exposé au champ magnétique alternatif, soit en étant à l'intérieur ou à l'extérieur du solénoïde, un courant électrique, dit « Courant de Foucault », est induit dans les nanocomposites.<sup>32</sup> Cette circulation de courant au sein du composite génère de la chaleur due à la résistance naturelle du matériau (Effet Joule) et permet ainsi de chauffer le polymère.<sup>31, 32</sup> Parmi les facteurs influençant la génération de chaleur résultante ( $\rho_f$ ) le long de la fibre, il y a notamment la résistivité intrinsèque du matériel ( $R_f$ ), sa longueur ( $L_f$ ) et l'aire de sa surface ( $A_f$ ).<sup>33</sup> Il est possible de relier ces paramètres via l'équation 1.1. <sup>33</sup>

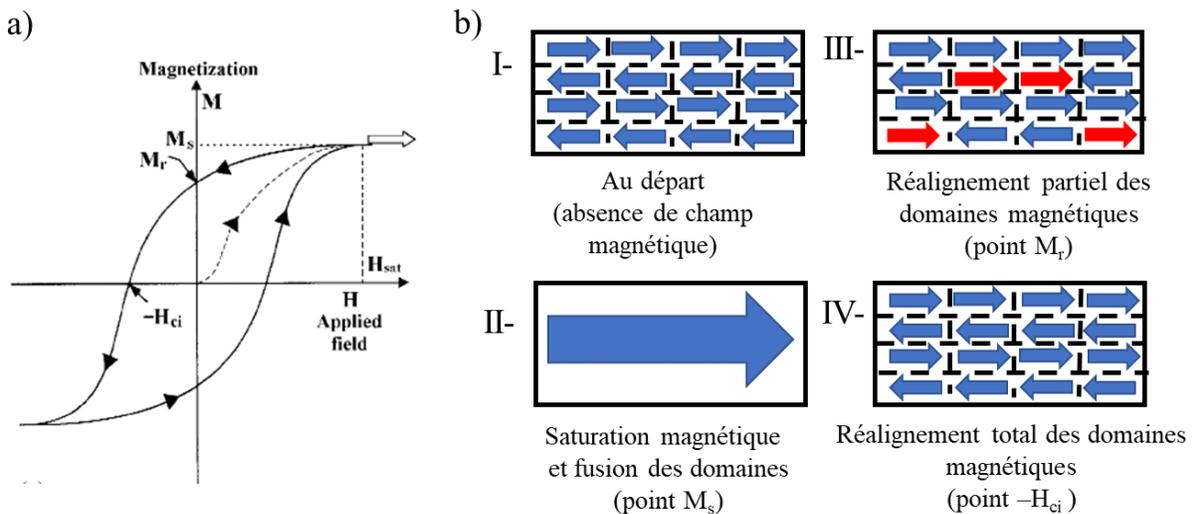
$$\rho_f = \frac{R_f A_f}{L_f} \quad (1.1)$$

Il existe cependant d'autres sources de chaleur provenant du courant de Foucault lorsque des fibres conductrices sont utilisées. En effet, en plus de l'effet Joule le long des fibres, il y a également au niveau des jonctions entre deux fibres le chauffage diélectrique et la résistance de contact qui peuvent être sources de chaleur pour le polymère.<sup>31, 33</sup> Le chauffage diélectrique aux jonctions a lieu lorsque deux fibres composites se croisent l'une au-dessus de l'autre, mais sans se toucher.<sup>33</sup> Ainsi, lorsque le courant de Foucault circule dans les nanocomposites, la matrice diélectrique (ici, une matrice de polymères) séparant les composites peut être considérée comme une résistance<sup>33</sup>. La matrice diélectrique est donc chauffée par le passage du courant de Foucault entre les nanocomposites.<sup>33</sup> Le chauffage résultant dépend notamment de la constante diélectrique du matériau, du facteur de dissipation ainsi que de la distance séparant les composites à leur croisement.<sup>33</sup> Le chauffage provenant de la résistance de contact se produit lorsque deux fibres se touchent et la chaleur résultante dépend à la fois de la résistance de contact, mais aussi de la chute de tension à la jonction.<sup>33</sup> Le chauffage de jonction, qui est produit par la combinaison du chauffage diélectrique et de la résistance de contact, est habituellement la source dominante de chauffage par courant de Foucault vis-à-vis l'effet Joule.<sup>31</sup>

Le chauffage de polymères via l'hystérèse magnétique repose quant à lui principalement sur la présence de nanoparticules magnétiques (*magnetic nanoparticle* (MNP)) d'une taille inférieure à 100 nm au sein de la matrice de polymère.<sup>31</sup> Trois phénomènes sont associés au chauffage par

induction via hystérèse magnétique : l'hystérèse magnétique, la relaxation de Néel et la relaxation de Brown.<sup>31, 34-37</sup>

L'hystérèse magnétique est un phénomène qui a lieu lorsque des particules avec sensibilité magnétique atteignent leur point de saturation magnétique lorsqu'elles sont exposées à un champ magnétique alternatif très fort.<sup>36, 38</sup> Les particules de types ferromagnétiques possèdent des domaines magnétiques.<sup>38</sup> Chez les grandes particules (tailles supérieures à 80 nm), ces domaines sont séparés par des « murs » (*domain walls*) (figure 1.7 b) I), tandis que chez les petites particules (tailles inférieures à 20 nm), dites superparamagnétiques, les domaines sont combinés ensemble et ne forme qu'un.<sup>36</sup> Lors de l'exposition à un champ magnétique, les murs des domaines s'alignent dans l'orientation du champ magnétique. Lorsque tous les domaines possèdent la même orientation, ils fusionnent et ne forment plus qu'un seul domaine (figure 1.7 b) II).<sup>36, 38</sup> On dit alors que la saturation magnétique de la particule est atteinte (point  $M_s$  de la figure 1.7 a) ).<sup>38</sup> Il est possible de suivre la magnétisation d'une particule avec sensibilité magnétique et son atteinte à la saturation magnétique à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant et le résultat est présenté sous la forme d'un graphique de la magnétisation (M) en fonction de l'intensité du champ magnétique (H) comme à la figure 1.7 a).<sup>38, 39</sup>



**Figure 1.7** a) Boucle d'hystérèse magnétique.<sup>39</sup> (Utilisation avec permission d'Elsevier, tous droits réservés) b) Illustration de l'évolution des domaines magnétiques en présence d'un champ magnétique alternatif.

Étant donné que le champ magnétique est alternatif, l'orientation des domaines magnétiques alterne constamment dans un sens et son opposé. Ainsi, la magnétisation de la molécule va changer de direction. Or, la magnétisation est une propriété dite d'« hystérèse », c'est-à-dire qu'elle dépend de son historique, et non pas de son état original.<sup>38</sup> Ainsi, au cours de la démagnétisation de la molécule dans sa direction initiale et de la remagnétisation de la molécule dans l'autre orientation, le champ magnétique appliqué sera nul et la magnétisation de la particule sera donc techniquement nulle.<sup>38, 39</sup> Or, ce ne sont pas tous les domaines qui vont tous reprendre leur orientation initiale avant l'exposition au champ magnétique, certains vont garder leur orientation induite (figure 1.7 b) III). Il y a alors rétention d'une partie de la magnétisation (point  $M_r$  à la figure 1.7 a ).<sup>38</sup> Cette rétention résulte en une perte d'énergie par la particule sous forme de chaleur.<sup>38</sup> C'est l'hystérèse magnétique.<sup>38</sup> Il faut donc appliquer une plus grande magnétisation dans le sens inverse pour que tous les domaines reprennent leur orientation initiale et la que la magnétisation de la particule soit nulle (figure 1.7 b) IV).<sup>38</sup> Cette intensité de champ magnétique pour une magnétisation de la particule de nouveau nulle est appelée champ coercitif (point  $-H_{ci}$  de la figure 1.7 a ). Si la valeur absolue du champ magnétique appliqué dépasse celle du champ coercitif, alors les domaines de champs magnétiques commenceront à s'orienter dans le sens opposé jusqu'à l'atteinte de la saturation magnétique.<sup>38</sup> Si l'orientation du champ magnétique revient dans son sens initial, alors le même phénomène de rétention et d'hystérèse aura lieu. Au final, le graphique décrit une boucle d'hystérèse magnétique (figure 1.7 a ) ) et l'aire de la boucle est proportionnelle à la chaleur produite : plus la courbe est large, plus la chaleur résultante sera importante et vice-versa.<sup>38, 39</sup>

La relaxation de Néel a lieu chez les nanoparticules superparamagnétiques et provient du changement d'axe du moment magnétique de la MNP. En effet, le domaine unique de ces nanoparticules est orienté de façon naturelle dans un axe anisotropique.<sup>35, 36</sup> Cette orientation permet de minimiser l'énergie magnétique de la particule.<sup>35</sup> Lorsque cette dernière est dans un champ magnétique dont l'orientation ne correspond pas à celle de l'axe anisotropique, l'orientation de son moment magnétique va changer pour s'orienter dans celle du champ magnétique.<sup>35</sup> Il y a donc une rotation interne du moment magnétique et ce phénomène s'appelle la relaxation de Néel.<sup>35</sup> C'est cette rotation qui produit de la chaleur au sein de la MNP et qui réchauffe ainsi la matrice de polymère. Il est possible de calculer le temps de relaxation de Néel par l'équation 1.2. <sup>35</sup>

$$\tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_a V}{kT}} \quad (1.2)$$

Ici,  $\tau_N$  correspond au temps de relaxation de Néel,  $\tau_0$  est une valeur de durée de temps correspondant au temps moyen entre deux excitations thermiques,  $K_a$  correspond à la constante d'anisotropie propre au matériau,  $V$  est le volume de la particule,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue.<sup>35, 40</sup>

La relaxation de Brown provient quant à elle du mouvement de toute la MNP.<sup>31</sup> En présence d'un champ magnétique alternatif, la MNP au complet va se réaligner dans le sens du champ magnétique. Ce réalignement entier de la MNP cause de la friction contre la matrice de polymère et cette friction provoque de la chaleur, d'où le réchauffement du polymère. Le temps que prend la molécule à réagir et s'aligner avec le champ magnétique est dit « Temps de relaxation de Brown ( $\tau_B$ ) et se calcule par l'équation 1.3.

$$\tau_B = \frac{3V\eta}{kT} \quad (1.3)$$

$V$  correspond au volume de la molécule,  $\eta$  correspond à la viscosité du milieu,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température absolue. Étant donné que c'est l'entièreté du volume de la MNP qui bouge, la relaxation de Brown ne peut avoir lieu que lorsque la MNP est libre de bouger, soit dans le cas d'un polymère fondu par exemple.<sup>31</sup> De façon générale, lorsque les deux relaxations sont possibles, la relaxation de Néel sera la principale source de chaleur chez les petites molécules, tandis que la relaxation de Brown sera dominante chez les plus grandes particules.

## 1.5 Genèses et objectifs du projet

Avant d'aborder les objectifs du présent projet, il est important d'expliquer les origines de celui-ci et de ce qui fut fait précédemment. Kaojin Wang, pendant son doctorat à l'Université de Montréal dans le groupe de recherche du professeur Zhu, a préparé des films faits avec du PCL et  $P(\text{CL-co-PDL})_{x,y}$ . Le changement de forme via CIE et MIC nécessitait un contact thermique direct, ce qui était fait par immersion dans de l'eau chauffée et dans un bain de glace. Les films de polymères étaient capables d'alterner entre la forme pliée et dépliée ainsi que tordue et droite.<sup>13</sup> Ce film de polymère présentait des avancées et propriétés intéressantes, comme le fait d'ajuster la température d'activation des polymères en fonction de la proportion en prépolymère (PCL et PDL) dans le réseau switch et le réseau permanent. Par exemple, pour avoir une température d'activation plus basse, plus de PCL était mis, tandis que pour une plus élevée, plus de PDL était mis.

Dans un second temps, des nanoparticules de PDA ont été ajoutées au moment de la synthèse des films.<sup>14</sup> La présence de ces nanoparticules permettait ainsi un chauffage indirect du film. Ainsi, lorsqu'exposé à de la lumière UV, un effet photothermique se produisait au sein des nanoparticules et la chaleur produite se propageait dans le film, augmentant ainsi la température de ce dernier. Lorsque la température du film dépassait la  $T_{fsw}$ , le MIC se produisait et un changement de forme était observé. Lorsque la lumière était fermée, l'effet photothermique cessait, le film se refroidissait et le CIE avait lieu, provoquant le retour à la forme originelle. Plus la teneur en PDA était importante, plus la température du film était élevée pour un même temps d'exposition à la lumière bleue de la lampe ( $\lambda \approx 400-500$  nm et irradiance de  $350$  mW/cm<sup>2</sup>).<sup>14</sup> Ainsi, pour une teneur de 0,025 % en poids équivalent (% wt) la température maximale atteinte était d'environ 55 °C, tandis qu'elle était d'environ 75 °C pour un film avec 0,15 % wt.<sup>14</sup> De plus, la capacité du film à se plier/déplier, soit la cinétique des mouvements, dépendait aussi de la teneur en PDA. Pour atteindre un angle de 115 °, le film avec 0,025 % wt en PDA prenait environ 35 secondes, tandis que cela ne prenait que 18 secondes pour le film avec 0,15 % wt en PDA. L'effet photothermique permettait des applications intéressantes, comme par exemple celle d'un muscle artificiel capable de soulever 3500 fois son poids ou encore en robotique, puisque le film était capable d'avancer sur une plateforme avec un relief fait d'unité de répétition triangulaire lorsqu'il était exposé à de courtes et rapides expositions successives de lumière.

Étant donné la synthèse des polymères faite par CALB et leur biocompatibilité, une application dans le domaine biomédical fut pensée pour le film avec des nanosphères de PDA. Il était par exemple question d'une utilisation éventuelle de film dans la fabrication d'une endoprothèse vasculaire. Or, les possibilités dans le domaine de la santé étaient réduites, considérant le fait que la lumière UV ne peut pas traverser le derme et l'épiderme du corps. De plus, la température moyenne normale du corps humain, environ 37,5 °C, est supérieure à la température de cristallisation du PCL, mais inférieure à sa température de fusion, ce qui fait qu'aucun mouvement n'est possible dans le corps. Pour régler ce problème, des copolymères de  $P(CL-co-PDL)_{x,y}$  possédants des températures de fusion et de cristallisation variables selon la composition chimique des copolymères furent préparés.<sup>13, 14</sup>

Kaojin Wang a obtenu son doctorat en 2018 et en 2020, il fut décidé de poursuivre cette recherche. Dans ce projet, il fut voulu d'utiliser les mêmes polymères et le même type de film,

mais ayant la capacité d'être chauffé de façon indirecte de deux façons, dont une avec la lumière. Ainsi, parmi les multiples autres options disponibles, un chauffage à l'aide d'un champ magnétique fut choisi comme étant un moyen simple et sécuritaire d'obtenir une autre source de chauffage indirect. D'ailleurs, comme mentionné précédemment, cette méthode est déjà utilisée pour de nombreux prototypes d'instruments biomédicaux faits avec des SMP.

Ainsi, le présent projet de maîtrise avait comme objectif général de procéder à la synthèse de polymères et à la préparation d'un film de ces polymères de type 2W-SMP répondant à la fois à un stimulus lumineux et à un stimulus magnétique. Pour atteindre et évaluer la réussite de ce but, trois sous-objectifs furent identifiés. Le premier était de préparer des nanoparticules d'oxydes de fer enrobées de PDA ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$ ). Le second était d'ajouter les nanoparticules aux films et de tester les effets photo et magnétothermiques du composite résultant. Finalement, le dernier sous-objectif avait une visée plus théorique que les deux précédents et visait à mieux comprendre le phénomène du MIC et CIE en déterminant s'ils entraînaient un changement de volume du film.

## 2. Méthodes d'analyse

Dans ce second chapitre, les principales méthodes d'analyses utilisées dans le projet seront détaillées. Tout d'abord, la résonance magnétique nucléaire (RMN) sera brièvement expliquée, suivie d'une explication plus approfondie de la technique de la calorimétrie différentielle à balayage, mieux connue par son nom anglais de *differential scanning calorimetry* (DSC). La RMN permet de déterminer des propriétés physiques comme la structure et la masse molaire des polymères synthétisés. La DSC quant à elle est très utile pour identifier les températures d'évènements thermiques, comme la fusion et de cristallisation, des polymères de PCL et P(Cl-co-PDL)<sub>x,y</sub>. Ensuite, l'analyse thermogravimétrique (TGA) sera présentée. La TGA permet principalement de déterminer la composition massique d'un échantillon. Finalement, l'analyse mécanique dynamique (DMA) sera présentée. La DMA est la méthode d'analyse la plus importante dans le projet, car elle permet non seulement la caractérisation des propriétés mécaniques des films, mais l'évaluation des propriétés de CIE et de MIC dans les films de types 2W-SMP.

### 2.1 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui permet entre autres l'identification de structures moléculaires organique. Elle repose sur les propriétés magnétiques du noyau (notamment le spin et la constante gyromagnétique) des atomes.<sup>41-43</sup> Les échantillons soumis à la RMN sont dissouts dans des solvants deutérés, comme le CDCl<sub>3</sub>, et exposés à un champ magnétique dont la fréquence est très élevée, se situant dans les centaines de MHz. Certains atomes présents dans la molécule possèdent une réactivité qui leur sont propre lorsqu'exposés au champ magnétique. Les résultats de la RMN sont, de façon générale, représentés par des spectres de RMN dans lesquels les pics présents sont associés à un ou des atomes. Par exemple, dans la RMN du proton (<sup>1</sup>H RMN), les pics présents sont causés par la réactivité des protons au champ magnétique selon les groupements d'atomes présents autour d'eux.<sup>41-43</sup> Il est possible d'identifier l'atome ou le groupement d'atomes aux pics en fonction de caractéristiques précises de ces derniers, comme le déplacement chimique ou la valeur de l'intégration du pic. Pour plus de détails et d'explications sur la RMN et ses principes, d'excellents articles furent publiés ou encore des manuels de référence très détaillés sont également disponibles.<sup>41-43</sup>

Il est cependant important de mentionner que, en plus de l'identification de la structure moléculaire, la RMN permet l'identification d'autres propriétés physiques chez les polymères, notamment le nombre d'unités de répétition et leur masse molaire. En effet, en identifiant le signal associé à un proton sur une unité de répétition et en l'intégrant, il est possible d'estimer la quantité de protons présents associés à ce signal et donc, le nombre d'unités de répétition. Dans des cas plus complexes, il est également possible de faire un ratio de signal en comparant le signal associé à une unité de répétition vis-à-vis le signal d'un signal d'un groupement qui n'est pas répétitif. C'est cette technique qui sera utilisée dans l'analyse des polymères utilisés. Ainsi, dans le projet, la spectroscopie  $^1\text{H}$  RMN est utilisée pour déterminer la structure des polymères synthétisés et pour déterminer leur masse molaire. La spectroscopie  $^1\text{H}$  RMN fournit également d'autres informations pertinentes sur les polymères comme leur tacticité ou la dynamique des chaînes, cela dépasse néanmoins les limites du présent projet.

## 2.2 Calorimétrie différentielle à balayage

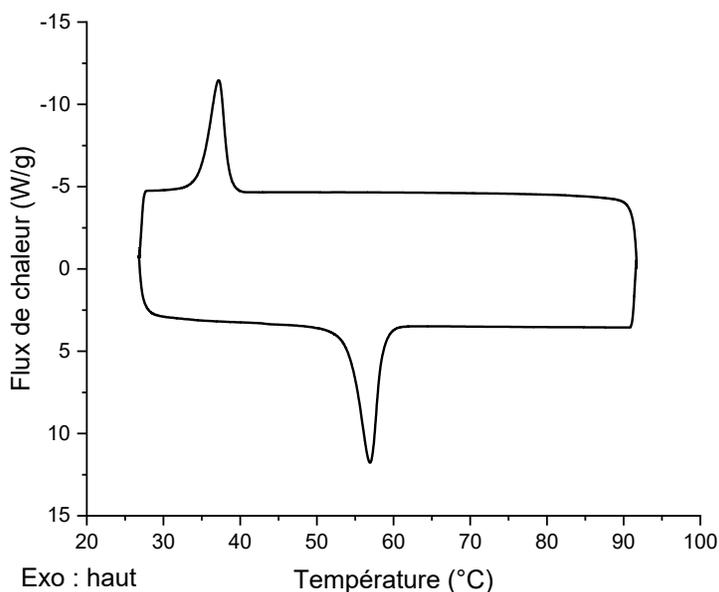
La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode d'analyse très utilisée et permet l'identification et l'analyse de diverses propriétés physiques des polymères, et plus particulièrement des phénomènes impliquant des changements de capacité thermique ou d'enthalpies.<sup>43, 44</sup> Il est notamment possible de déterminer à quelle température la transition vitreuse, la fusion et la cristallisation d'un polymère a lieu ainsi que l'enthalpie qui leur sont associés. Pour faire une analyse DSC à l'aide d'un instrument d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (figure 2.1), il faut mettre dans une capsule d'aluminium entre deux et trois milligrammes de polymères puis la sceller fermement avec un couvercle d'aluminium.



**Figure 2.1** Instrument d'analyse calorimétrique différentielle à balayage de type Q1000.

Une référence est également préparée avec une capsule vide également scellée. Avant de lancer l'analyse, il est important de procéder à la calibration de l'instrument. Pour ce faire, de l'indium est la référence de calibration la plus souvent utilisée. Ainsi, une capsule avec une quantité précise d'indium ainsi qu'une capsule de références vide sont placées dans une dans une fournaise isolée hermétiquement de l'extérieur, chacune sur un réceptacle précis. Il y a un réceptacle pour l'échantillon et un autre pour la référence, soit la capsule vide. La calibration se fait en chauffant l'indium pour s'assurer que la température et l'enthalpie de fusion correspond bel et bien à ce qui est théoriquement attendu. Une fois la calibration faite, il est possible de procéder à l'analyse désirée. Ainsi, les capsules de référence et avec l'échantillon sont ensuite placées à leur tour sur les réceptacles. Chaque réceptacle possède un thermocouple qui mesure la température de la capsule. Il existe deux types de fonctionnements possibles de DSC : puissance compensatrice (*power compensation*) ou par flux de chaleur (*heat flux*)<sup>44, 45</sup> Dans le premier type, chaque réceptacle possède un élément chauffant qui lui est propre, tandis que dans le second, les deux réceptacles sont chauffés avec le même élément chauffant.<sup>44, 45</sup> Dans les deux cas, de façon générale, la chambre va être chauffée par le ou les éléments chauffants sur une plage de température à un certain rythme, puis refroidie à un certain rythme également. Il est possible de faire successivement plusieurs cycles de chauffe et de refroidissements à des rythmes de températures précis, comme par exemple chauffer à 5 °C/min ou garder isotherme à 0 °C pendant 10 min. La vitesse de chauffe est importante, car elle influence la précision des résultats obtenus. Une vitesse lente donnera des résultats plus précis qu'une vitesse de chauffe plus rapide. Au courant de ces cycles, il est attendu que les températures de la transition vitreuse, de la fusion et de la cristallisation de l'échantillon de polymères soient dépassées et, ce faisant, l'échantillon va passer d'un état solide à un état caoutchouteux, fondre et se cristalliser respectivement. Or, pendant ces événements, il y aura une variation de l'enthalpie thermique de l'échantillon (la  $T_g$  et la fusion sont endothermiques, tandis que la cristallisation est exothermique) et c'est cette variation qui sera mesurée par l'instrument.<sup>44, 45</sup> Dans une DSC à puissance compensatrice, la capsule avec l'échantillon est maintenue à la même température que celle de référence tout au long de l'analyse. Cependant, l'apport en chaleur à la capsule avec l'échantillon varie en fonction de la variation d'enthalpie de ce dernier : plus de chaleur sera nécessaire lors d'un événement endothermique et, inversement, moins de chaleur sera fournie lors d'un événement exothermique. C'est cette différence d'apport de chaleur qui est mesurée par la DSC et permet l'identification des divers événements thermiques.<sup>44, 45</sup> Le graphique

résultant, appelé un thermogramme, est ainsi présenté avec la variation de puissance en fonction de la température de la chambre. Dans le cas d'une DSC possédant un fonctionnement par flux de chaleur, les cellules de références et d'échantillon sont chauffées de la même façon par le même apport de chaleur. La DSC mesure la différence de température ( $\Delta T$ ) entre la capsule de référence et la capsule avec échantillon. Hors évènement thermique, le  $\Delta T$  sera de 0 °C, mais lors d'un évènement thermique, le  $\Delta T$  ne sera plus de 0 °C (positif lors de la cristallisation de l'échantillon, négatif lors de la  $T_g$  et la fusion du polymère).<sup>44, 45</sup> Ainsi, le thermogramme présente le  $\Delta T$  en fonction de la température de la chambre. Dans les deux cas, les évènements thermiques sont identifiables par la présence de pics (pics de fusion et de cristallisation) ou de déviation de la ligne de base pour la  $T_g$ . Dans le présent projet, c'est une DSC de type flux de chaleur qui fut utilisée. La figure 2.2 suivante présente un exemple typique d'un thermogramme d'un cycle de chauffe et de refroidissement d'un polymère de PCL.



**Figure 2.2** Exemple typique d'un thermogramme de polymère de type PCL.

Comme il est possible de voir sur la figure ci-dessus, deux pics sont présents. Le pic positif, à environ 57 °C, correspond au pic de fusion du polymère, tandis que le pic négatif, à environ 37 °C, correspond au pic de cristallisation. L'orientation des pics dépend de l'échelle utilisée. Dans le présent cas, les réactions endothermiques sont vers le bas (échange de chaleur positif), tandis que

les réactions exothermiques sont orientées vers le haut (échange de chaleur négatif). Cette orientation peut cependant varier selon la représentation choisie.<sup>44, 45</sup>

## 2.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (mieux connue sous son nom anglais *thermogravimetric analysis* (TGA)) est une méthode d'analyse qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon en fonction de la température à laquelle il est exposé.<sup>46, 47</sup> Pour ce faire, l'échantillon est déposé dans un petit contenant circulaire, communément appelé un creuset, et ce dernier est placé sur une balance dans l'instrument (communément appelé TGA) (figure 2.3).



**Figure 2.3** Instrument pour analyse thermogravimétrique de type SDT Q600.

La masse du creuset est préalablement mesurée et soustraite de la masse totale afin de tenir compte que de la masse de l'échantillon. La chambre dans laquelle l'échantillon se situe est ensuite chauffée. Au fur et à mesure que la température augmente, l'échantillon va progressivement se dégrader et l'instrument va mesurer cette perte de poids. Ainsi, le résultat final se présente sous la forme d'un graphique de la masse (ou du pourcentage massique) de l'échantillon en fonction de la température. La gamme de température de chauffage varie en fonction de l'échantillon et de l'analyse désirée, mais les TGA les plus performantes peuvent chauffer jusqu'à 1 500 °C.<sup>47</sup> Dans une TGA classique, il existe habituellement deux types de balances possibles : Chargement par le bas (*bottom-loading* ou *hangdown*) ou chargement par le haut (*top loading*).<sup>47</sup> Dans le premier mode, le creuset avec l'échantillon est suspendu dans le vide et relié à la balance via un crochet au bout d'une tige. Dans le second mode, le creuset est déposé directement sur la balance. Les deux systèmes sont équivalents et chacun offre d'excellents résultats.<sup>47</sup>

L'instrument utilisé pour le projet de recherche n'est cependant pas une TGA « classique », mais plutôt une TGA combinée à une DSC (TGA-DSC), dont le mode de fonctionnement ne correspond pas exactement à ceux présentés précédemment. Dans une TGA-DSC, il y a en fait deux plateaux à balances : l'un pour l'échantillon et l'autre pour une référence (creuset vide). Les plateaux sont reliés à l'horizontale à une balance via deux tiges, dans lesquelles il y a un thermocouple, permettant ainsi la fonction DSC. Comparé à la TGA classique, la présence du plateau de référence permet de corriger les valeurs provenant de variation de l'instrument et non de l'échantillon en lui-même. Les TGA-DSC offrent également une meilleure sensibilité et une meilleure ligne de bases avec moins de bruits, corrigées par le plateau de références.

Il existe plusieurs types et modèles de creusets utilisés en fonction de la marque de l'instrument, du mode de TGA ainsi que de l'analyse désirée. Il y a par exemple les creusets en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui sont conçus pour un usage unique et sont relativement peu coûteux (environ 20 \$ par creuset). Ils sont principalement utilisés pour les composés inorganiques ou tout autre composé dont la dégradation entraîne un risque d'endommager ou de contaminer de façon permanente le creuset. Leur température maximale d'utilisation est de 1 500 °C. Il est éventuellement possible de réutiliser le creuset pour 2 ou 3 fois à condition de bien nettoyer le creuset à la flamme et, préférablement, que ce soit le même échantillon qui soit analysé (ou de même nature du moins). Un autre type de creusets sont ceux en platine (Pt), qui sont conçus pour un usage multiple (jusqu'à 20 fois), avec nettoyage à la flamme entre chaque utilisation, et sont plus chers que ceux en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (250 \$ par creuset). Ils sont utilisés pour l'analyse de composés organiques et ont une température maximale d'utilisation de 1 000 °C. Hormis l'alumine et le platine, il y a également des creusets en aluminium ainsi qu'en céramique qui peuvent être utilisés. Il existe principalement deux modèles de creuset, tout dépendant du modèle de TGA utilisé. Dans une TGA de type chargement par le haut, les creusets sont dépourvus du crochet de fixation et sont tous simplement déposés directement sur la balance. Dans une TGA de chargement par le bas les creusets ont un crochet de fixation à leur sommet leur permettant de s'accrocher à la tige de fixation de la balance.

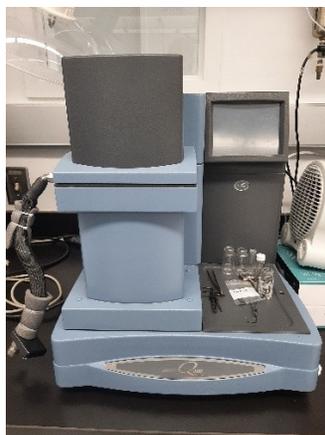
Hormis le creuset, il est important de considérer d'autres paramètres lors d'une analyse TGA. Il y a tout d'abord le taux de chauffe auquel l'analyse est effectuée. En effet, plus le taux de chauffe est bas, meilleure sera la résolution du graphique final.<sup>46,47</sup> Cela s'explique principalement par le

fait qu'un taux de chauffe plus bas permet de diminuer la différence de température entre la fournaise et l'échantillon dans le creuset.<sup>46</sup> Ainsi, dans l'éventualité où un échantillon présente plusieurs réactions successives de dégradation massive sur un faible écart de température, il sera possible de mieux les distinguer avec un lent taux de chauffe, au lieu d'apparaître comme une seule et même réaction avec un taux de chauffe plus rapide.<sup>46</sup> Habituellement, le taux de chauffe standard est de 20 °C/min, mais un taux de 10 °C/min est souvent utilisé si une meilleure résolution est désirée.<sup>47</sup> Un autre élément important est le poids de l'échantillon. Plus sa masse est importante, plus il y a un risque d'une distribution non uniforme de la chaleur et donc, une analyse faussée.<sup>46</sup> <sup>47</sup> Il est donc préférable d'avoir une masse relativement petite, entre 1 et 50 mg de façon générale. L'échantillon peut être liquide ou solide. Dans le cas de ce dernier, il est préférable, si possible, d'avoir l'échantillon en petits morceaux ou même en poudre, au lieu d'un seul gros morceau, car cela favorise une distribution de chaleur uniforme.<sup>46, 47</sup> Enfin, un dernier élément à prendre en compte est l'atmosphère dans laquelle l'analyse a lieu. Effectivement, il est important d'exposer continuellement la fournaise réactionnelle à un flux de gaz afin de non seulement maintenir l'atmosphère de la réaction constante, mais aussi d'évacuer tous les produits gazeux résultant de la réaction de dégradation de l'échantillon.<sup>46, 47</sup> Il est possible d'utiliser plusieurs types de gaz dépendant des conditions analytiques voulues. Si une atmosphère inerte est voulue, le N<sub>2(g)</sub> ou l'Ar<sub>(g)</sub> sera utilisée, tandis que si des conditions oxydatives sont désirées, alors l'air ou O<sub>2(g)</sub> peuvent être utilisées.<sup>46,47</sup> Il est également possible de faire des analyses de TGA avec du CO<sub>2(g)</sub> ou encore, dans de rares cas, du H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub>.<sup>46</sup> La TGA est utilisée dans divers secteurs de la chimie. Elle peut être utilisée en chimie analytique pour déterminer la composition en poids de différents mélanges de substances ou pour déterminer la pureté d'un produit.<sup>46, 47</sup> Elle est également utilisée en chimie inorganique pour notamment confirmer le nombre de molécules d'eau d'un complexe, identifier les différentes réactions de décompositions et de dégradations ou encore pour identifier la présence de ligands volatils dans un complexe.<sup>46,47</sup> Enfin, la TGA est utile en chimie des polymères, surtout pour des analyses de pyrolyses.<sup>46,47</sup>

## 2.4 Analyse mécanique dynamique

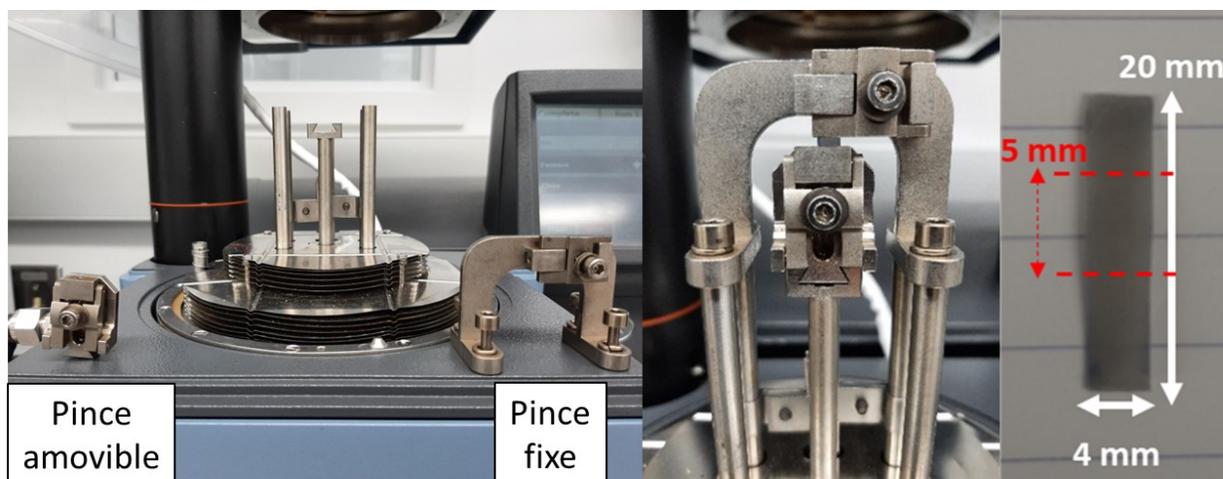
L'analyse mécanique dynamique (*dynamic mechanical analysis* (DMA)) est le nom d'une technique de mesure permettant de mesurer différentes propriétés mécaniques de matériaux.<sup>48, 49</sup> Des instruments de mesures, communément appelés DMA, font ces mesures. Parmi les propriétés

mesurées par un instrument de DMA (figure 2.4), il y a notamment les différents modules d'élasticité (tension, compression, cisaillement, etc.), le pourcentage d'étirement (*strain*) à la fracture ou encore la contrainte appliquée à un matériau.<sup>48,49</sup> Diverses industries utilisent la DMA telles que les fabricants de voitures pour les coussins gonflables, les fabricants de matériaux pour le développement d'adhésifs ou de peintures ainsi que le milieu biomédical pour l'évaluation de prothèses de hanches ou de valves cardiaques synthétiques.<sup>48</sup>



**Figure 2.4** Instrument d'analyse mécanique dynamique de type Q800.

La DMA est un instrument polyvalent, car, dépendant de l'analyse voulue, il est possible d'installer différents types de pinces/modules d'analyse. Dans le cadre du présent projet, les pinces de tensions uniaxiales furent utilisées et c'est ce modèle qui sera décrit, mais il est important de mentionner qu'il est possible d'installer des pinces de compression, de cisaillement, etc. Les pinces de tensions uniaxiales sont composées deux éléments : une pince fixe et une pince amovible, comme illustré à la figure 2.5.



**Figure 2.5** Pince amovible et pince fixe détachées de leurs supports (gauche), pinces amovibles et fixes vissées sur leurs supports avec échantillon de film au centre (centre) et dimensions typiques d'un échantillon de film de polymère lors d'une analyse de DMA dans le présent projet (droite).

L'échantillon de matériel à analyser est serré entre les deux pinces. Il est également possible de voir que l'échantillon n'est pas analysé sur toute sa longueur (20 mm), mais uniquement sur une section de celle-ci (5 mm, délimitée par les pointillés rouges). En effet, lors d'une analyse, il faut tenir compte qu'il faut attacher l'échantillon entre les pinces, d'où le besoin d'avoir un échantillon plus long. Cependant, la longueur mesurée par la DMA de l'échantillon correspond à la distance entre les deux pinces. La pince amovible visée à son support qui est une tige de métal amovible liée à un moteur et peut appliquer une force d'étirement à l'échantillon allant de 0,0001 jusqu'à 18 N. La variation de position de la pince amovible (reflétant l'étirement et la contraction de l'échantillon) est mesurée par un *linear variable differential transformer* (mieux connu en français par son acronyme LVDT) ou encore par un encodeur optique.<sup>48</sup> Un encodeur optique est utilisé par la DMAQ800. Les pinces s'installent en les visant sur des supports dédiés dans la chambre d'analyse de la DMA. Cette dernière est entourée par une fournaise amovible composée d'éléments chauffants. Grâce à ces derniers, il est possible de faire des analyses jusqu'à 600 °C. Lors d'analyse à température pièce, il est possible de faire l'analyse avec la fournaise ouverte afin d'observer visuellement l'analyse en cours. Il est cependant préférable de toujours faire les analyses avec la fournaise fermée, même s'il n'y a pas de chauffage afin d'éviter toute influence externe de l'environnement.

Un élément capital dans l'utilisation de la DMA est l'étalonnage de l'appareil avant chaque séance de mesure ou lors de l'installation d'un nouveau type de pince. L'étalonnage se divise en

deux types : l'étalonnage de la position et l'étalonnage de la pince. La calibration de la position consiste à s'assurer que le lecteur optique lise bien la bonne position de la tige de métal à laquelle la pince amovible est attachée. Ainsi, les mesures de position de la pince amovible seront exactes. L'étalonnage de la pince comporte trois parties. La première consiste à peser le poids total de la pince amovible afin que la DMA prenne en compte cette valeur lorsqu'elle applique et mesure une force appliquée à l'échantillon. La seconde consiste à fixer une petite pièce de métal (jauge de mise à zéro « *offset gauge* ») d'une longueur précise à la pince fixe pour que l'appareil puisse mesurer cette longueur et déterminer la longueur dite « zéro » d'un échantillon selon le type de pince utilisée. La position zéro d'un échantillon variant selon le type de pince utilisée, cela explique pourquoi il faut faire cet étalonnage en plus de l'étalonnage de position de la DMA. La dernière partie de l'étalonnage de la pince permet de déterminer le degré de flexibilité (complaisance) de la pince afin que l'appareil prenne en compte cette flexibilité lors de ses mesures. Pour se faire, une mince et petite feuille d'acier est placée entre les deux pinces avant que l'appareil ne mesure la flexibilité de la pince. Pour une pince de type tension axiale, le degré de compliance devrait être inférieur à  $0,5 \mu\text{m/N}$ .

Il est possible de faire varier de multiples paramètres lors d'une expérience de DMA. Ainsi, la force appliquée sur l'échantillon peut être constante, cyclique (avec une fréquence de 0,1 à 200 Hz) ou appliquée de façon croissante (dite en « rampe »). Il est même possible de faire une combinaison des trois modes d'application dans une même séquence d'analyse. Un autre facteur pouvant être varié est le degré d'humidité qui peut être changé grâce à un humidificateur relié accessoirement à la chambre d'analyse. Tel que mentionné précédemment, la fournaise permet de réchauffer la température à laquelle l'analyse a lieu. Il est également possible de refroidir la chambre jusqu'à  $-145 \text{ }^\circ\text{C}$  à l'aide d'un accessoire de refroidissement gazeux (*gas cooling accessory* (GCA)). Le GCA consiste en un vase Dewar avec de l'azote liquide maintenu à basse température et dans lequel il y a une tige centrale comportant des éléments chauffants. Ainsi, lorsque la chambre d'analyse de la DMA doit être refroidie, un courant circule dans les éléments chauffants du GCA et, par effet joule, ces derniers produisent de la chaleur, ce qui provoque l'ébullition de l'azote liquide. L'azote gazeux, extrêmement froid, est acheminé via un tube isotherme vers la chambre d'analyse, provoquant le refroidissement de la chambre et de l'échantillon à l'intérieur. Lorsque la chambre ne doit plus être refroidie, une valve du GCA se referme, l'azote gazeux ne sort plus du GCA et le refroidissement cesse. Tout comme le chauffage, il est possible de contrôler le taux de

refroidissement. Un élément important à mentionner est le fait que le GCA offre un meilleur contrôle lors de refroidissement d'échantillon. Par exemple, si l'échantillon est chauffé à 90 °C puis doit être refroidi à 0 °C à un rythme de - 5 °C/min, alors le GCA est indispensable, la DMA seule ne pouvant pas offrir un taux de refroidissement aussi efficace et précis.

Comme mentionné précédemment, plusieurs propriétés mécaniques sont mesurées via la DMA. Dans ce projet, l'une des propriétés d'intérêt était le pourcentage d'étirement ( $\varepsilon$ ), mieux connu en anglais sous le nom de « *strain* ». Effectivement, le MIC et le CIE sont tous les deux mesurés par la variation de  $\varepsilon$ . Le  $\varepsilon$  se calcule par l'équation 2.1 suivante

$$\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0} \times 100 \% \quad (2.1)$$

Dans l'équation ci-haut,  $l_0$  correspond à la longueur originale de l'échantillon et le  $l$  est la longueur de l'échantillon suite à son étirement ou sa contraction. Ainsi, un  $\varepsilon$  positif indique que l'échantillon est plus long que sa longueur originale, tandis qu'une valeur négative indique que l'échantillon est plus petit qu'initialement. Lors du MIC, la valeur de  $\varepsilon$  doit diminuer, alors qu'elle doit augmenter lors du CIE. Une autre propriété d'intérêt dans ce projet est la contrainte (*stress* en anglais). En effet, lors du chauffage initial de l'échantillon, une force est appliquée à l'échantillon afin d'induire un certain degré d'ordre dans les chaînes des polymères de PCL et P(CL-co-PDL)<sub>x,y</sub>. Cette force est appliquée par la pince mobile de la DMA qui tire sur l'échantillon. Toutefois, les dimensions des échantillons testés peuvent varier et cela peut être problématique, surtout s'il faut reproduire des résultats avec des échantillons de plus grande ou plus petite échelle. Ainsi, il est plus juste d'exprimer la force appliquée via la contrainte ( $\sigma$ ), qui correspond à la force appliquée à l'échantillon ( $F$ ) divisée par l'aire de l'échantillon ( $A$ ), comme le montre l'équation 2.2 suivante.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.2)$$

Ainsi, une force de 1 N appliquée sur surface de 1 m<sup>2</sup> correspond à une contrainte de 1 Pa. Ainsi, dans les différents articles sur les SMP, il est commun de retrouver les valeurs de contrainte appliquée sur l'échantillon. Cependant, dans le présent projet de maîtrise, étant donné que tous les échantillons testés sur la DMA avaient les mêmes dimensions au dixième de millimètre près (5 mm de longueur par 4 mm de large et une épaisseur moyenne de 0,30 mm), les données de force appliquées furent conservées.

Au-delà des analyses de propriétés mécaniques, la DMA et le GCA, sont indispensables dans le présent projet. En effet, c'est par eux qu'il est possible de mesurer le MIC et le CIE des 2W-SMP. Une fois le film synthétisé, ce dernier n'a pas encore ces propriétés. Pour y arriver et les mesurer, il faut fixer un échantillon du film entre les pinces de tensions axiales dans la chambre de la DMA. Le film est d'abord chauffé par la fournaise de la DMA, puis déformé par la pince amovible et refroidi par le GCA. Une fois refroidi, la pince amovible cesse de tirer le film ( $F = 0$  N) et puis le film est ensuite successivement chauffé par la fournaise et refroidi par le GCA. C'est suite à ce traitement que le MIC et le CIE sont instaurés dans l'échantillon et que la DMA peut évaluer ces phénomènes en suivant la variation de  $\varepsilon$  selon la température de la chambre.

## 3. Partie expérimentale

### 3.1 Produits et réactifs utilisés

La CALB ( $\geq 5\ 000$  U/g, recombinée, exprimée par *Aspergillus niger*), le  $\epsilon$ -CL (97 %), le  $\omega$ -PDL ( $\geq 98$  %, Qualité Alimentaire), le chlorure de méthacryloyl (97 %, contient  $\sim 200$  ppm de monométhyl éther hydroquinone comme stabilisant), le pentaérythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) ( $>95$  %), le 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (99 %), l'oxyde de fer (II,III) (nanopoudre, taille des particules de 50-100 nm (microscopie à balayage électronique), 97 % trace de métaux basiques), Trizma<sup>®</sup> base (Standard primaire et tampon,  $\geq 99$  % (titration), cristallin), l'hydru de calcium (qualité réactif, 95 %), le pentoxyde de phosphore (97 %) et le chloroforme deutéré (99,8 % atome D) proviennent de la compagnie Sigma-Aldrich. Le DEG (qualité réactif), le dichlorométhane (DCM) (certifié ACS, stabilisé), le chloroforme (certifié ACS, stabilisé, approximativement 0,075 % d'éthanol comme préservatif) et le méthanol (certifié ACS) proviennent de la compagnie Fisher Chemical. Le toluène (test (GC, corrigé pour l'eau) Min. 99 %) et la triéthylamine (99 %) proviennent de la compagnie Anachemia. La dopamine-HCl ( $> 98,0$  %) provient de la compagnie TCI America. L'acide chlorydrique (ACS, Molarité Nominale = 12.1 M ou N) provient de la compagnie EMD chemicals. L'éthanol (anhydre) provient de la compagnie Les alcools du commerce par Greenfield Global.

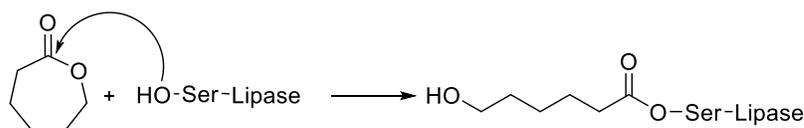
Avant leur utilisation, le toluène, le DCM, la triéthylamine ainsi que le  $\epsilon$ -CL furent chacun combinés à de l'hydru de calcium sous  $N_2$  pendant 24 h puis distillés sous  $N_2$  afin de ne récupérer que le distillat pur. Une fois la distillation finie, le ballon contenant le distillat était immédiatement sellé avec un septum et de la parafilm puis bullé sous  $N_2$  pendant 10 minutes. Également, la CALB et le  $\omega$ -PDL furent séchés dans une cloche à vide en présence du pentoxyde de phosphore pendant 24 heures avant d'être utilisés.

## 3.2 Synthèse des polymères

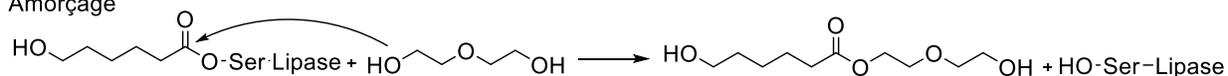
### 3.2.1 Polymérisation enzymatique à ouverture de cycle

Comme mentionné en introduction, le PCL et le  $P(\text{CL-co-PDL})_{x,y}$  furent obtenus par e-ROP en utilisant la CALB. La polymérisation a lieu au site actif de la CALB, qui est un acide aminé sérine. Elle a lieu en trois étapes représentées à la figure 3.1. La première étape consiste en la formation d'un complexe dit enzyme-monomère activé via une attaque du groupement alcool de la sérine envers le carbone du groupement carbonyle de la lactone, ce qui provoque l'ouverture du cycle.<sup>27, 28</sup> Ensuite, le complexe subit une attaque nucléophile de la part du co-initiateur qui vient se lier au monomère ouvert et libère le site actif de l'enzyme; c'est l'étape d'amorçage.<sup>27, 28</sup> Finalement, la dernière étape, la propagation, consiste en une attaque nucléophile de la terminaison alcool de la chaîne grandissante du polymère envers un carbone du groupement carbonyle du complexe.<sup>27, 28</sup>

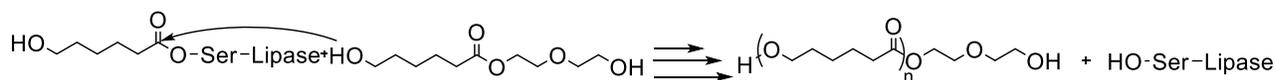
Formation du complexe enzyme-monomère activé



Amorçage



Propagation



**Figure 3.1** Les 3 étapes de la e-ROP menant à la formation du PCL.

### 3.2.2 Protocole de synthèse du polycaprolactone

La synthèse du PCL est basée d'après deux méthodes préexistantes.<sup>13, 50</sup>

Dans un ballon de 100 mL avec barreau magnétique, mettre la CALB (1 g). Sceller le ballon avec un septum et de la parafilm, mettre une aiguille dans le septum et laisser sous  $\text{N}_2$  sec pendant 10 minutes. Ajouter à l'aide d'une seringue le  $\epsilon$ -CL purifié (9,4 mL) et le DEG (0,1 mL). Mettre le ballon sous agitation et ajouter au goutte-à-goutte le toluène purifié (18,8 mL) à l'aide d'une seringue. Retirer l'aiguille du septum et sceller de nouveau avec la parafilm. Ensuite, mettre le

ballon dans un bain d'huile préchauffé à 70 °C et laisser sous agitation magnétique pour 4 heures. Cessez l'agitation et retirer le ballon du bain d'huile. Retirer le septum du ballon et mettre du chloroforme en excès. À l'aide d'un flacon Büchner, filtrer le milieu réactionnel pour isoler la CALB. Transférer le filtrat dans un ballon de taille adéquate et évaporer le plus de toluène possible du filtrat à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à ce que le contenu du ballon devienne blanchâtre et visqueux. Dans un erlenmeyer de 250 mL, mettre du méthanol (MeOH) (environ 200 mL), ajouter un barreau magnétique et le sceller à l'aide d'un septum. Mettre l'erlenmeyer à refroidir au congélateur ou dans un bac de glace sèche environ 10 minutes. Ensuite, mettre l'erlenmeyer sous agitation magnétique et procéder à la précipitation du polycaprolactone en ajoutant au goutte à goutte le contenu du ballon dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pipette pasteur. À l'aide d'un flacon Büchner, filtrer le méthanol et récupérer le polymère précipité. Mettre ce dernier à sécher sous vide à 40 °C pour 24 heures.

### 3.2.2 Protocole de synthèse du poly(caprolactone-*co*-pentadécalactone)

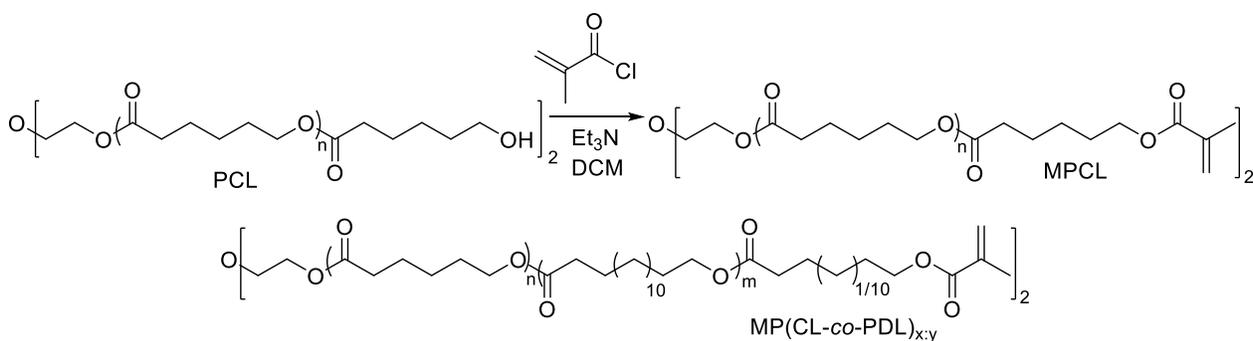
La synthèse du P(CL-*co*-PDL)<sub>x:y</sub> se base d'après deux méthodes préexistantes.<sup>51</sup> Exemple de synthèse du P(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub>. Les quantités de ω-PDL et de ε-CL sont ajustées pour le P(CL-*co*-PDL)<sub>1:1</sub>.<sup>13, 51</sup>

Dans un ballon de 100 mL avec barreau magnétique, mettre la CALB (0,5 g) et le ω-PDL (6,81 g). Sceller le ballon avec un septum et de la parafilm. Sceller le ballon avec un septum et de la parafilm, mettre une aiguille dans le septum et laisser sous N<sub>2</sub> sec pendant 10 minutes. Ajouter à l'aide d'une seringue le ε-CL purifié (1,57 mL) et le DEG (0,05 mL). Mettre le ballon sous agitation et ajouter au goutte-à-goutte le toluène purifié (20 mL) l'aide d'une seringue. Ensuite, mettre le ballon dans un bain d'huile préchauffé à 70 °C et laisser sous agitation magnétique pour 4 heures en retirant l'aiguille du septum et sceller de nouveau avec la parafilm. Cessez l'agitation et retirer le ballon du bain d'huile. Retirer le septum du ballon et mettre du chloroforme en excès. À l'aide d'un flacon Büchner, filtrer le milieu réactionnel pour isoler la CALB. Transférer le filtrat dans un ballon de 100 mL et évaporer le plus de toluène possible du filtrat à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à ce que dernier deviennent visqueux et blanchâtre. Dans un erlenmeyer de 250 mL, mettre le MeOH (environ 200 mL), ajouter un barreau magnétique et sceller à l'aide d'un septum. Mettre l'erlenmeyer à refroidir au congélateur ou dans un bac de glace sèche pendant 10 minutes. Ensuite, mettre l'erlenmeyer sous agitation magnétique et procéder à la précipitation du P(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub>

en ajoutant au goutte à goutte le contenu du ballon dans l'erenmeyer à l'aide d'une pipette pasteur. À l'aide d'un flacon Büchner, filtrer le MeOH et récupérer le polymère précipité. Mettre ce dernier à sécher sous vide à 40 °C pour 24 heures.

### 3.3 Méthacrylation des polymères

La méthacrylation des terminaisons alcools des chaînes de polymères permet d'introduire des terminaisons alcènes qui permettront la réaction de réticulation de type thiol-ène. Cette réaction se fait dans du dichlorométhane (DCM) avec le triéthylamine et le chlorure de méthacryloyl. Au niveau de la terminologie, les polymères méthacrylés obtenus sont désignés par MPCL (*methacrylated PCL*) et MP(CL-co-PDL)<sub>x,y</sub> (*methacrylated P(CL-co-PDL)<sub>x,y</sub>*). L'équation réactionnelle ainsi que la structure des polymères méthacrylés sont présentées à la figure 3.2 suivante.



**Figure 3.2** Équation réactionnelle de la méthacrylation du PCL et structure moléculaire du MP(CL-co-PDL)<sub>x,y</sub>.

#### 3.3.1 Protocole de méthacrylation des polymères

Dans un ballon de 250 mL avec barreau magnétique, mettre le polymère, soit le PCL ou P(CL-co-PDL)<sub>x,y</sub> (2,5 g). Sceller le ballon avec un septum et de la parafilm, mettre une aiguille dans le septum et laisser sous N<sub>2</sub> sec pendant 10 minutes. Ajouter du DCM (90 mL) à l'aide d'une aiguille et mettre sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète du polymère. Ajouter à l'aide d'une seringue le triéthylamine purifié (6,9 mL) sous agitation. Mettre le ballon dans un bain de glace et ajouter le chlorure de méthacryloyl (4,05 mL) au goutte-à-goutte. Retirer l'azote, sceller le ballon à l'aide de la parafilm. Laisser sous agitation 1 heure dans un bain de glace puis 24 heures à température pièce. Cesser l'agitation et évaporer une partie du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à l'apparition de précipité solide à la surface du solvant. Procéder à une filtration sur

un flacon Büchner du milieu réactionnel afin de séparer le précipité du solvant. Remettre le solvant dans ballon et continuer l'évaporation du solvant jusqu'à ce que le milieu réactionnel devienne visqueux et opaque. Si présence à nouveau de précipité, procéder à une nouvelle filtration sur un flacon Büchner. Dans un erlenmeyer de 250 mL, mettre le MeOH (environ 200 mL), ajouter un barreau magnétique et refermer à l'aide d'un septum. Mettre l'erlenmeyer à refroidir au congélateur ou dans un bac de glace sèche pendant 10 minutes. Ensuite, mettre l'erlenmeyer sous agitation et procéder à la précipitation du polymère en ajoutant au goutte à goutte le contenu du ballon dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pipette pasteur. À l'aide d'un flacon Büchner, filtrer le méthanol et récupérer le polymère précipité. Mettre ce dernier à sécher sous vide à 40 °C pour 24 heures.

### **3.4 Enrobage des nanoparticules d'oxydes par la polydopamine**

L'enrobage des MNP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par la PDA se base sur deux méthodes préexistantes.<sup>29, 52</sup>

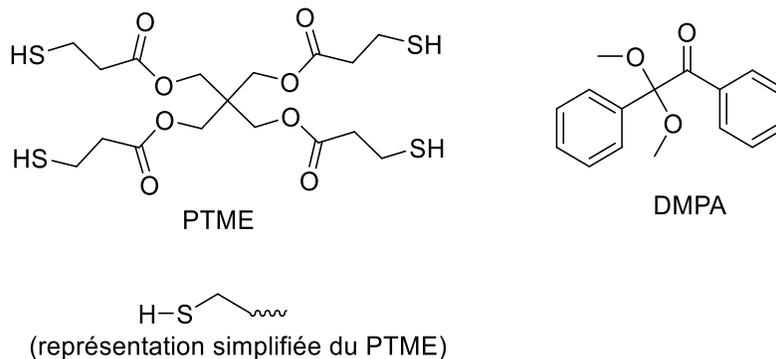
Dans un bécher de 1 L avec un barreau magnétique, ajouter le Trizma® base (1,21 g) et de l'eau désionisée (environ 925 mL). À l'aide d'un pH-mètre, mesurer le pH de la solution et ajouter au goutte-à-goutte du HCl concentré jusqu'à l'atteinte d'un pH de 8,5. Transférer le contenu du bécher dans un ballon jaugé de 1 L et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau désionisée. Dans un ballon de 25 mL, mettre le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (30 mg) et l'éthanol (EtOH) (12 mL). Sceller avec un septum et de la parafilm. Mettre au bain sonique pendant 1 heure. Ajouter une solution Tris-HCl 10 mM à pH 8,5 (500 mL) dans un ballon de 1 L. Ajouter la solution d'EtOH de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans le ballon de 1 L et mettre sous agitation mécanique. Laisser agiter pendant au moins 20 minutes, puis ajouter la dopamine-HCl (Da-HCl) (150 mg). Laisser sous agitation pendant 24 heures. À l'aide d'une canne à pêche magnétique ou de tout autre matériel aimanté (par exemple un aimant de terre rare enrobé de papier d'aluminium), récupérer les nanoparticules et rincer avec de l'eau distillée dans un bécher. Refaire le rinçage/transfère une autre fois dans un autre bécher et transférer la solution dans des vials de 20 mL. Laisser précipiter les nanoparticules en plaçant les vials sous des aimants. Quand le surnageant est devenu translucide et incolore, le prélever à l'aide d'une seringue en laissant un peu de liquide au-dessus des MNP au fond du vial. Mettre les vials à congeler puis les mettre à sublimer au lyophilisateur jusqu'à ce qu'il ne reste que les MNP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$ .

## 3.5 Préparation des films de polymères

La préparation des films de polymères avec et sans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se base sur une méthode déjà existante.<sup>13, 14</sup>

### 3.5.1 Réticulation des polymères

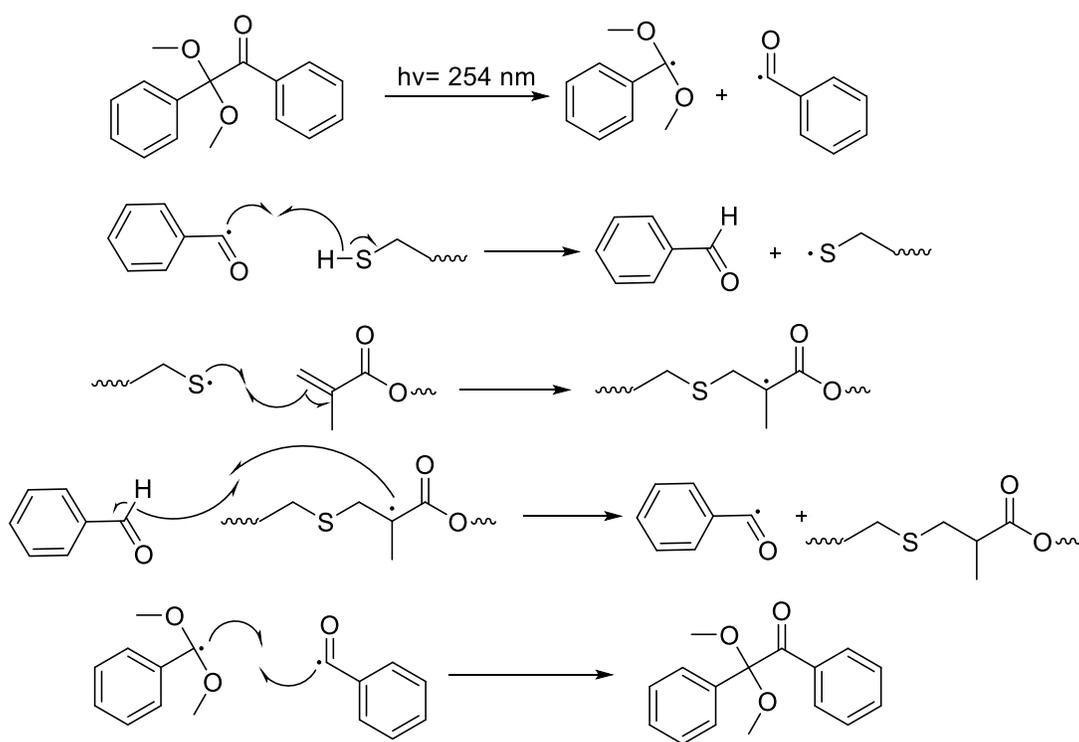
Les chaînes de polymères de PCL et  $\text{P}(\text{CL-co-PDL})_{x,y}$  sont liées ensemble de façon aléatoire par des points de liaisons, dits de réticulations (*crosslinks*). Les réticulations permettent à la fois de former le réseau nécessaire à la mémoire de formes, mais aussi au film de s'étirer sans qu'il y ait rupture lorsque ce dernier subit une contrainte.<sup>1</sup> Il existe deux types de réticulations : chimiques et physiques. Les liaisons covalentes rentrent dans la catégorie des réticulations chimiques et ont l'avantage de fournir des liaisons plus fortes ainsi qu'une récupération de formes plus efficaces que les réticulations physiques.<sup>1</sup> Ces derniers, par exemple des microsegments cristallins de polymères, ont l'avantage d'offrir la possibilité de reprogrammer la forme permanente, mais ont le très grand désavantage de n'offrir une récupération de forme partielle.<sup>1</sup> Dans le présent projet, les réticulations seront faites par l'intermédiaire d'un agent réticulant : le pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PTME) et d'un agent photo-initiateur, le 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone (DMPA). Leurs structures sont présentées à la figure 3.3 ci-dessous.



**Figure 3.3** Structure moléculaire du PTME, du DMPA et structure moléculaire simplifiée du PTME.

Le PTME est un excellent agent réticulant, grâce à ses 4 terminaisons thiols qui permettent sa liaison aux différentes chaînes de polymères et ainsi lui permettent de former un réseau réticulé pour obtenir le film voulu. Les polymères méthacrylés sont combinés au PTME, au DMPA et le mélange est dissout dans le chloroforme. Lorsque le tout est bien dissout, il est possible de rajouter des additifs, par exemple dans le présent projet des nanoparticules. Les additifs cependant ne

réagissent pas lors de la réaction de réticulation, ils se retrouvent « pris » dans les mailles du réseau de polymère résultant. Le mélange est versé dans un moule et exposé à de la lumière UV, ce qui permet la formation du film grâce à une réaction dite « thiol-ène » click.<sup>53, 54</sup> Le mécanisme de réticulation et de formation des films est représenté à la figure 3.4. Tout d'abord, la lumière UV provoque une rupture homolytique du DMPA.<sup>53, 54</sup> Ensuite, les radicaux benzoyl résultants absorbent aux terminaisons thiols du PTME un hydrogène, ce qui cause la formation de terminaisons radicalaires de soufre.<sup>53, 54</sup> Les radicaux de soufre réagissent ensuite avec les terminaisons alcènes des polymères méthacrylés et s'y lient, c'est la réaction thiol-ène. Le lien formé comporte cependant encore un radical. Enfin, le radical présent sur le lien PTME polymère vient arracher un hydrogène aux fragments de DMPA, régénérant ainsi le radical benzoyl et ce qui permet à la réaction de nouveau avoir lieu. C'est au bout de ce processus que le film est obtenu, formé des chaînes de polymères de MPCL et MP(Cl-co-PDL)<sub>x,y</sub> liées ensemble via les molécules de PTME avec la présence des nanoparticules prises entre les mailles.



**Figure 3.4** Réaction de réticulation menant à la formation du film de polymère.

### 3.5.2 Protocole de préparation de films de polymères sans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA

Dans un petit vial, ajouter le MPCL (267 mg) et le MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub> (133 mg) ainsi que 1,2 équivalent molaire de PTME vis-à-vis le total en polymères. Ajouter au mélange le DMPA (14 mg) et le CHCl<sub>3</sub> (1,5 mL). Mettre sous agitation au vortex pendant 5 min et verser dans un moule en téflon de 2,5 x 2,5 cm. Mettre le moule sous lumière UV à  $\lambda = 254$  nm à une intensité de 30 mW/cm<sup>2</sup> à une distance d'environ 5 cm de la source lumineuse pour 90 minutes. Laisser reposer pendant 3 jours sous une hotte à température pièce avant de démouler le film.

### 3.5.3 Protocole de préparation des films de polymères avec Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA

Dans un petit vial, peser la quantité voulue de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA en fonction du % wt désiré. Ajouter du CHCl<sub>3</sub> (0,5 mL), sceller le contenant et mettre dans un bain sonore pendant 50 min. Pendant ce temps, dans un petit vial, ajouter le MPCL (267 mg) et le MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub> (133 mg), ainsi que 1,2 équivalent molaire de PTME vis-à-vis le total en polymère. Ajouter au mélange le DMPA (14 mg) et le CHCl<sub>3</sub> (1 mL). Mettre sous agitation au vortex pendant 3 min, puis ajouter la solution de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA au mélange de polymère et continuer à mélanger au vortex pendant 3 min avant de verser dans un moule en téflon de 2,5 x 2,5 cm. Mettre le moule sous lumière UV à  $\lambda = 254$  nm à une intensité de 30 mW/cm<sup>2</sup> à une distance d'environ 5 cm de la source lumineuse pour 90 minutes. Laisser reposer le film dans le moule pendant 3 jours sous une hotte à température pièce avant de démouler le film.

## 3.6 Mesure de la variation de volume lors du MIC

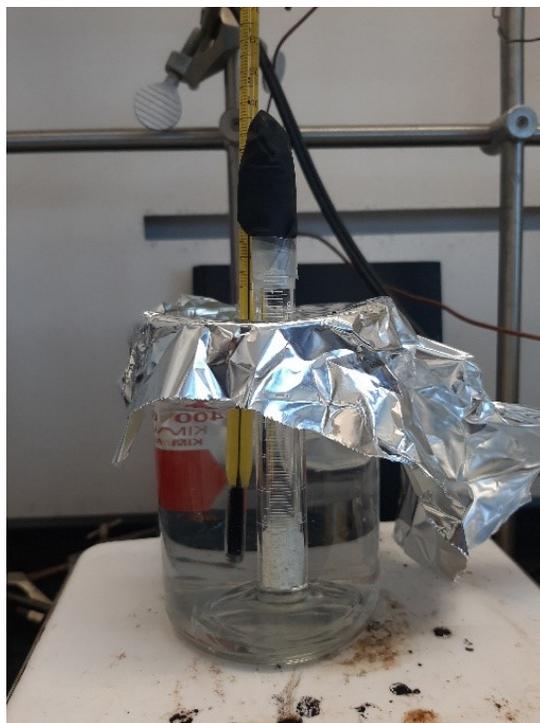
À l'aide du protocole de la section 3.5.1, synthétiser environ exactement 0,77 g de film de polymère. Découper les films en rectangles d'environ 20 mm de long par 5 mm de large. Tenir chacun des échantillons aux extrémités avec deux pinces et chauffer les films à l'aide d'un pistolet thermique à environ 90 °C. Étirer le film à chacune des extrémités jusqu'à ce que le film atteigne une longueur correspondant à 1,5 fois sa longueur initiale, éteindre le pistolet thermique et maintenir le film étiré jusqu'à ce que le film soit refroidi et reste allongé. Plonger le film dans un bécher d'eau chaude à 60 °C puis dans un bécher d'eau froide à environ 3 °C pour confirmer la propriété de double mémoire de formes. Couper ensuite les films en très fins rectangles d'environ 1 mm de large par 5 mm de long. Transférer les petits morceaux de polymères dans un cylindre gradué préalablement pesé de 10 mL avec une graduation de 0,1 mL. Bien mélanger les polymères

à l'aide d'une spatule. Repeser la masse du cylindre avec le polymère et noter le volume occupé par le polymère. À l'aide d'une pipette pasteur, ajouter de l'eau goutte à goutte dans le cylindre jusqu'à ce le volume d'eau dépasse d'environ 0,1 mL la surface des polymères accumulée au fond du cylindre. Il est important de bien brasser le mélange d'eau et de polymères afin d'évacuer toute bulle d'air présente et de mettre le cylindre au bain sonique pendant environ 5 secondes pour aussi évacuer la présence de bulles d'air. Noter le volume d'eau sur le cylindre et peser le cylindre avec l'eau et le polymère. L'expérience fut faite trois fois et les valeurs de masse et volume de polymère et d'eau pour chacun des essais (dits, EP1, EP2 et EP3) sont présentées au tableau 3.1 ci-dessous.

**Tableau 3.1** Valeurs de masse et de volume de polymère et d'eau pour l'expérience de changement de volume.

Essais	EP1	EP2	EP3	Moyenne
Masse de polymère (g)	0,77	0,77	0,77	0,77
Volume lu de polymère seul sur le cylindre gradué (mL)	1,7	1,7	1,7	1,7
Masse d'eau dans cylindre (g)	1,1	1,1	1,2	1,1
Volume lu sur le cylindre gradué du mélange de polymère et d'eau (mL)	1,8	1,8	1,9	1,8

Transférer le cylindre gradué dans un bécher rempli d'environ 500 mL d'eau en évitant qu'une bulle d'air se mette sous le cylindre. Ajouter un thermomètre dans le bécher d'eau en s'assurant qu'il ne touche pas aux parois du bécher. Déposer le tout sur une plaque chauffante et recouvrir la surface d'un papier d'aluminium. Sceller l'extrémité ouverte du cylindre graduée avec un ballon de plastique vide. Voir la figure 3.5 ci-dessous pour un exemple du montage.



**Figure 3.5** Exemple du montage utilisé pour l'expérience de changement de volume.

Faire chauffer graduellement l'eau d'environ 20 °C jusqu'à 60 °C sur une période d'environ 90 min en notant la température du bain et le volume d'eau dans le cylindre gradué à chaque 5 minutes ou moins. Refaire l'expérience deux autres fois, mais uniquement avec 1,2 mL d'eau dans le cylindre.

## 3.7 Caractérisation

### 3.7.1 Spectroscopie RMN

Tous les échantillons de polymères non méthacrylés et méthacrylés furent dissous dans 0,7 mL de  $\text{CDCl}_3$  et analysés dans un appareil RMN de type « *Magnet System 400 MHz/54 mm-UltraShield, long hold time* » de la compagnie Bruker. Les analyses étaient de type RMN  $^1\text{H}$  à 64 scans.

### 3.7.2 Spectroscopie infrarouge

Les analyses d'infrarouges furent faites avec l'instrument de type Nicolet 4700 FT-IR de la compagnie *Thermo Electron Corporation*.

### 3.7.3 DSC

Les analyses DSC furent faites sur un instrument de type Q1000 de la compagnie *TA Instruments*. Avant chaque utilisation de l'instrument, une calibration à l'indium fut faite. Entre 2 et 3 mg d'échantillons de polymères et de films furent déposés dans des capsules d'aluminium de la même compagnie. Chaque analyse fut faite avec la même méthode. Tout d'abord, l'échantillon était mis dans la chambre d'analyse à 40 °C puis refroidi à 25°C et gardé isotherme pendant 3 min. Ensuite, l'échantillon était chauffé jusqu'à 90 °C et gardé isotherme 3 min, puis refroidi à 0 °C et gardé de nouveau isotherme pendant 3 min. L'échantillon était ensuite de nouveau chauffé à 90 °C, gardé isotherme 3 min, puis refroidi à 0 °C et de nouveau gardé isotherme pendant 3 min pour 2 cycles complets. Le taux de chauffe et de refroidissement était de 10 °C/min. L'ensemble des analyses et des calibrations furent faites sous atmosphère d'azote.

### 3.7.4 TGA

Les analyses TGA furent faites sur un instrument de type SDT-Q600 de la compagnie *TA Instruments*. Environ 5 mg d'échantillons de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA furent analysés et des creusets en alumine furent utilisés. Les échantillons furent placés dans la fournaise à température pièce et furent chauffés jusqu'à 900 °C à un taux de chauffe de 10 °C/min. L'atmosphère utilisée était composée de 79 % d'azote et de 21 % d'oxygène.

### 3.7.5 Microscopie

Les analyses et photos au microscope furent faites avec un instrument de type Axioskop 40 de la compagnie Zeiss. La lentille utilisée était la Plan-NEOFLUAR 10x, aussi de la compagnie *Zeiss*. La caméra qui capturait les images était la Micropublisher 3.3 RTV de la compagnie *Qimaging*.

### 3.7.6 DMA

Deux analyses furent faites avec la DMA de type Q800 de la compagnie *TA Instruments*. La première est dite « *stress-strain* », préenregistrée dans le logiciel de contrôle de l'instrument, et la seconde est désignée comme étant un « traitement thermique », qui est construite manuellement étape par étape. Dans les deux cas, les échantillons analysés ont une dimension d'environ 4 mm de large par 5 mm de long (longueur mesurée entre les deux pinces de la DMA). Lors de chaque analyse, une force « *preload* » de 0,001 N est exercée sur l'échantillon.

Pour l'analyse de type « *stress-strain* », l'échantillon est chauffé instantanément à 90 °C (*equilibrate at 90 °C*) puis laissé isotherme pendant 2 min. Par après, une force d'étirement est exercée sur l'échantillon à un taux de 0,05 N/min jusqu'à la rupture de l'échantillon.

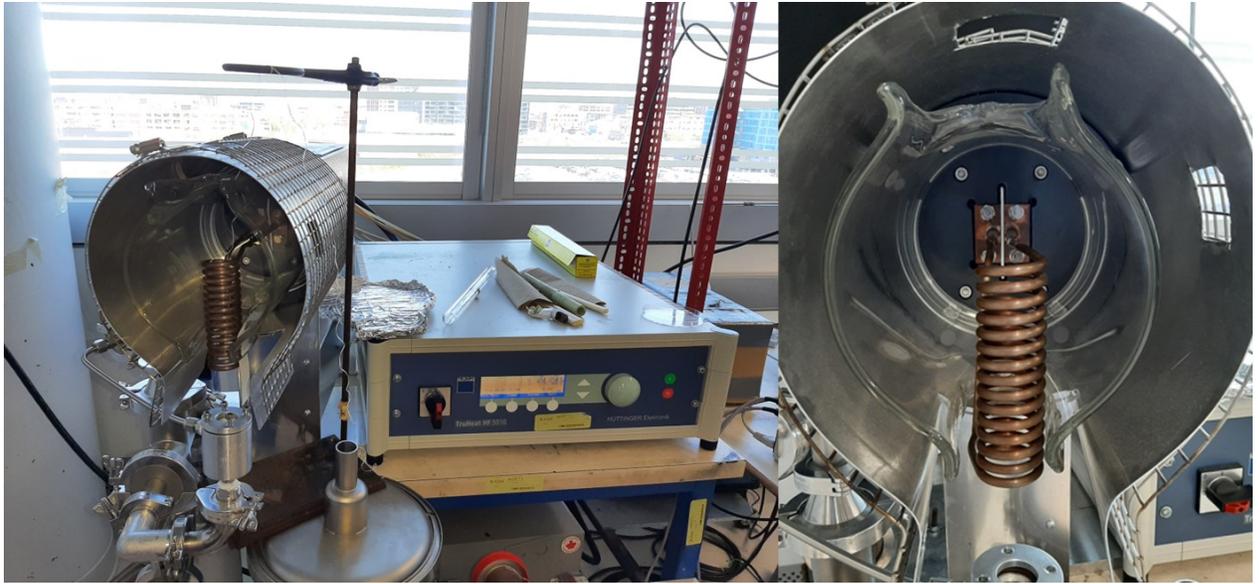
Pour l'analyse de type traitement thermique, l'échantillon est chauffé à un taux de 5 °C/min jusqu'à 90 °C, puis laissé isotherme 15 min. Une force d'étirement est exercée sur l'échantillon à un taux de 0,05 N/min jusqu'à 0,4 N. Tout en continuant d'appliquer la force d'étirement, refroidir l'échantillon à un taux de 5 °C/min jusqu'à 0 °C. Laisser isotherme 8 min puis faire diminuer la force de 0,4 N (*force increment -0,4 N*). Chauffer l'échantillon à un taux de 5 °C/min jusqu'à 60 °C, laisser isotherme 15 min puis refroidir à nouveau à 0 °C à un taux de 5 °C/min et laisser isotherme 8 min. Recommencer une autre fois le même cycle de chauffe et de refroidissement. Finalement, chauffer l'échantillon à 20 °C à un taux de chauffe de 5 °C/min et laisser isotherme 1 min.

### **3.7.7 Chauffage par effet photothermique**

L'ensemble des analyses de chauffages photothermique fut fait à l'aide d'une lampe à réticulation dentaire de modèle Optilux 500 de la compagnie *Demetron Kerr* à une irradiance de 350 mW/cm<sup>2</sup>. La longueur d'onde de la lumière émise est de 400 à 500 nm.

### **3.7.8 Chauffage par induction**

L'ensemble des analyses de chauffage par induction s'est faite à l'aide du générateur de courant alternatif de modèle TruHeat HF 5010 de la compagnie *TRUMPF Hüttinger* (figure 3.6). Le générateur était relié à une bobine de cuivre entourée d'une cage de verre. La bobine était composée de 15 boucles de 2,6 cm de diamètre. Également, elle était creuse, car de l'eau froide circulait à l'intérieur afin de la refroidir et d'éviter un effet joule sur les parois, comme expliqué précédemment, ce qui aurait comme conséquence de chauffer le film de façon directe.



**Figure 3.6** Générateur de courant alternatif TruHeat 5010 et la bobine de cuivre utilisés pour la création du champ magnétique alternatif (gauche). Agrandi de la bobine de cuivre (droite).

Pour instaurer un champ magnétique alternatif, les paramètres de courants indiqués au tableau 3.2 furent mis en place.

**Tableau 3.2** Valeurs des paramètres du courant alternatif pour la création du champ magnétique alternatif.

Paramètre	Valeurs
Intensité	32,0 A
Puissance	11,20 kW
Voltage	845 V

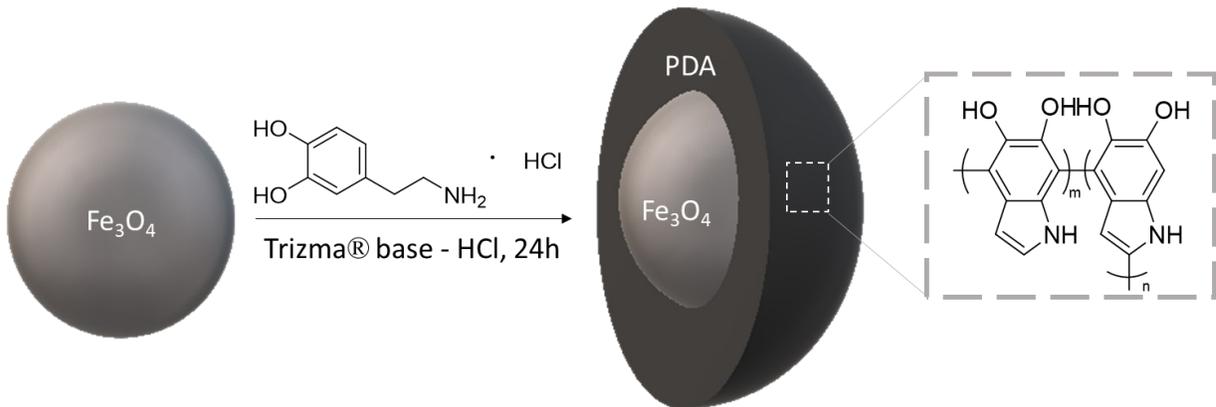
Ainsi, il en résultait un champ magnétique alternatif d'une fréquence de 153 kHz mesuré par l'instrument. Tous les paramètres de courant ainsi que la fréquence du champ magnétique alternatif restaient fixes durant toute la durée des observations.

## 4. Résultats

Le présent chapitre présente les différents résultats obtenus au courant du projet. L'enrobage des nanoparticules de fer est tout d'abord présenté, suivi de la synthèse du PCL et du P(CL-co-PDL)<sub>x:y</sub>. Ensuite, la préparation des films de types 2W-SMP est présentée suivi de l'analyse de leurs propriétés mécaniques ainsi que leur propriété de mémoire de formes. Les résultats du chauffage par effet photothermique ainsi que par induction sont présentés. Finalement, une étude sur le changement de volume du polymère à double mémoire de formes lors du MIC est présentée.

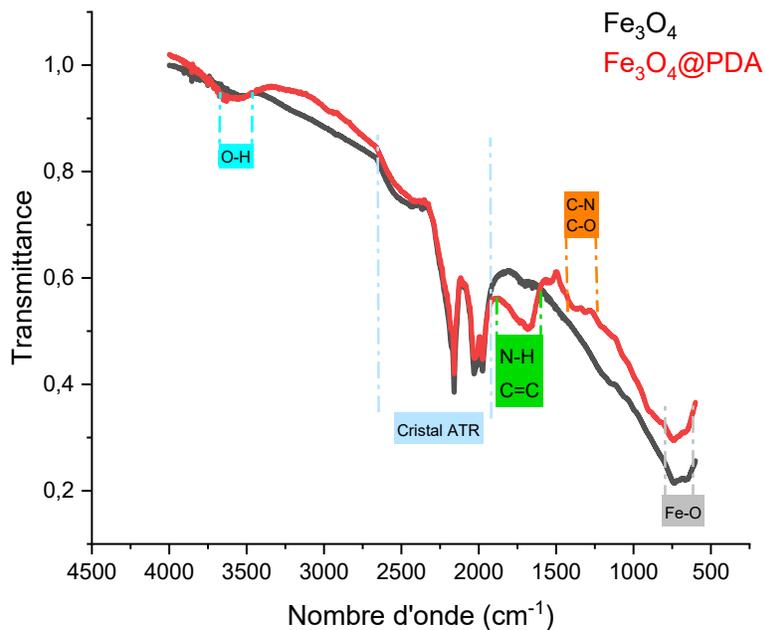
### 4.1 Enrobage des nanoparticules d'oxydes de fer

L'enrobage des nanoparticules de fer se fait par une polymérisation oxydative de la dopamine. Cette dernière se polymérise autour des nanoparticules présentes dans le milieu réactionnel, soit le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dissout dans la solution basique de Trizma® base - HCl, comme illustré à la figure 4.1 ci-dessous.



**Figure 4.1** Enrobage d'une nanoparticule de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> par polymérisation de la dopamine.

Étant donné que le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et la PDA ont tous les deux une teinte très foncée, quasiment noire, il n'est pas possible de confirmer visuellement la présence de PDA à la surface des nanoparticules magnétiques récupérées. Pour ce faire, deux méthodes sont employées : la spectroscopie IR et la TGA. Tout d'abord, les résultats de spectroscopie d'IR sont présentés à la figure 4.2.

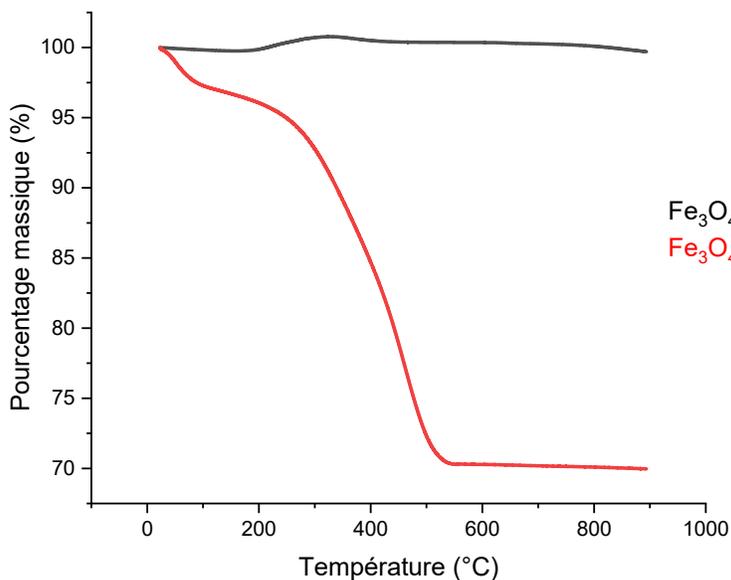


**Figure 4.2** Spectres IR (transmittance) des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (noir) et de celles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  (rouge).

Les spectres sont relativement semblables, étant donné que dans les deux cas il y a l'oxyde de fer (II, III). Cela est notamment confirmé par la bande à  $580\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration Fe-O.<sup>29, 55</sup> Cependant, le spectre des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ , en rouge, présente plusieurs bandes qui sont absentes des spectres de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La première se situe entre  $1250$  et  $1300\text{ cm}^{-1}$  et elle est associée à l'étirement du lien C-N et du lien C-O.<sup>14, 29, 56</sup> La seconde bande est celle allant de  $1500$  à  $2000\text{ cm}^{-1}$  et elle provient du cisaillement du lien N-H ainsi que de liens C=C, confirmant la présence de groupement amine et aromatique sur les échantillons de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ .<sup>14, 57</sup> Une faible, mais large, bande dans les alentours de  $3500\text{ cm}^{-1}$  est associée à l'étirement du lien O-H.<sup>55</sup> Finalement, il est important de mentionner que les bandes présentes entre  $2000$  et  $2750\text{ cm}^{-1}$  sont associées au cristal ATR et non aux échantillons analysés. Elles ne sont donc pas prises en compte dans l'analyse des résultats. Ainsi donc, il y a lieu de dire que l'analyse IR confirme la présence de PDA sur les nanoparticules suite à la réaction de polymérisation oxydative de la dopamine.

Également, les analyses de TGA permettent à la fois de confirmer la présence de PDA sur les nanoparticules ainsi que leur proportion vis-à-vis le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'évolution des pourcentages

massiques des échantillons de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  en fonction de la température est présentée à la figure 4.3.



**Figure 4.3** Thermogrammes des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sans (courbe noire) et avec (courbe rouge) PDA lors de l'analyse de TGA.

La figure 4.3 montre qu'il y a une importante différence de pertes de masse entre les échantillons de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et ceux de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  lors du chauffage. Tout d'abord, la masse du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reste relativement constante tout au long du chauffage. Il est cependant intéressant de remarquer une très légère augmentation de masse de 0,7 % entre 200 et 350 °C et correspond à l'oxydation du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , comme le témoigne le changement de couleur observé de l'analyte une fois l'analyse terminée, passant de noir à rouge.<sup>58</sup> Ce gain de masse est cependant perdu entre 350 et 900 °C, le pourcentage massique final étant de 99,7 %, soit une perte de masse très mineure. Ainsi, il y a lieu de dire que la masse de l'analyte de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  reste relativement constante tout au long du chauffage. Le pourcentage massique du  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  change beaucoup lorsque comparé au  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , passant de 100 % à 70%. Cette perte de masse se fait en deux temps. Il y a tout d'abord une perte de poids de 2,5 % entre la température pièce et 150 °C et correspond à l'évaporation d'humidité et de petites impuretés présentes à la surface des nanoparticules. La seconde perte de masse, d'environ 97,5 % à 70 %, va de 150 °C jusqu'à 515 °C et correspond à la dégradation de l'enrobage de PDA. Au-delà de 515 °C, le pourcentage massique reste relativement constant jusqu'à 900 °C, indiquant

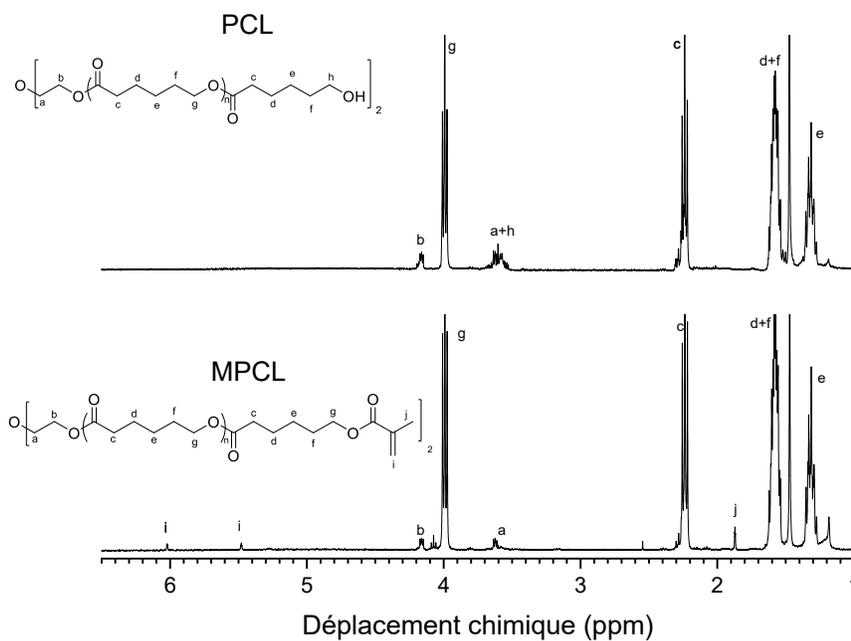
que l'entièreté de la PDA s'est dégradée et qu'il ne reste que les noyaux d'oxyde de fer. Ces derniers ne sont cependant plus de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mais plutôt de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En effet, à la fin de l'analyse, les échantillons sont également rouges, indiquant que, en plus de la dégradation de la PDA, le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  s'est également oxydé en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le gain massique de l'oxydation du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est cependant négligeable (voir ci-haut) et n'influence pas les résultats de dégradation de la PDA, confirmant que pour les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$ , le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  représente 70 % de la masse totale de l'échantillon. De plus, le résultat de proportion massique de PDA au sein des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$  et l'allure de la courbe correspondent aux résultats obtenus d'après la littérature sur laquelle le protocole de synthèse se base.<sup>29</sup> Ainsi, la TGA indique que la PDA est présente sur les MNP et représente environ 30 % du poids de celles-ci.

## 4.2 Préparation des films de polymères

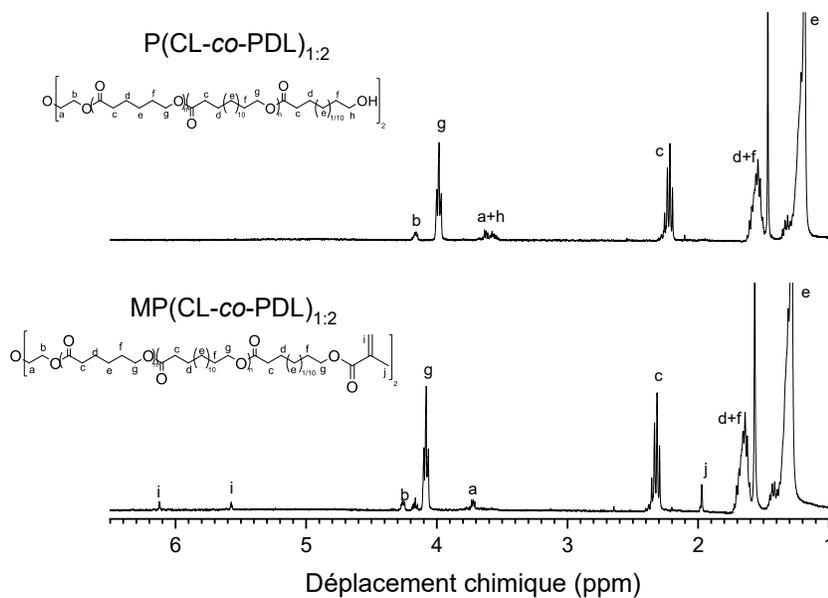
### 4.2.1 Synthèses des polymères

La polymérisation du  $\epsilon$ -Cl et  $\omega$ -PDL se fait par e-ROP. Suite à la séparation de la CALB du milieu réactionnel et à la précipitation du polymère dans le MeOH, tant le PCL que le  $\text{P}(\text{Cl-co-PDL})_{x,y}$  se présente sous la forme d'une poudre blanche. Tel que mentionné en introduction, il est nécessaire qu'un co-initiateur hydroxyle soit présent afin d'initier la e-ROP. Afin d'être en continuité avec ce qui fut fait précédemment dans le projet, le DEG fut utilisé comme co-initiateur, tel qu'indiqué dans les articles publiés.<sup>13, 14</sup> Or, sa proportion fut diminuée, passant de 0,3 mL à 0,05 mL par 0,5 g de CALB. La raison pour cette diminution provient du fait que la masse molaire des polymères obtenus était trop faible. En effet, avec 0,3 mL de DEG, la masse molaire moyenne du PCL obtenu était approximativement de 1 850 g/mol (le calcul est détaillé plus loin dans cette section), ce qui est environ moitié moindre que ce qui est indiqué dans l'article associé aux travaux précédents.<sup>13</sup> En diminuant la quantité de DEG, la masse molaire augmenta considérablement, jusqu'à un minimum de 4 000 g/mol et allant même jusque dans les environs de 7 000 g/mol. La masse molaire des polymères obtenus variait entre ces deux valeurs au cours des différentes synthèses. La raison derrière ce changement est que la CALB favorise les réactions d'estérifications en milieu organique apolaire, mais hydrolyse les liens esters en milieu polaire.<sup>26</sup> Ainsi, il fut raisonné que l'importante présence de DEG favorisait l'hydrolyse des liaisons esters du PCL et que donc, en diminuant la proportion de DEG, le milieu était moins polaire et que la réaction

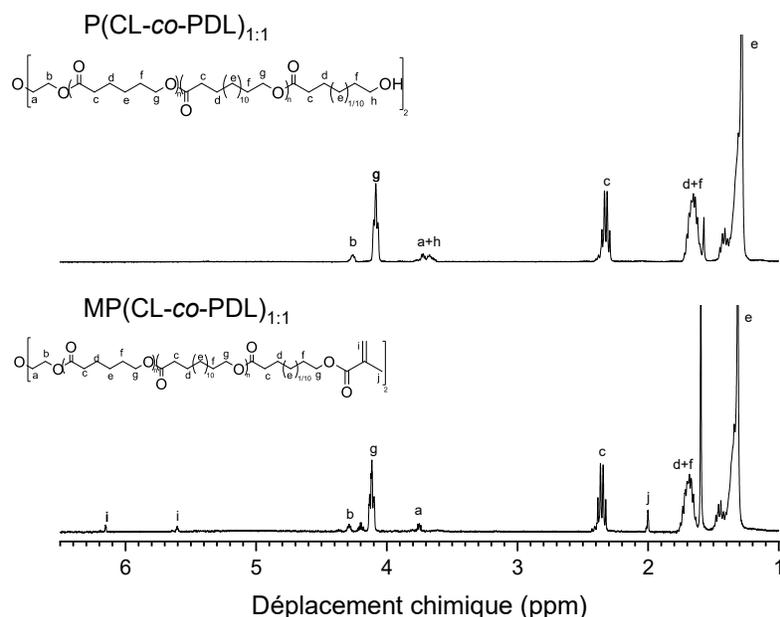
d'estérification fut favorisée. Le même constat fut fait pour le  $P(\text{CL-co-PDL})_{x:y}$ . Un exemple de spectre  $^1\text{H-RMN}$  de chacun des polymères synthétisés est présenté aux figures 4.4, 4.5 et 4.6.



**Figure 4.4** Spectres  $^1\text{H-RMN}$  dans  $\text{CDCl}_3$  du PCL et du MPCL.



**Figure 4.5** Spectres  $^1\text{H-RMN}$  dans  $\text{CDCl}_3$  du  $P(\text{CL-co-PDL})_{1:2}$  et du  $MP(\text{CL-co-PDL})_{1:2}$ .



**Figure 4.6** Spectres <sup>1</sup>H-RMN dans CDCl<sub>3</sub> du P(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub> et du MP(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub>.

Les polymères ont la structure attendue étant donné que les spectres <sup>1</sup>H-RMN correspondent en tout point à ceux indiqués dans la littérature.<sup>13, 14</sup> De plus, à partir des intégrations des pics caractéristiques énoncés ci-dessous présents dans les spectres <sup>1</sup>H-RMN, il est possible d'obtenir plusieurs informations sur les polymères. Il est tout d'abord possible de calculer le degré de polymérisation (DP) en faisant le ratio entre l'intégration d'un signal d'un pic de proton d'une unité de répétition (proton c) et le signal d'un pic d'un proton provenant du co-initiateur (protons a+h), le ratio est ensuite multiplié par 4 étant donné que le signal correspond à 2 protons et que la chaîne s'étend des 2 côtés du DEG.<sup>13</sup> La formule 4.1 est présentée ci-dessous et un exemple de calcul est présent en annexe.

$$DP = \frac{I_c}{I_{a+h}} \times 4 \quad (4.1)$$

Dans la formule précédente,  $I_c$  correspond à l'intégration du pic du proton c tandis que  $I_{a+h}$  correspond à la valeur de l'intégration combinée des pics des protons a et h. Il est également possible de déterminer la proportion molaire de ε-CL ( $X_{CL}$ ) et de ω-PDL dans les copolymères de P(CL-co-PDL)<sub>x:y</sub>. En effet, bien qu'un ratio molaire précis soit mis lors de la synthèse, il est possible que lors de la e-ROP, un peu moins de ε-CL présent fut incorporé dans le polymère

comparé au  $\omega$ -PDL et vice-versa.<sup>13</sup> Ainsi, la formule 4.2 suivante est utilisée pour déterminer la fraction molaire d' $\varepsilon$ -CL présente dans le polymère.

$$X_{CL} = \frac{10 I_c - I_e}{9 I_c} \quad (4.2)$$

où  $I_c$  correspond à l'intégration du proton e. Finalement, la dernière formule permet d'estimer la masse molaire des polymères obtenus. En effet, en connaissant le degré de polymérisation et la fraction molaire d' $\varepsilon$ -CL et de  $\omega$ -PDL du polymère (grâce aux deux formules précédentes), ainsi que la masse molaire d'une unité de répétition de chacun des monomères et du DEG, il est possible de mettre en relation ces trois paramètres et d'obtenir une approximation de la masse molaire moyenne du polymère ( $M_{n,RMN}$ ), comme montré à par la formule 4.3.<sup>13</sup>

$$M_{n,RMN} = DP \times (M_{CL}X_{CL} + M_{PDL}(1 - X_{CL})) + M_{DEG} \quad (4.3)$$

où  $M_{CL}$  correspond à la masse molaire d'une unité de répétition de caprolactone (114,16 g/mol),  $M_{PDL}$  à la masse molaire d'une unité de répétition de pentadécalactone (240,43 g/mol) et  $M_{DEG}$  à la masse molaire de l'initiateur de diéthylène glycol (106,12 g/mol). Les résultats associés aux trois formules précédentes sont présentés au tableau 4.1 suivant. Un exemple de chacun des calculs sont présents en annexe.

**Tableau 4.1** Propriétés physiques des polymères.

Polymère	DP <sup>a</sup>	$X_{CL}$ <sup>b</sup>	$M_{n,RMN}$ <sup>c</sup> (g/mol)
PCL	52	-	6 040
P(CL-co-PDL) <sub>1:1</sub>	39	0,48	7 120
P(CL-co-PDL) <sub>1:2</sub>	45	0,33	9 050

a : Arrondi à l'unité près

b : arrondi au centième près

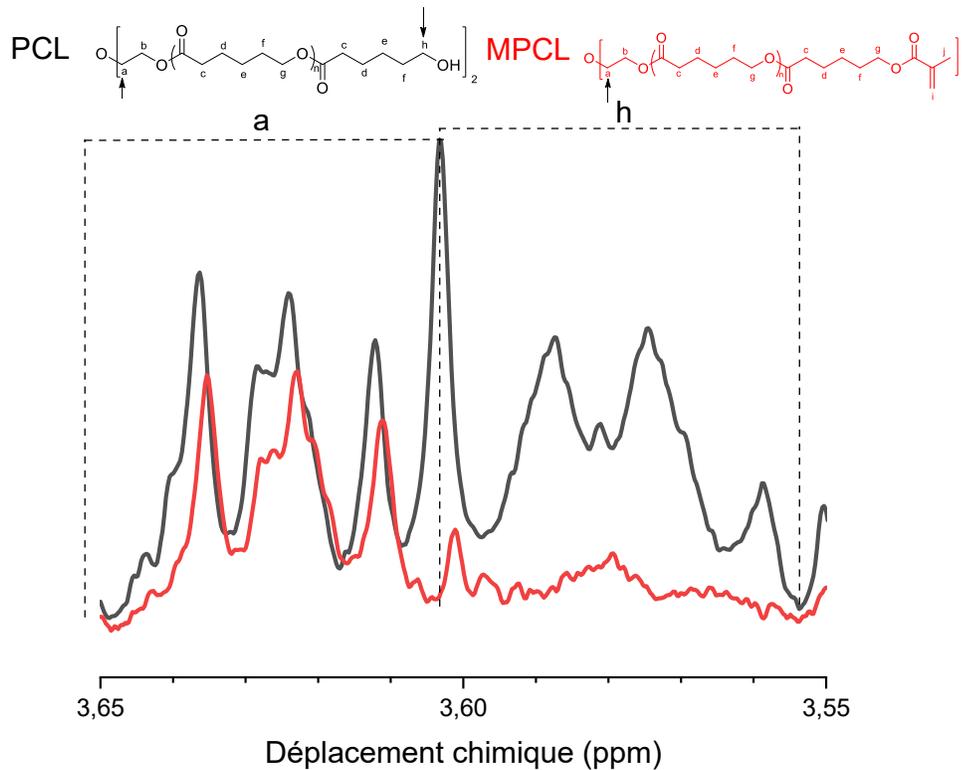
c : arrondi à la dizaine près

Plusieurs constats sont à faire au sujet du tableau 4.1. Tout d'abord, en regardant le DP, il est possible de voir que la teneur en PDL n'influence pas le DP. Ce dernier diminue de 25 % en passant du PCL au P(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub>, mais augmente de 15 % en passant au ratio 1:2 de  $\varepsilon$ -CL et  $\omega$ -PDL. Cette observation devrait cependant être approfondie de par la synthèse d'autres polymères (i.e un ratio  $\varepsilon$ -CL:  $\omega$ -PDL 1:3, 1:4 et vice-versa) pour déterminer si une tendance claire se dessine ou non. Un autre élément à constater est la valeur de  $X_{CL}$  dans le P(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub>. Elle n'est pas tout à fait

de 0,50, mais néanmoins très proche, à peine 2 % de différence de la valeur théorique, ce qui est très minime. La valeur de  $X_{CL}$  dans le  $P(CL-co-PDL)_{1:2}$  quant à elle correspond exactement au ratio molaire théorique. Ces résultats sont conformes avec la littérature.<sup>13</sup> Finalement, une certaine tendance se dégage de la masse molaire des polymères. En effet, plus la teneur en PDL est élevée, plus la masse molaire est élevée. Cela peut s'expliquer par le fait que la masse molaire d'une unité de répétition de PDL est plus importante que celle de CL. Ainsi, plus il y a de PDL par rapport au CL, plus la masse molaire du polymère résultant sera élevée. De plus, comme expliqué précédemment, le DP ne semble pas être influencé par la teneur en PDL. Ainsi, un DP relativement stable combiné à une teneur en PDL croissante et avec une masse molaire de l'unité de répétition de PDL plus élevée que celle du CL peuvent expliquer cette augmentation de la masse molaire des polymères. Il est important de mentionner que bien que la masse molaire varie légèrement entre chaque synthèse, la masse molaire ne variait jamais de plus d'une centaine de grammes par mole. Les résultats du tableau 4.1 sont donc d'excellentes représentations de l'ensemble des résultats obtenus.

L'étape suivante consiste à procéder à la réaction de méthacrylation des polymères afin de remplacer les terminaisons alcools des polymères par des terminaisons alcènes-méthyles. Les polymères méthacrylés possèdent un aspect visuel identique aux polymères initiaux, soit une poudre blanchâtre. Dans un souci de continuité avec les travaux précédemment faits, les mêmes critères d'analyses furent appliqués pour confirmer le succès de la réaction : avec une analyse des spectres de RMN  $^1H$  des produits. Ces derniers sont présents aux figures 4.4, 4.5 et 4.6. En comparant les spectres du PCL, du  $P(CL-co-PDL)_{1:1}$  et du  $P(CL-co-PDL)_{1:2}$  à ceux du MPCL, du  $MP(CL-co-PDL)_{1:1}$  et  $MP(CL-co-PDL)_{1:2}$ , il est possible de voir que ces derniers possèdent 3 pics absents des polymères non-méthacrylés indiquant le succès de la réaction. En effet, les pics à 6,02 ppm et à 5,48 ppm sont associés aux protons des terminaisons alcènes des polymères méthacrylés, tandis que le pic à 1,87 ppm correspond aux trois protons du groupement méthyle à côté de l'alcène. Une autre façon de confirmer le succès de la réaction consiste à regarder la disparition des protons des polymères non-méthacrylés. Effectivement, lors de la méthacrylation, les protons à côté de la terminaison alcool, désignés « h », ont un changement de blindage puisque le groupe alcool est remplacé par un lien ester et deviennent ainsi équivalents aux protons « g » à l'intérieur des unités de répétition des polymères, qui déjà avant la méthacrylation étaient à côté d'un lien ester. Ainsi,

après la méthacrylation, les protons h disparaissent, indiquant le succès de la réaction chimique (figure 4.7).



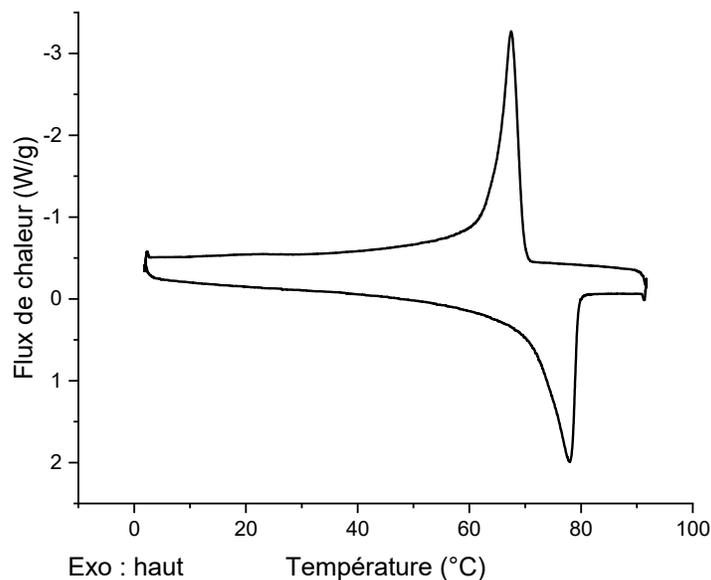
**Figure 4.7** Comparaison des pics a et h du polycaprolactone avant la méthacrylation (noir) et après (rouge) présents dans les spectres  $^1\text{H}$ -RMN.

Étant donné que les pics associés aux protons a et h s'entrecoupent à 3,60 ppm, il est tout à fait normal que ce pic reste présent après la réaction de méthacrylation, mais qu'il soit de plus petite intensité, comme le témoigne la figure 4.7 et également est confirmé par la littérature.<sup>13</sup> Ainsi, les analyses des spectres de RMN  $^1\text{H}$  prouvent que la synthèse des polymères et leur méthacrylation sont un succès.

#### 4.2.2 Préparation des films et analyse de leurs propriétés mécaniques

Trois types de polymères furent synthétisés et méthacrylés : le PCL, le  $\text{P}(\text{CL-co-PDL})_{1:1}$  et le  $\text{P}(\text{CL-co-PDL})_{1:2}$ . Avant de les utiliser dans la préparation des films, des analyses DSC furent faites sur les polymères méthacrylés afin d'identifier leur température de fusion et de cristallisation. Un exemple de thermogramme du  $\text{MP}(\text{CL-co-PDL})_{1:2}$  est présenté à la figure 4.8, les résultats DSC

des autres polymères méthacrylés sont présentés au tableau 4.2 et chacun des thermogrammes est joint en annexe.



**Figure 4.8** Thermogramme résultant de l'analyse DSC du MP(CL-co-PDL)<sub>1:2</sub>.

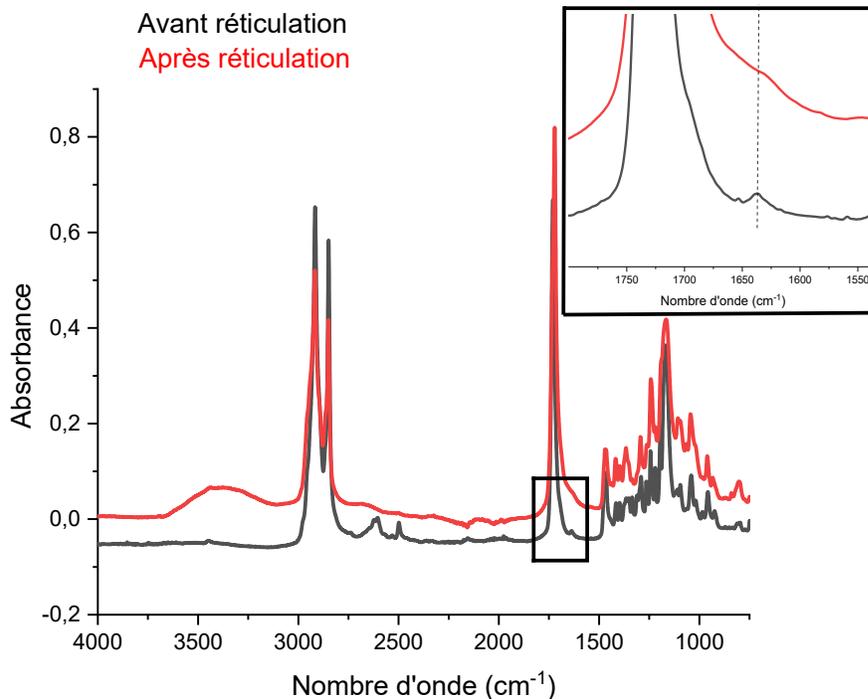
**Tableau 4.2** Température de fusion et de cristallisation des polymères méthacrylés.

Polymères	Température de cristallisation (°C)	Température de fusion (°C)
MPCL	39,5	51,8
MP(CL-co-PDL) <sub>1:1</sub>	49,7	60,8
MP(CL-co-PDL) <sub>1:2</sub>	67,5	78,0

Les résultats de DSC du tableau 4.2 présentent plusieurs éléments intéressants. Tout d'abord, ils indiquent que plus la teneur en PDL est importante, plus les températures de fusion et de cristallisation du polymère seront élevées. Cela est tout à fait en accord avec la littérature.<sup>13</sup> Ainsi donc, comme expliqué en introduction, il est possible d'ajuster la température de fusion et de cristallisation du réseau permanent en fonction de la teneur en PDL. L'autre élément à remarquer est le fait que la température de fusion du MP(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub> n'est séparée que de 9 °C de celle du MPCL. Or, pour que le MIC ait lieu, il faut chauffer au-delà de la température de fusion du réseau

*switch*, le MPCL, sans atteindre et dépasser celle du réseau permanent, le MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:1</sub>. L'écart de 9 °C fut considéré trop petit/étroit pour utiliser le MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:1</sub> comme réseau permanent. Le MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub> a une température de fusion supérieure de 26,2 °C comparée à celle du MPCL, ce qui est nettement meilleur et offre une plus large gamme de température possible pour causer le MIC sans risquer de dépasser la  $T_{\text{fper}}$ . Il fut donc décidé de faire les films avec le MPCL comme réseau *switch* et le MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub> comme réseau permanent, de faire chauffer les films à 60 °C pour causer le MIC et de refroidir le film à une température inférieure à 10 °C, dans les alentours de 2 ou 3 °C, pour causer le CIE. Il fut également choisi d'étirer les films à 90 °C, soit au-delà de la température de fusion du MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub>, pour instaurer l'ordre moléculaire au sein des chaînes de MPCL et de MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub> présentes dans les films. Comme indiqué précédemment, les films contiendront 0,267 g de MPCL et 0,133 g de MP(CL-*co*-PDL)<sub>1:2</sub>. Finalement, dans un esprit de continuité avec les articles précédemment publiés, les films formés sont dénommés « CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> » (caprolactone-caprolactone<sub>1</sub>-pentadécalactone<sub>2</sub>).<sup>13, 14</sup>

Plusieurs films CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> furent synthétisés en faisant varier la teneur en pourcentage massique de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA, soit 0,00 (aussi appelé blanc), 0,15, 0,50, 0,75 et 1,00 %.



**Figure 4.9** Spectres IR (absorbance) du mélange de polymères avant la réticulation (noir) et du film de polymère CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> - 0,00 % wt après réticulation (rouge).

Comme expliqué précédemment, le film est formé par une réaction « thiol-ène », dans laquelle l'agent réticulant (le PTME) se lie aux polymères méthacrylés via leur terminaison alcène. Ainsi, au fur et à mesure que la réaction de réticulation progresse, les terminaisons alcène disparaissent, remplacées par un lien carbone-soufre (figure 3.4). Pour confirmer que la réaction de réticulation eue bien lieu suite à l'exposition aux rayons UV, il y a tout d'abord le fait que le mélange poudreux de polymères de MPCL et MP(CL-co-PDL)<sub>1:2</sub> dissouts dans le chloroforme, donc liquide, d'avant la réaction est remplacé par un film solide. De plus, une analyse IR des polymères méthacrylés eue lieu avant la réaction de réticulation et à la fin, sur le film obtenu. Les résultats sont présentés à la figure 4.9 ci-haut. Comme il est possible de voir, les spectres IR sont presque identiques, mais il y a quelques différences. Ainsi, dans le spectre du mélange avant la réaction de réticulation, un petit pic est visible à  $1634\text{ cm}^{-1}$  (voir agrandi à l'intérieur de la figure 4.9), qui correspond au signal d'étirement du groupe alcène des polymères méthacrylés.<sup>13, 57</sup> Or, le pic a presque totalement disparu dans le spectre du film après l'exposition aux rayons UV, indiquant que la majorité des groupements alcènes ont réagi et que la réaction de réticulation est presque totalement complète, même s'il se peut que certaines terminaisons alcènes soient encore présentes.<sup>13</sup> Néanmoins, les résultats IR indiquent que le film est bel et bien réticulé. De plus, les spectres IR correspondent exactement à ceux obtenus dans les travaux précédents.<sup>13</sup> Il est cependant important de souligner que le spectre d'après réticulation a une importante bande à  $3500\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à des groupes « OH ». Ces groupements OH peuvent correspondre à des traces de MeOH résiduel utilisé pour le nettoyage entre deux échantillons ou alors à des traces d'eau présente sur l'échantillon de film analysé.

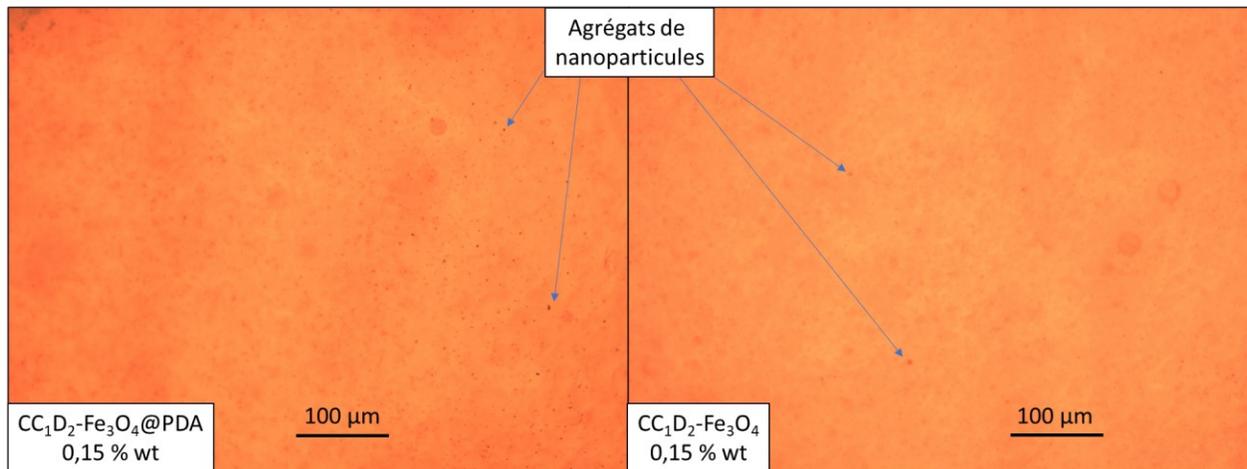
Des films avec des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sans enrobage de PDA furent également synthétisés pour voir si la PDA, en plus de l'effet photothermique désiré, améliorerait ou non la dispersion des nanoparticules dans les films. Des échantillons de chacun des films sont présentés à la figure 4.10. De plus, de gros plans comparatifs de chacun de ces échantillons de films avec  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  sont disponibles en annexe.

Teneur en nanoparticules (% wt)	0,00	0,15	0,50	0,75	1,00
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$					
$\text{Fe}_3\text{O}_4$					

**Figure 4.10** Comparaison de l'aspect général de la dispersion des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  et de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour les différentes teneurs en nanoparticules.

Comme il est possible de voir à la figure 4.10 ainsi qu'en annexe, la présence de la PDA ne semble pas, visuellement, influencer la dispersion des nanoparticules au sein des films. Les films avec  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont identiques à chacun des pourcentages de teneur en nanoparticules. Également, plus le pourcentage en nanoparticules est élevé, plus la teinte du film sera foncée, passant de gris clair à 0,15 % wt en nanoparticules à presque totalement noir à 1,00 % wt.

Bien que les films soient d'aspect relativement uniforme, certaines petites zones, pour un même film, sont légèrement plus foncées que d'autres. Ces zones correspondent à certains agrégats de nanoparticules au sein du film et sont présentes tant lorsque le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou le  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  sont ajoutés dans les films. Une analyse au microscope optique des zones avec ces agrégats des films avec 0,15 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  fut faite. Les résultats sont présentés à la figure 4.11.



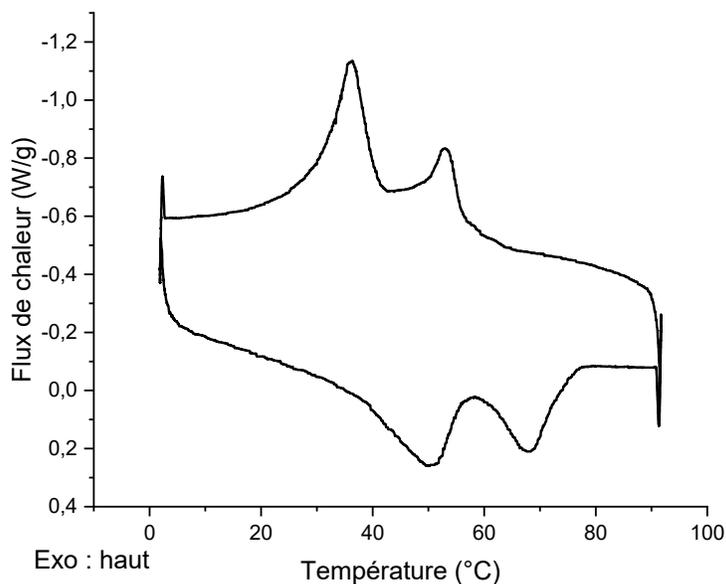
**Figure 4.11** Agrandi au microscope des films  $CC_1D_2$  - 0,15 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$  (gauche) et  $Fe_3O_4$  (droite).

La figure 4.11 montre qu'il y a de petits points noirs présents tant dans le film fait avec le  $Fe_3O_4@PDA$  que celui fait avec le  $Fe_3O_4$ . Ces petits points correspondent à des agrégats de nanoparticules qui ne furent pas totalement dissouts lors de la préparation des films et la réaction de photoréticulation. Étant donné le fait qu'il y a des agrégats tant de  $Fe_3O_4@PDA$  que de  $Fe_3O_4$ , il est possible d'affirmer que la PDA ne nuit ni n'améliore la dispersion des nanoparticules. De plus, un mélange plus long ou d'une intensité plus élevée au vortex lors de l'ajout des nanoparticules au mélange de polymère avant la réticulation ne diminuerait pas le nombre d'agrégats présents dans les films.<sup>59</sup> Il serait donc possible de faire des films avec uniquement du  $Fe_3O_4$  si la présence de PDA n'était pas requise.

Il est également important de dire que dans la figure 4.11, les films ont un aspect orange et non pas gris. Cela est dû à l'éclairage des échantillons par le microscope. Ainsi donc, par rapport au premier objectif du présent projet de mémoire, il y a lieu de dire, avec les résultats de résolution d'un microscope optique, qu'il est possible de synthétiser des nanoparticules de  $Fe_3O_4@PDA$  et de les incorporer au sein des films  $CC_1D_2$ , mais que la PDA n'avantage ni ne désavantage la dispersion des nanoparticules de  $Fe_3O_4$ .

Une analyse DSC fut faite sur les films avec les nanoparticules de  $Fe_3O_4@PDA$  afin de non seulement comparer les températures de cristallisation et de fusion avec les polymères méthacrylés, mais aussi de bien confirmer les températures auxquelles les films seront exposés lors des traitements thermiques. Un exemple de thermogramme est présenté à la figure 4.12 ci-contre.

L'ensemble des résultats est présenté au tableau 4.3 suivant et le reste des thermogrammes sont présents en annexes.



**Figure 4.12** Thermogrammes du  $CC_1D_2$  - 0,00 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$ .

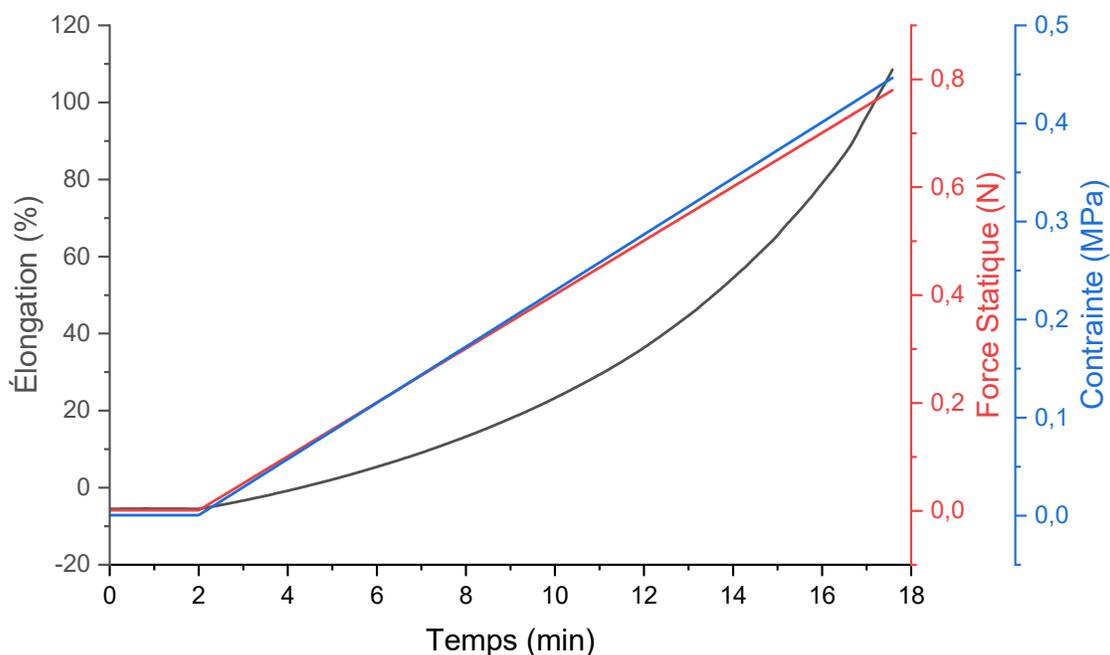
**Tableau 4.3** Valeurs de températures de fusion et de cristallisation des films  $CC_1D_2$ .

% wt en $Fe_3O_4@PDA$	Réseau switch		Réseau permanent	
	$T_{csw}$ (°C)	$T_{fsw}$ (°C)	$T_{cper}$ (°C)	$T_{fper}$ (°C)
0,00	36,2	50,2	53,1	68,3
0,15	36,1	51,1	52,7	68,3
0,50	35,0	51,3	57,8	70,5
0,75	33,3	49,8	58,0	71,5
1,00	32,9	51,2	58,4	71,0

Les thermogrammes des films  $CC_1D_2$  n'ont pas 2 pics, mais bien 4 pics. Ils correspondent aux pics de fusion et de cristallisation du MPCL et du  $MP(CL-co-PDL)_{1:2}$  présents dans les films. Ces derniers sont bien distincts et ne s'entrecoupent pas, ce qui permet d'obtenir le MIC et CIE. Également, le tableau 4.3 indique que la présence de nanoparticules ne semble pas influencer les

températures de fusion et de cristallisation des films. Effectivement, certaines variations de température sont présentes entre les films, notamment un écart de 3,3 °C entre le film blanc (36,2 °C) et celui avec 1,00 % wt (32,9 °C) pour la  $T_{\text{csw}}$  ainsi qu'un écart de 5,2 °C, toujours avec ces deux films, mais pour la  $T_{\text{cper}}$ . Or, à partir des résultats du tableau 4.3, il est impossible de déterminer une tendance concrète entre la teneur en nanoparticule et la température de fusion et de cristallisation des différents réseaux. Il est intéressant de souligner que l'absence relative d'influence des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  sur les températures de fusion et de cristallisation des films de polymères fut également observée pour les films faits avec les mêmes polymères, mais avec uniquement des nanoparticules de PDA.<sup>14</sup> De légères variations de quelques degrés entre les températures de fusion et de cristallisation entre les films furent également observées.<sup>14</sup> Enfin, en comparant les résultats de fusion et de cristallisation entre le MPCL et le  $\text{MP}(\text{CL-co-PDL})_{1:2}$  et les réseaux switch et permanent des films, il en résulte que les températures des réseaux des films sont toutes légèrement inférieures comparés aux polymères non réticulés. Ces variations sont probablement dues à la présence du PTME et du DMPA qui, comparativement à des « impuretés », perturbent les forces intermoléculaires entre les polymères, ce qui cause un abaissement des températures de fusion et de cristallisation.<sup>60</sup> Les choix de la température de 60 °C pour déclencher le MIC, d'une température proche du 0 °C pour le CIE et de 90 °C pour l'étirement initial du film, furent également confirmés par les analyses DSC des films.

Un autre élément important consiste à déterminer les propriétés mécaniques des films de polymères. Effectivement, la manœuvre capitale pour induire les propriétés de double mémoire de formes chez les films est d'étirer le film lorsque ce dernier est chauffé à une température supérieure à  $T_{\text{fper}}$ . Or, il faut déterminer quelle est la force maximale qu'il est possible d'appliquer à 90 °C avant que le film ne se rompe. Pour ce faire, une analyse de type « stress-strain » dans laquelle une force étire le film à un taux constant fut faite avec la DMA. L'ensemble des analyses fut fait sur cinq échantillon de films, un par teneur en nanoparticules. L'incertitude des mesures d'élongation, de contrainte et de force à la rupture correspond à plus ou moins une unité de la dernière décimale de la valeur enregistrée. Un exemple de graphique est présenté ci-dessous à la figure 4.13 et l'ensemble des résultats est présenté au tableau 4.4. Les autres graphiques sont disponibles en annexe.



**Figure 4.13** Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> - 0,00 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA.

**Tableau 4.4** Valeurs du pourcentage d'étirement, de force appliquée et de contrainte des échantillons de films de polymères au point de rupture.

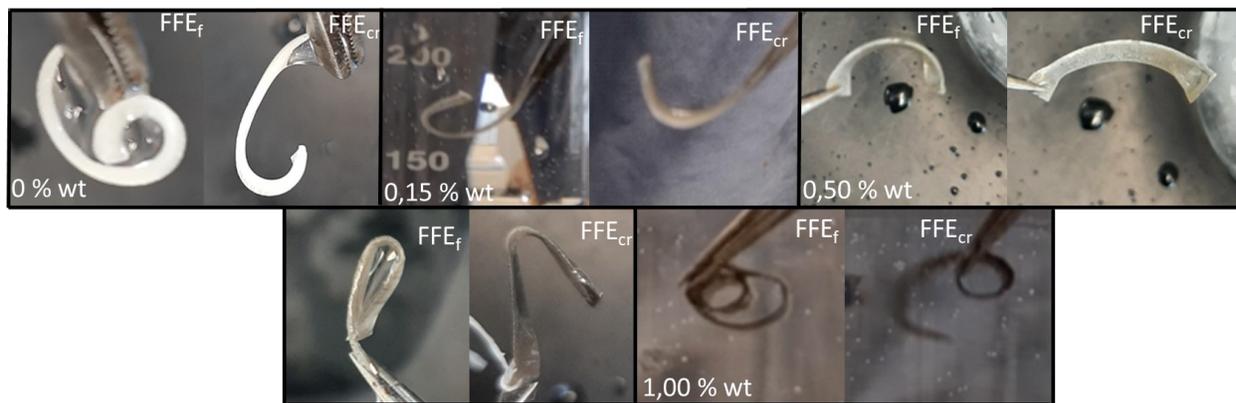
% wt en Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PDA	Étirement (%) (± 0,1)	Force (N) (± 0,001)	Contrainte (MPa) (±0,001)
0,00	108,3	0,778	0,446
0,15	90,1	0,704	0,425
0,50	84,7	0,780	0,563
0,75	142,5	0,573	0,463
1,00	186,7	0,663	0,364

Le tableau 4.4 montre des résultats très peu concluants quant à l'établissement d'une tendance claire entre la teneur en nanoparticules et les propriétés mécaniques. En effet, pour les trois paramètres étudiés, les valeurs augmentent et diminuent sans relation précise. Néanmoins, en

comparant les valeurs entre le film sans nanoparticules et avec 1,00 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ , il semblerait que la présence des nanoparticules fait en sorte que les films s'étirent plus avant d'atteindre le point de rupture, élément déjà observé dans la littérature.<sup>59, 61</sup> Cette observation avec les présents films demanderait cependant à être confirmée avec d'autres mesures, dont des teneurs plus élevées en nanoparticules. En effet, il fut décidé de faire des films jusqu'à 1,00 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ , tandis que dans d'autres études spécifiques sur la relation entre la teneur en nanoparticules, autres que le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et les propriétés mécaniques des films, les teneurs vont plutôt de 0 à 5, 10, 15 et même jusqu'à 45 % wt.<sup>61, 62</sup> Ainsi donc, il faudrait tester les propriétés mécaniques des films avec une plus grande teneur en nanoparticules en plus grand nombre pour établir une meilleure tendance. Le tableau 4.4 indique également que tous les films, peu importe leur teneur en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  peuvent supporter minimalement une contrainte de 0,3 MPa, comme avec les films faits avec et sans nanoparticules de PDA dans de précédentes études.<sup>13, 14</sup> Ainsi, sur cet aspect, les résultats sont dans la continuité de ce que la littérature indique. Finalement, les résultats de cette analyse à la DMA montrent que tous les films supportent minimalement une force de 0,55 N, le plus résistant étant le 0,50 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  (0,780 N) et le plus faible, le 0,75 % wt (0,573 N). Ces légères différences de résistances peuvent être dues notamment à une variation dans l'épaisseur des films. En effet, les films avaient une épaisseur moyenne de 0,30 mm, mais certains films avaient une épaisseur légèrement plus importante que la moyenne, 0,35 mm par exemple. Ainsi, un film plus épais pourra résister à une plus grande force qu'un film plus mince de même composition. Enfin, à partir des résultats du tableau 4.4, il fut décidé que l'analyse des propriétés de MIC et de CIE à la DMA se ferait en appliquant au film une force de 0,4 N, soit environ 0,2 N de moins que la force au point de rupture de l'échantillon le plus faible avant d'éviter que le film ne se brise lors de l'étirement initial.

Afin de vérifier la propriété de la double mémoire des films, chaque film subit un traitement thermique afin d'instaurer ladite propriété. Pour ce faire, les films sont coupés en morceaux de 2 cm de long par 0,4 cm de large. Ils sont ensuite chauffés au pistolet thermique à une température d'environ 90 °C puis, encore sous la chaleur du pistolet thermique, étirés manuellement à l'aide de 2 pinces placées à chacune des extrémités du film. Lorsque le film atteint une longueur d'environ 1,5 fois sa longueur originale, le film cesse d'être étiré (la « force d'étirement » cesse), mais est maintenu étiré avec les pinces. Le film étiré est ensuite refroidi à température pièce pendant environ 2 minutes. Après ce délai, en tenant le film à une extrémité avec une pince, le film est immergé

dans un bécher d'eau à 60 °C. Cela va produire le MIC et le film va passer de sa forme étirée à sa forme MIC, une forme plus contractée, désignée par l'expression « forme du film à l'état fondu (FFE<sub>f</sub>) ». Puis, le film est mis dans l'eau froide, ce qui provoque le CIE et le film adopte sa forme CIE, une forme plus ouverte, désignée par l'expression « forme du film à l'état cristallin (FFE<sub>cr</sub>) ». Ensuite, le film est immergé de façon successive dans l'eau chaude et l'eau froide afin de confirmer l'alternance entre les formes FFE<sub>f</sub> et FFE<sub>cr</sub> et donc, qu'il est bel et bien des films à double mémoire de formes. Tous les films CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> de 0 à 1,00 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA alternaient entre FFE<sub>f</sub> et FFE<sub>cr</sub> lorsqu'ils étaient immergés dans un bain d'eau à 60 °C puis dans un bain d'eau à une température proche du 0 °C. Un élément intéressant cependant est que chacun des films avaient plus ou moins leur propre forme FFE<sub>f</sub> et FFE<sub>cr</sub>. En effet, les films de 0,00 et 1,00 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA s'enroulaient et se déroulaient lorsque mis dans l'eau froide et chaude, tandis que les films de 0,15, 0,50 et 0,75 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA se pliaient et s'ouvraient. La figure 4.14 ci-contre illustre les FFE<sub>f</sub> et FFE<sub>cr</sub> des différents films suite à leur immersion dans l'eau chaude et froide.

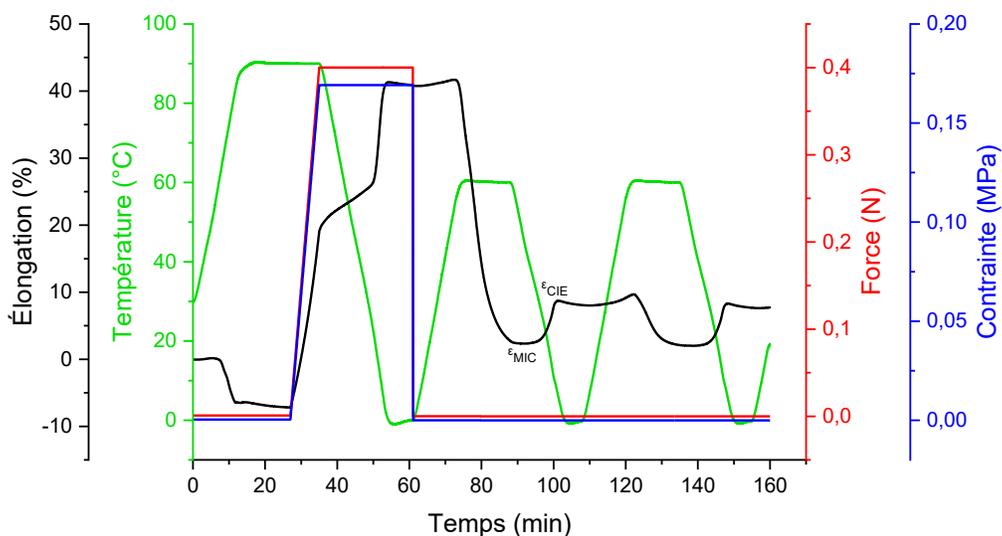


**Figure 4.14** FFE<sub>f</sub> après immersion dans l'eau chaude et FFE<sub>cr</sub> après immersion dans l'eau froide des films CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> de 0,00 à 1,00 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA.

Ainsi, bien que les films aient tous en commun un mouvement de fermeture ou de contraction lors du MIC et d'ouverture lors du CIE, leur mouvement varie entre chaque film. Il y a deux raisons possibles pour expliquer cela. La première est le fait que les films ont tous des propriétés mécaniques différentes. En effet, comme le tableau 4.4 et les figures qui s'y rattachent le montrent, chaque film a un degré d'étirement différent pour une même force ou stress appliqué. Ainsi, en étirant tous les films de 1,5 fois leur longueur originale, ils ont donc dû subir un stress différent. Ainsi, la F<sub>c</sub> emmagasinée au sein des chaînes des polymères lors du refroidissement initial alors que le film est maintenu étiré doit être différente pour chacun des films. Ainsi, lors du MIC, la F<sub>c</sub>

libérée varie et cela peut avoir un impact sur le mouvement et la forme résultante. De plus, si la  $F_c$  variait, alors il se peut que la  $F_t$  aussi variait entre chaque film, d'où le fait que la  $FFE_{cr}$  variait aussi d'un film à l'autre. Un autre élément pouvant expliquer une variation de la  $F_c$  est le fait que la force appliquée ou, de façon plus globale, les conditions d'étirements n'étaient pas toujours les mêmes entre chaque film. En effet, étant donné que le traitement thermique était fait manuellement sans mesure de la force, il se peut très bien que la force appliquée sur les films lors de l'étirement n'était pas exactement la même à chaque fois. Ainsi, si la force appliquée variait d'une fois à l'autre, alors il se peut bien que la  $F_c$  résultante variait également et donc, pourquoi la  $FFE_f$  et la  $FFE_{cr}$  de chacun des films n'était pas identique. Néanmoins, cette expérience fut un succès étant donné le fait que tous les films avaient la propriété de double mémoire de formes et que les  $FFE_f$  et les  $FFE_{cr}$  furent observées consécutivement lors de 3 immersions successives dans l'eau chaude et l'eau froide.

Le CIE et le MIC étant confirmés chez les échantillons, la DMA fut utilisée pour les caractériser en quantifiant la variation de l'élongation en fonction de la température en faisant une analyse de type traitement thermique, comme expliqué précédemment. Un exemple de graphique résultant est présenté à la figure 4.15 et les valeurs de  $\epsilon_{MIC}$  et  $\epsilon_{CIE}$ , correspondant aux premières valeurs de  $\epsilon$  après le relâchement de la contrainte appliquée, sont présentés au tableau 4.5.



**Figure 4.15** Variations de différents paramètres de mesures lors du traitement thermique du film  $CC_1D_2$  - 0,00 % en  $Fe_3O_4@PDA$ .

**Tableau 4.5** Valeurs des pourcentages d'élongation mesurées lors du traitement thermique pour les films  $CC_1D_2$ .

% wt en $Fe_3O_4@PDA$	$\epsilon_{MIC}$ (%)	$\epsilon_{CIE}$ (%)
0,00	2,3	9,7
0,15	10,9	16,0
0,50	21,4	25,0
0,75	17,7	21,0
1,00	11,3	13,3

La  $\epsilon_{MIC}$  et la  $\epsilon_{CIE}$  varient d'un film à l'autre ou, plus précisément, leur pourcentage associé. D'après les résultats précédents, cela n'est pas inattendu. Effectivement, étant donné que chaque film a un pourcentage d'élongation qui lui est propre en fonction de la force appliquée (selon les résultats du tableau 4.4), alors le fait que les pourcentages de  $\epsilon_{MIC}$  et de  $\epsilon_{CIE}$  varient pour tous les films après qu'ils aient tous subi une même force de 0,4 N n'est pas surprenant. De plus, lors de l'étirement initial avec la force 0,4 N, chaque film a un pourcentage d'élongation différent. Par

exemple, il n'est que de 40 % pour le film sans  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ , mais de 130 % pour le film avec 0,50 % wt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ . Encore une fois, ces résultats sont en continuité avec ceux du tableau 4.4. Ainsi, puisque le degré d'étirement est différent, alors il est possible d'affirmer que la  $F_c$  et la  $F_t$  subséquentes varieront d'un film à l'autre et que donc, les pourcentages associés à la  $\text{FFE}_f$  et la  $\text{FFE}_{cr}$  résultante varient aussi.

Une certaine tendance semble néanmoins se dégager du tableau 4.5. En effet, plus le % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  dans le film est élevé, plus l'écart entre la  $\epsilon_{\text{MIC}}$  et la  $\epsilon_{\text{CIE}}$  diminue. Il passe de 7,4 % pour le film sans nanoparticules à 2,0 % pour le film avec 1,00 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ . Ainsi, à partir de ces résultats, il est possible d'affirmer que plus la teneur en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  dans le film est élevée, plus l'écart de pourcentage d'étirement entre la  $\epsilon_{\text{MIC}}$  et la  $\epsilon_{\text{CIE}}$  sera petit. Autrement dit, plus la teneur nanoparticules est élevée, plus la propriété de double mémoire de formes diminue. Cette tendance a déjà été observée dans la littérature.<sup>63-66</sup> Effectivement, plus il y a nanoparticules ou autres composites au sein du film, moins il y a d'espace disponible pour les chaînes de polymères de MPCL et de  $\text{MP}(\text{CL-}co\text{-PDL})_{1:2}$  pour former des domaines de cristallisations.<sup>59, 65-67</sup> Or, s'il y a moins de domaines de cristallisations, alors la  $F_c$  qui leur est associée, responsable du MIC, et la  $F_t$ , causant le CIE, seront moindres. Puisque ce sont ces deux forces responsables de l'alternance entre les deux formes  $\text{FFE}_f$  et  $\text{FFE}_{cr}$ , comme expliqué en introduction, alors le fait qu'il y ait moins de domaines cristallisables cause une diminution de ces deux forces et donc, un affaiblissement de la propriété de la double mémoire de formes. De plus, la baisse est encore plus importante par la présence d'agrégats ou autre inhomogénéité au sein de la matrice de polymères puisqu'ils nuisent encore plus à la cristallisation des chaînes de polymères.<sup>59, 64</sup> Étant donné que des agrégats furent effectivement observés à la microscopie optique pour le film  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 0,15 % wt, il est tout à fait raisonnable d'affirmer que plus la teneur en nanoparticules est élevée, plus il y a d'agrégats de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ . La présence de plus en plus importante des agrégats de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  pourrait donc expliquer pourquoi l'écart entre la  $\epsilon_{\text{MIC}}$  et la  $\epsilon_{\text{CIE}}$  diminue.

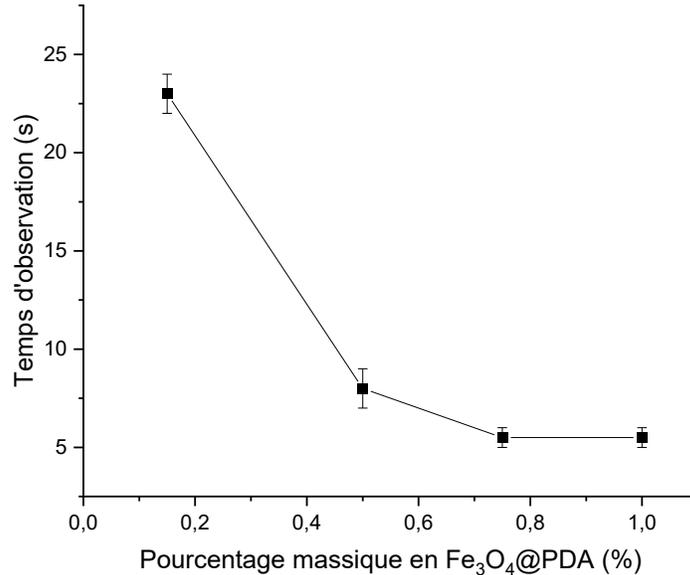
Finalement, les résultats obtenus démontrent que tous les films  $\text{CC}_1\text{D}_2$  avec et sans  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  ont tous la propriété de double mémoire de formes et qu'elle est à la fois visible (figure 4.14) et quantifiable (figure 4.15 et tableau 4.5). Étant donné que toutes les observations furent faites avec un mode de chauffage direct entre le film et la source de chaleur, l'étape suivante

consistait à étudier le chauffage indirect par l'effet photothermique et par l'induction électromagnétique.

## 4.3 Chauffage indirect

### 4.3.1 Chauffage par effet photothermique

Pour vérifier l'effet photothermique, les films, traités thermiquement afin de leur induire les propriétés de double mémoire de formes, étaient suspendus d'une extrémité à l'aide d'une pince et exposés à la lumière bleue de l'optilux 500. Chaque film ayant leur propre mouvement particulier (flexion, enroulement, etc.), il était impossible d'établir une mesure commune, comme mesurer le temps écoulé pour passer d'un angle précis à l'autre par exemple. Il fut cependant choisi de mesurer le temps avant qu'un premier mouvement de contraction de la part du film à l'étude soit visible. Bien qu'imparfaite de par sa subjectivité et sa précision relative, cela peut néanmoins donner une indication quant à l'efficacité du chauffage par les nanoparticules en fonction de la teneur en nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$  dans les films. En effet, étant donné que lors du chauffage, le film bouge lors du MIC et que tous les MIC ont lieu entre 49 et 51 °C (tableau 4.3), soit la température de fusion du réseau *switch*, alors le premier mouvement visible indique que le film a atteint la température de fusion du MPCL. Tous les changements de forme furent enregistrés sur vidéos et les mesures de temps furent faites sur deux activations différentes pour chaque film.

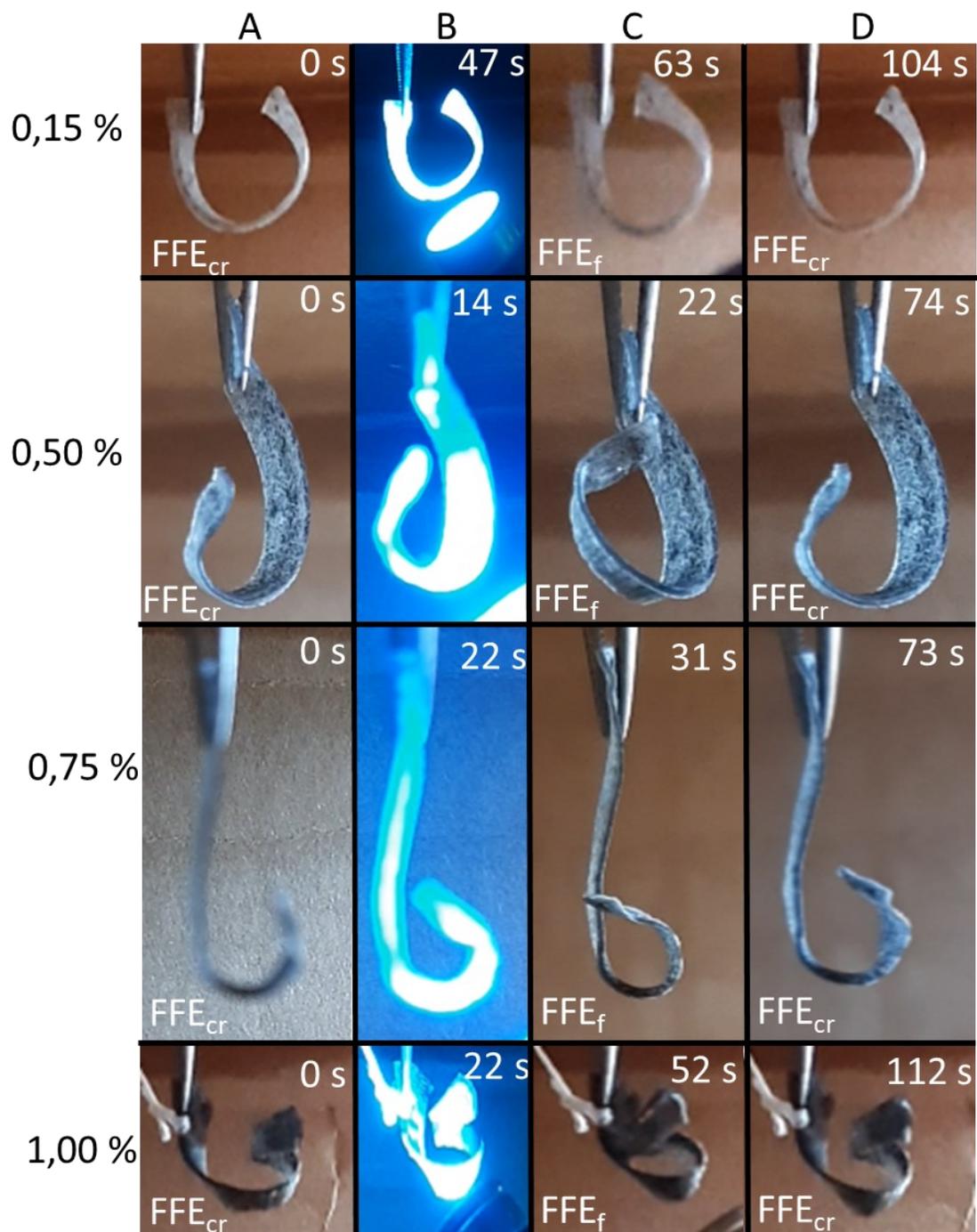


**Figure 4.16** Variation du temps d'observation du premier mouvement de contraction lors de l'effet photothermique en fonction du pourcentage massique en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA dans les films CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub>.

Le graphique de la figure 4.16 montre que plus la teneur en nanoparticules est élevée, plus le temps avant que le film ne débute son mouvement de contraction, et donc que la température de MIC soit atteinte, est réduit. Cela est tout à fait normal : plus il y a de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA dans le film, plus il y a des sources de chaleur et plus le chauffage se fera rapidement. Cela concorde avec d'autres études dans lesquelles plus la teneur en PDA est élevée, plus le chauffage sera efficace et le délai pour l'atteinte de la température d'activation du MIC par photothermie sera court.<sup>14, 29</sup> Cependant, il est intéressant de remarquer que, dans les présentes conditions d'analyse, le temps semble atteindre un plateau autour de 5,5 secondes, soit entre la teneur de 0,75 et 1,00 % wt. Il serait éventuellement intéressant de faire des analyses à 1,5 et 2 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA pour confirmer un plancher maximum pour le chauffage. Un autre élément digne d'intérêt est le fait que l'effet photothermique est possible avec une teneur massique en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA aussi faible que 0,15 % wt, correspondant à une quantité de 0,68 mg de nanoparticules. Cela est en accord avec la littérature précédente. Effectivement, dans l'étude faite avec le même film de type CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> avec uniquement des nanosphères de PDA, l'effet photothermique était également possible avec % wt de 0,15, mais également à 0,025 % wt.<sup>14</sup> Les résultats de TGA indiquant que 30 % de la masse des nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA correspond à la PDA, alors cela signifie que pour un film avec 0,15

% wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ , le % wt en PDA est de 0,045. Il est donc tout à fait normal et attendu d'obtenir un effet photothermique avec 0,15 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ . De plus, si le temps d'observation du premier mouvement correspond effectivement à l'atteinte de la température de 50 °C par le film, alors il semblerait que l'effet photothermique est amélioré vis-à-vis le même film de type  $\text{CC}_1\text{D}_2$ , mais avec uniquement des nanoparticules de PDA, pour un même % wt. En effet, pour une teneur de 0,15 % wt en nanoparticule de PDA, le film, pour la même source lumineuse à la même intensité, prend environ 40 secondes pour atteindre une température de 50 °C, tandis que cela ne prend qu'en moyenne 23 secondes lorsque les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  sont utilisées.<sup>14</sup> Ainsi, les résultats démontrent que l'effet photothermique est plus efficace pour les nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  que pour les nanoparticules de PDA seules. Ces observations concordent avec la littérature.<sup>29, 68, 69</sup>

Il est important de montrer l'activation de la propriété de double mémoire de formes par la lumière de chacun des films. Ainsi, la figure 4.17 ci-dessous montre des captures d'écran des vidéos de tous les films avec nanoparticules à quatre moments distincts : (A) sous leur  $\text{FFE}_{\text{cr}}$ , au temps 0 secondes, (B) pendant le chauffage lors de l'exposition à la lumière, (C) à la fin du chauffage lorsque la  $\text{FFE}_{\text{f}}$  est atteinte et, (D) lorsque le film reprend sa  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  initiale. Toutes les images proviennent des vidéos enregistrées lors des tests. Les temps correspondant à chacune des images, à partir de l'exposition initiale à la lumière, sont indiqués dans le coin supérieur droit de chacune d'elles.



**Figure 4.17** Illustration du passage de FFE<sub>cr</sub> à FFE<sub>f</sub> par effet photothermique puis à FFE<sub>cr</sub> à nouveau pour chacun des films de polymères. Colonne A : film sous FFE<sub>cr</sub>. Colonne B : film changeant de forme lors de l'exposition à la lumière de 400 à 500 nm. Colonne C : film sous FFE<sub>f</sub> après exposition à la lumière. Colonne D : film de retour sous FFE<sub>cr</sub> après s'être refroidi à température pièce.

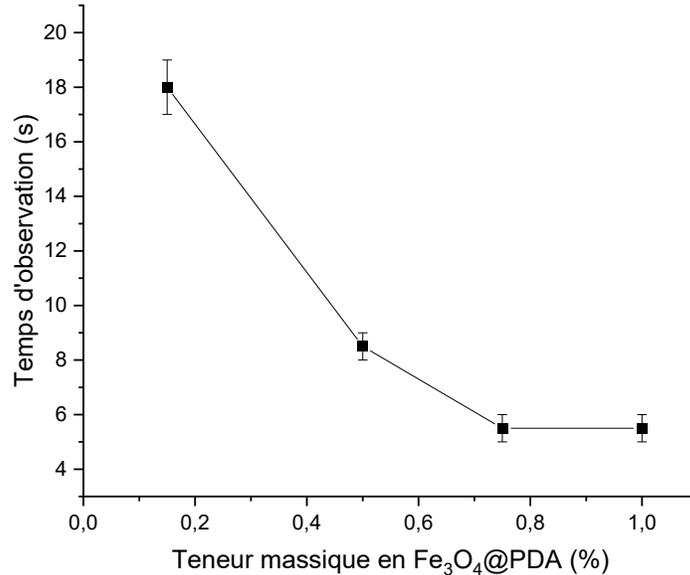
La figure 4.17 illustre plusieurs éléments intéressants. Tout d'abord, comme pour le chauffage direct, chaque film alterne entre deux formes dépendant de l'exposition à la lumière. Néanmoins, aucune tendance claire ne se dégage entre le temps d'exposition à la lumière pour l'atteinte de la  $FFE_f$  et la teneur en  $Fe_3O_4@PDA$ . En effet, étant donné que les mouvements varient et que certains sont plus « simple » que d'autre (fermeture des extrémités contre un enroulement du film), alors il est normal que certains mouvements prennent plus de temps que d'autre, même si la teneur en nanoparticules, et donc la source de chaleur, est plus élevée. C'est notamment le cas des films avec 0,75 et 1,00 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$ . Le film avec la teneur 0,75 % wt en nanoparticules prend moins de temps à atteindre sa  $FFE_f$  que le film avec 1,00 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$ . Il aurait été normal et attendu que ce soit l'inverse. Cependant, le mouvement du film avec 0,75 % wt en nanoparticules n'est qu'une simple flexion impliquant une petite section du polymère, tandis que le mouvement du film 1,00 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$  implique la fermeture d'une boucle ainsi qu'un enroulement sur presque la longueur totale du film, soit un mouvement plus complexe que le film avec 0,75 % wt en nanocomposite. Également, il se peut que l'exposition à la lumière ne fût pas uniforme pour tous les films. Effectivement, étant donné que la source lumineuse était tenue et appliquée aux échantillons manuellement, il se peut bien qu'à certains moments, la lampe fut plus près des échantillons qu'à d'autres, ce qui aurait pu accroître l'effet thermique ou encore augmenter la zone d'exposition du film à la lumière.

De plus, un film blanc de type 2W-SMP fut également exposé la lumière pendant 1 min, mais aucun mouvement ne fut observé. Cela concorde avec les observations et études précédentes.<sup>14</sup> Effectivement, bien qu'il semblerait que le film sans nanoparticules ait un léger effet photothermique, soit une augmentation de moins de 10 °C, cela n'est pas suffisant pour enclencher le processus de double mémoire de formes.<sup>14</sup> C'est donc bel et bien grâce à la présence des nanoparticules de  $Fe_3O_4@PDA$  que l'alternance entre les deux formes du polymère est possible. Ainsi, cette expérience a prouvé qu'il était possible d'obtenir un polymère à double mémoire de formes avec une sensibilité à lumière, de par la présence de nanoparticules de  $Fe_3O_4@PDA$  au sein des films.

### **4.3.2 Chauffage par induction**

Le test suivant consistait à analyser le chauffage par induction. Dans le cadre de ces tests, les échantillons de films à analyser, préalablement traités thermiquement afin de leur induire les

propriétés de double mémoire de formes, étaient placés au centre de la bobine de cuivre, attachés à un support métallique à l'extérieur du montage, hors de portée du champ magnétique, via de la soie dentaire. Une fois le film en place, le générateur de courant alternatif était activé et le champ magnétique était généré. Le film, à l'intérieur de la bobine, était exposé à ce champ. Les films avec nanoparticules étaient chauffés par ces dernières, comme expliqué précédemment, tandis que le film blanc restait à température pièce. Pour témoigner du réchauffement des films, leurs propriétés de mémoire de formes furent utilisées. En effet, lorsqu'un changement de forme était observé et que le film passe de la  $FFE_{cr}$  à la  $FFE_f$  cela indiquait que le film avait atteint la température de fusion du réseau switch, soit 50 °C. Une fois le champ magnétique éteint, la chaleur cesse d'être produite par les nanoparticules de  $Fe_3O_4@PDA$ , le film se refroidit et reprend sa  $FFE_{cr}$ . Comme pour l'analyse du chauffage par photothermie, tous les films avaient leur  $FFE_{cr}$  et  $FFE_f$  distincts. Ainsi, il n'aurait pas été valable de comparer les temps que les films prennent pour atteindre leur  $FFE_f$  en fonction du temps. Néanmoins, comme pour l'effet photothermique, il fut choisi d'analyser les temps avant que le premier mouvement de contraction ne soit observable suite à l'activation du champ magnétique afin d'avoir un premier constat de l'effet de la teneur des nanoparticules sur le chauffage par induction. L'ensemble des mesures furent enregistrées en vidéos. Les résultats sont présentés à la figure 4.18.

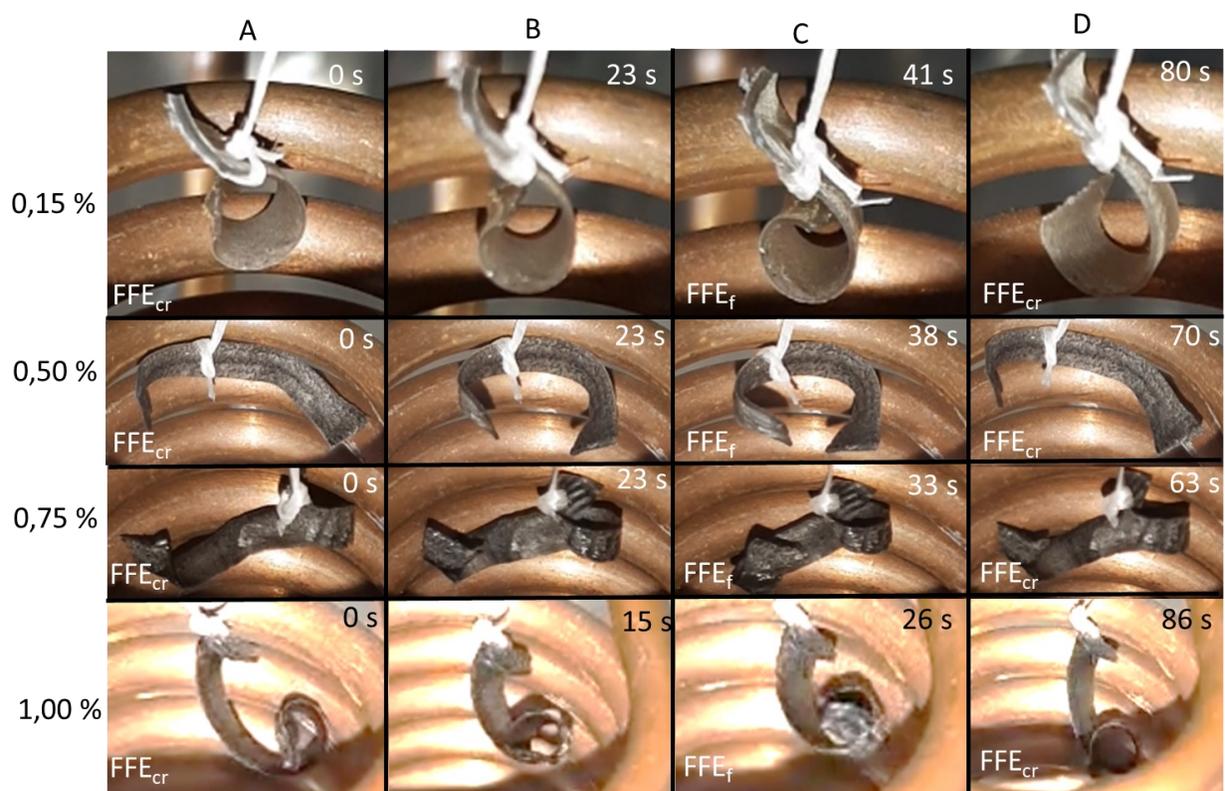


**Figure 4.18** Temps d'observation moyens du premier mouvement de contraction de films  $\text{CC}_1\text{D}_2$  lors du chauffage par induction électromagnétique en fonction de la teneur en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  des films.

La figure ci-haut montre plusieurs éléments intéressants. Tout d'abord, l'allure de la courbe est très semblable à celle obtenue pour le chauffage par photothermie. Effectivement, plus la teneur en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  au sein du film est élevée, moins il y a de temps avant que le premier mouvement ne soit visible. De plus, un plateau semble être atteint avec les films ayant une teneur en nanoparticule de 0,75 et 1,00 % wt, soit autour de 5,5 secondes. Ce plateau doit cependant être confirmé par des mesures plus précises que de simples observations visuelles. Comme pour l'effet photothermique, il faudrait faire des analyses avec des teneurs plus élevées en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  pour confirmer la tendance observée. Il est également très intéressant de remarquer qu'une sensibilité magnétique est observée pour une teneur massique aussi faible que 0,15 % wt. En effet, dans la plupart des articles de chauffage par induction de polymères à mémoire de formes, le % wt de nanoparticules magnétiques était au minimum de 1,00, mais aussi de 1,9 et plus souvent à 5 ou même 10 % et plus.<sup>63, 64, 70-72</sup> Il est toutefois primordial de souligner que les comparaisons entre études d'induction magnétique sont à nuancer, puisque les conditions d'induction (fréquence du champ magnétique, courant, dimension du solénoïde, etc...) varient d'une étude à l'autre, tout comme les températures atteintes pour déclencher le changement de forme. Également, un test fut fait aussi sur un film sans nanoparticules, et, comme pour la photothermie, le film n'a absolument

pas changé de forme, indiquant ainsi que c'est effectivement la présence des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  qui causaient le chauffage par induction.

Même si chaque film a sa propre  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  et  $\text{FFE}_{\text{f}}$ , il est néanmoins pertinent de montrer chacun des films alterner entre les deux formes par le chauffage par induction. La figure 4.19 montre les films pendant 4 moments distincts : (A) sous leur  $\text{FFE}_{\text{cr}}$ , au temps 0 seconde, (B) en courant de chauffage pendant que le champ magnétique alternatif est activé, (C) à la fin du chauffage lorsque la  $\text{FFE}_{\text{f}}$  est atteinte et que le champ magnétique alternatif vient d'être éteint et, (D) lorsque le film reprend sa  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  initiale. Toutes les images proviennent des vidéos enregistrées lors des tests. Les temps correspondant à chacune des images, à partir de l'allumage du générateur de courant alternatif et de la création du champ magnétique alternatif, sont indiqués dans le coin supérieur droit de chacune d'elles.



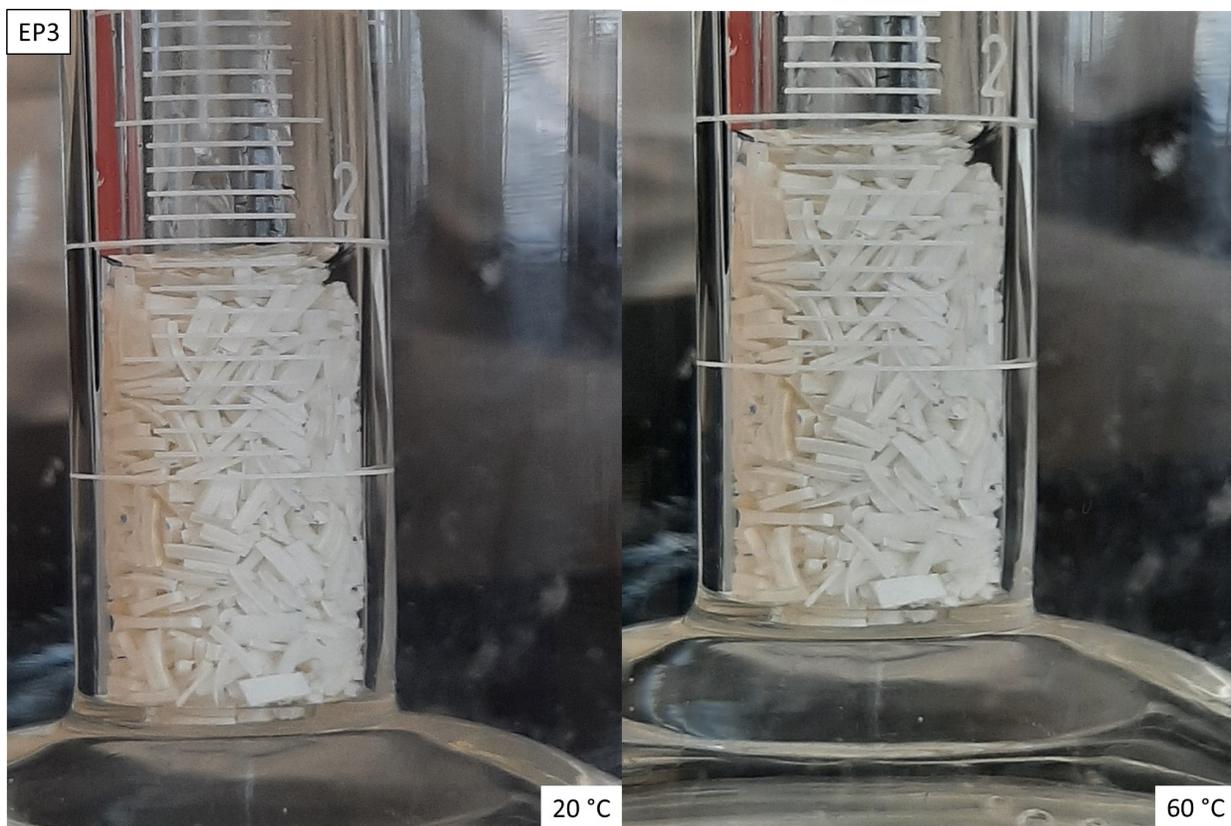
**Figure 4.19** Illustration du passage de  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  à  $\text{FFE}_{\text{f}}$  par induction puis à  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  à nouveau pour chacun des films de polymères. Colonne A : film sous  $\text{FFE}_{\text{cr}}$ . Colonne B : film changeant de forme lors de l'exposition au champ magnétique alternatif. Colonne C : film sous  $\text{FFE}_{\text{f}}$  après exposition au champ magnétique. Colonne D : film de retour sous  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  après s'être refroidi à température pièce.

La figure 4.19 illustre de nombreux points à souligner. Tout d'abord, les films prennent en moyenne moins de temps de passer de leur  $FFE_{cr}$  à leur  $FFE_f$  que par l'effet photothermique. De plus, contrairement au chauffage par effet photothermique, plus la teneur en  $Fe_3O_4@PDA$  est élevée, plus le temps écoulé entre les deux formes est court, peu importe leur forme spécifique. Ces différences illustrent la meilleure efficacité de chauffage par induction que par photothermie. En effet, pour une photothermie efficace, il faut que tout le film soit éclairé par la source lumineuse, cette dernière doit donc être placée stratégiquement pour optimiser la surface de contact entre la lumière et le film. Lors du chauffage par induction, les films sont « immergés » dans le champ magnétique, toutes les nanoparticules du film sont ainsi « activées » et produisent la chaleur, comme décrit en introduction. De cette façon, c'est tout le film qui est réchauffé de façon uniforme en même temps. Toutefois, le temps requis pour que le film passe de  $FFE_{cr}$  à  $FFE_f$  ne présente pas de tendance claire. Effectivement, le temps est plus court pour le film avec 0,75 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$  (63 secondes) et plus long pour celui avec 1,00 % wt. Il semblerait donc que, contrairement au chauffage, le % wt en nanoparticules n'influence pas le temps de passage de refroidissement pour passer de  $FFE_{cr}$  à leur  $FFE_f$ , comme pour la photothermie. Une possible hypothèse pour expliquer cela serait que cette fois, puisqu'aucun chauffage n'est requis et ne dépend uniquement que du refroidissement à température pièce, le temps dépend cette fois de la  $FFE_{cr}$  à adopter : plus la forme à atteindre requiert un mouvement complexe par le film, plus le temps est long. Cette hypothèse doit néanmoins être confirmée en faisant, par exemple, l'analyse de films ayant tous le même mouvement, mais avec des teneurs différentes en nanoparticules pour voir si ces derniers ont tous le même temps de passage de leur  $FFE_{cr}$  à leur  $FFE_f$ . Cependant, les présents résultats prouvent, qu'en plus de l'activation par la lumière, les films de polymère  $CC_1D_2$  synthétisés avec nanoparticules de  $Fe_3O_4@PDA$  peuvent alterner entre deux formes grâce à la présence d'un champ magnétique. Au meilleur de nos connaissances, c'est la première fois qu'un film de polymères biodégradables à double mémoire de formes synthétisé par une enzyme possède une double sensibilité à la lumière et à un champ magnétique.

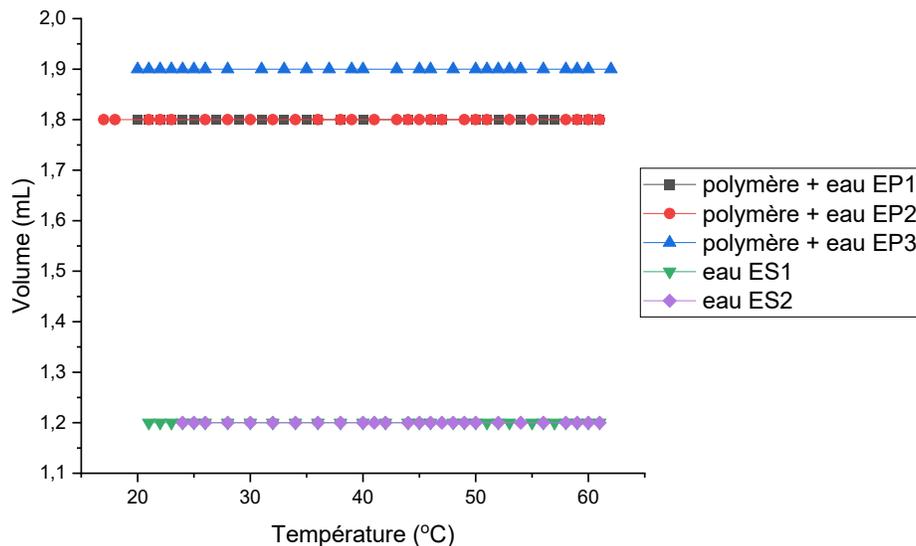
#### **4.4 Mesure de la variation de volume lors du MIC**

Un des objectifs du projet de maîtrise était de déterminer si le MIC (et, par la même occasion, le CIE) causait un changement de volume au film ou si le volume de ce dernier restait constant. Ainsi, deux hypothèses furent vérifiées. Dans la première, le MIC et le CIE sont des phénomènes

à volume changeant, c'est-à-dire que le film s'allonge et se contracte en longueur sans que la largeur et/ou l'épaisseur soient modifiées. Il en résulterait ainsi un changement de volume. Dans la seconde hypothèse, le MIC et le CIE sont des phénomènes à volume constant c'est-à-dire que le film s'allonge ou se contracte, causant du même coup un changement dans sa largeur et/ou son épaisseur afin de maintenir son volume constant. Pour déterminer laquelle des hypothèses est la bonne, des films sans nanoparticules furent synthétisés, coupés en rectangle puis traités thermiquement afin de leur induire les propriétés de double mémoire de formes. Ils furent ensuite coupés en très fins rectangles et ces derniers furent mis dans un cylindre gradué auquel de l'eau fut ajoutée. Plus de détails de l'expérience se retrouvent à la section 3.6.7. L'expérience fut répétée cinq fois : trois fois en présence du polymère (EP1, EP2 et EP3) et deux fois sans polymère (ES1 et ES2). La figure 4.20 montre le volume d'eau lu lors de l'essai EP3 au début et à la fin de l'expérience et la figure 4.21 montre la variation des volumes d'eau en fonction de la température pour les 5 expériences. De plus, les graphiques variation de volume et de température en fonction du temps sont disponibles en annexes.



**Figure 4.20** Niveau d'eau du mélange d'eau et de polymères lors de l'expérience EP3 au début de l'expérience à 20 °C et lors de l'avant-dernière lecture, à 60 °C. Dans les deux cas, le ménisque reste à 1,9 mL.



**Figure 4.21** Variation du volume d'eau lu sur le cylindre gradué en présence ou non du polymère en fonction de la température.

Comme il est possible de voir à la figure 4.21, le volume ne varie pas lorsque le film atteint sa température de MIC. En effet, comme les résultats du tableau 4.3 le montrent, le film blanc atteint sa température de MIC à 50 °C. Or, la figure 4.21 montre qu'à 50 °C, il n'y a aucune variation de volume, que ce soit pour EP1, EP2 ou EP3. Puisque le film se contracte, alors une baisse du volume aurait dû être vue à partir des environs de 50 °C si la première hypothèse énoncée était la bonne. Même si le volume ne changeait pas lors de EP1, EP2 et EP3, la première hypothèse aurait pu aussi être valide si le volume d'eau augmentait en absence de polymère lors de ES1 et ES2. Alors, il aurait été possible que la diminution du volume causée par la contraction des morceaux de polymères soit cachée par l'augmentation du volume d'eau. Cela expliquerait pourquoi le volume reste constant, même si le MIC a lieu. Cependant, les résultats d'ES1 et ES2 indiquent clairement que le volume d'eau reste également constant, invalidant cette hypothèse. Donc, puisque le volume reste constant, alors il y a lieu d'affirmer que c'est la seconde hypothèse validée, soit le que le volume des films reste constant lors du MIC et CIE.

Une limitation à cette analyse est le niveau de précision des instruments de mesure. Effectivement, sur un volume total de 1,8 mL pour les expériences EP1 et EP2 et 1,9 mL pour l'expérience EP3, le degré de précision était de 0,1 mL, la plus petite graduation du cylindre, soit

une marge d'erreur de 5,6 % pour EP1 et EP2 et 5,3 % pour EP3. Ainsi, s'il y avait effectivement une variation du volume de polymère lors du MIC ou du CIE, cette dernière serait donc inférieure à 5,3 %, sinon elle aurait été vue (par exemple, le volume passant de 1,9 mL à 2,0 mL). Néanmoins, la figure 4.20 indique que le ménisque est resté exactement sur la ligne 1,9 ml sans sembler augmenter ou diminuer. Il est important de préciser que pour les besoins de l'expérience, chaque lecture de volume fut faite de façon indépendante par deux personnes différentes. Ainsi, il y a lieu d'affirmer que, dans les conditions actuelles, le MIC et le CIE de polymère à double mémoire n'engendrent pas de variation de volume du film.

## 5. Conclusion

Ce dernier chapitre fera tout d'abord une brève récapitulation de l'objectif du projet de maîtrise, des sous-objectifs et des résultats qui leur sont associés. Ensuite, les points à améliorer ainsi que les difficultés rencontrées durant le projet seront présentés. Finalement, trois pistes intéressantes à explorer pour la poursuite du projet seront abordées.

### 5.1 Récapitulation des objectifs et des résultats

Le présent projet de maîtrise avait comme objectif général de procéder à la synthèse de polymères et à la préparation d'un film de ces polymères de type 2W-SMP répondant à la fois à un stimulus lumineux et à un stimulus magnétique. Il y avait trois sous-objectifs qui lui étaient associés. Le premier était de préparer des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ . La présence de la PDA sur le cœur de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans une proportion massique de 30 et 70 % respectivement fut confirmée par IR et TGA. Il fut également trouvé que lorsqu'incorporée au sein d'un film de polymère, la couche de PDA des nanoparticules ne nuisait ni n'améliorait la dispersion des nanoparticules lorsque comparé aux nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sans PDA. Le second sous-objectif était de synthétiser des films de polymères à double mémoire de formes avec une sensibilité à la lumière et au champ magnétique. Des films avec différentes teneurs en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  furent synthétisés et tous étaient capables d'alterner entre deux formes. Il fut également montré que plus la teneur en nanoparticules était élevée, moins le film prenait de temps avant de commencer à se contracter pour passer de sa  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  à sa  $\text{FFE}_{\text{f}}$ . Ces résultats demandent néanmoins une analyse plus approfondie pour quantifier concrètement l'effet de la teneur en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$  sur l'efficacité de chauffage du film par photothermie et induction. Le dernier sous-objectif était de déterminer si le MIC et le CIE causaient un changement de volume au film ou si le volume restait constant. Il fut trouvé que, dans les conditions et précisions actuelles de l'expérience, le volume restait constant. Ainsi, avec l'atteinte des trois sous-objectifs, il y a lieu de dire que l'objectif général du présent projet de maîtrise fut atteint.

### 5.2 Points à améliorer

Le principal élément à améliorer dans le projet est le fait que chaque film devrait avoir les même  $\text{FFE}_{\text{cr}}$  et  $\text{FFE}_{\text{f}}$ . De cette façon, il serait simple et clair d'évaluer l'effet de la teneur en

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA sur l'efficacité du chauffage par induction. Par exemple, les films pourraient être pliés en 2 avec un angle de 90 ° (FFE<sub>cr</sub>) et lorsque chauffés, ils se contracteraient de façon à former un angle de 45 ° (FFE<sub>f</sub>). Ainsi, il serait possible de mesurer pour chacun de film leur temps de contraction entre 90 ° et 45 °. Cela donnerait également la possibilité de mesurer le temps que prennent les films à différents angles pour au final obtenir des courbes de variation d'angles en fonctions du temps pour chacun des films.

L'analyse IR du film CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> - 0,00 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA (figure 4.9) a démontré que la réaction de réticulation avait bel et bien lieu, mais qu'elle n'était probablement pas complète et qu'il restait quelques terminaisons de type alcène libres au sein des films. Il serait donc intéressant d'essayer d'améliorer la réaction de réticulation afin d'obtenir une réticulation complète. Pour y arriver, il serait possible d'ajuster les proportions de PTME, de DMPA, de chloroforme ainsi que de polymère méthacrylé. Un autre élément à explorer pour régler ce problème serait de changer la terminaison des polymères en utilisant le chlorure d'acryloyle à la place du chlorure de méthacryloyl. Ainsi, il n'y aurait pas de groupement méthyle présent en fin de chaîne, uniquement un groupement alcène. Les polymères seraient donc acrylés au lieu de méthacrylés. La littérature indique que les polymères acrylés sont un peu plus réactifs lors d'une réaction de type « thiol-ène » que les polymères méthacrylés.<sup>73, 74</sup> Il serait donc pertinent de voir si la réaction de réticulation serait plus complète et le pic IR d'alcène totalement disparu avec des polymères acrylés. D'ailleurs, plusieurs articles dans lesquels des films de polymère à mémoire de formes faits à partir de polymère acrylés furent publiés.<sup>75, 76</sup> Il serait tout aussi intéressant de comparer les propriétés de double mémoire de formes d'un film avec polymères méthacrylés à celles d'un film avec des polymères acrylés.

Un autre élément à améliorer serait les analyses de DMA. Effectivement, la taille des échantillons de film à analyser était limitée à 2,3 cm, soit la distance maximum entre la pince fixe et la pince amovible. Une fois la limite atteinte par la pince amovible, l'analyse, peu importe son type ou son degré de complétion, est immédiatement arrêtée. Cela explique pourquoi la longueur des échantillons était limitée à 5 mm. Néanmoins, il aurait été intéressant de pouvoir utiliser des échantillons de polymères plus longs, par exemple d'une longueur de 2 cm, afin de mesurer le MIC et le CIE et de déterminer si ces derniers avaient été plus importants avec de plus longs échantillons pour un même % wt de nanoparticules. Un autre élément limitant était le GCA. En effet, ce dernier

a nécessité d'importantes réparations et, malgré le fait qu'il était fonctionnel, le senseur de pression mesurant la pression interne du Dewar ne fonctionnait pas. Il y avait un risque réel de surpression et, pour des raisons de sécurité, il fut donc décidé de ne jamais remplir le réservoir à plus de 50 % et de limiter au minimum son utilisation. Il aurait été cependant intéressant de faire les analyses avec un appareil totalement fonctionnel, soit pour faire des analyses avec un ou deux cycles supplémentaires de chauffe et de refroidissement ou avec des périodes de refroidissement plus longues.

Une amélioration notable dans le protocole de synthèse serait la réaction d'enrobage de PDA autour des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En effet, cette dernière requiert 500 mL d'une solution Tris-HCl pour 30 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , soit une concentration de 0,06 mg/mL. Il serait intéressant de pouvoir optimiser la réaction en augmentant la concentration de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , et proportionnellement la quantité de DA-HCl, afin d'augmenter la quantité de nanoparticules par réaction. Il existe plusieurs protocoles dont il est possible de s'inspirer, et certains incluent même la synthèse des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , s'il n'est pas possible de les obtenir commercialement.<sup>68, 69, 77</sup>

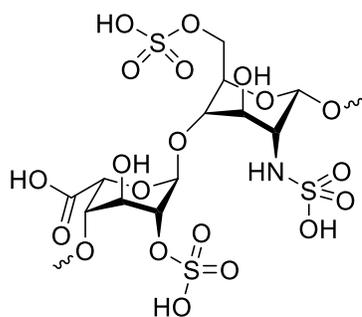
Enfin, le dernier élément qu'il serait intéressant d'améliorer concerne le montage pour les tests de chauffage par induction. En effet, l'espace disponible pour placer les échantillons à l'intérieur de la bobine de cuivre était limité, non seulement de par la taille de la bobine, mais également de par l'équipement et du matériel associé au montage tout autour de celles-ci (figure 3.6). Cela limitait donc les possibilités de montage, d'où le fait d'y aller avec le montage le plus simple possible, soit de suspendre les échantillons directement à l'intérieur de la bobine. Or, il serait pertinent d'essayer d'avoir un montage avec plus d'espace et moins de restriction, comme par exemple en ayant une bobine d'un plus grand diamètre ou moins encombrée dans les alentours pour permettre la prise de meilleures images des changements de forme lors du chauffage par induction. Plusieurs articles avec études de polymères par induction magnétique possèdent effectivement un montage plus simple que celui utilisé dans le projet dont il serait éventuellement intéressant de s'inspirer.<sup>22, 63, 64, 70, 72</sup>

### **5.3 Éléments pour la suite du projet**

Un élément particulièrement intéressant à explorer dans la suite du projet concerne le lien entre les propriétés mécaniques et la masse molaire des polymères utilisés dans la préparation du film. Effectivement, la littérature indique que plus la masse molaire des polymères dans un film de

polymère est élevée, plus les propriétés mécaniques (comme la résistance à la traction ou le stress et l'élongation au point de rupture) ont des valeurs élevées.<sup>78,79</sup> Cependant, à partir d'une certaine masse molaire, leurs valeurs vont cesser d'augmenter et un plateau sera atteint.<sup>78,79</sup> Ainsi, dans la mesure où il serait possible de contrôler la masse molaire des polymères obtenus via e-ROP avec la CALB, il serait intéressant de synthétiser du MPCL et du MP(CL-co-PDL)<sub>1:2</sub> de différentes masses molaires (1 000, 4 000, 8 000 g/mol, etc.) et de former différents films à partir de ceux-ci. Ainsi, les propriétés d'un film fait avec du MPCL de 1 000 g/mol et du MP(CL-co-PDL)<sub>1:2</sub> de 5 000 g/mol, ou vice-versa, pourraient être étudiées par exemple. Il serait donc intéressant d'étudier plus en profondeur l'influence de la masse molaire des polymères de MPCL et de MP(CL-co-PDL)<sub>1:2</sub> sur les propriétés mécaniques des films de CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub>. Éventuellement, il serait même possible de fabriquer des films sur mesure en fonction des propriétés mécaniques et des utilisations voulues.

Un autre élément digne de mentions et surtout d'intérêt pour la suite du projet serait l'introduction de l'héparine au sein des films de polymères. L'héparine (figure 5.1) est un polymère de la famille des polysaccharides, et plus particulièrement des glycosaminoglycanes, qui est produite naturellement par le corps humain, mais qui est aussi extraite d'animaux, comme les cochons ou les bœufs, à des fins médicales.<sup>80</sup>



**Figure 5.1** Structure moléculaire de l'héparine.

L'une des principales utilisations de l'héparine est en tant qu'anticoagulant pour éviter la formation de caillot sanguin et de diminuer le risque de thrombose.<sup>81</sup> Or, au premier chapitre, il fut mentionné que l'une des plus importantes applications envisagées pour les films produits serait de nature biomédicale, et plus spécifiquement des cathéters. Cependant, l'un des principaux problèmes avec l'utilisation de cathéter est la formation de plaque à l'endroit où ce dernier est placé, ce qui peut entraîner une nouvelle occlusion du vaisseau sanguin, phénomène dit de resténose.<sup>23,25,81</sup> Bien qu'un éventuel cathéter conçu avec le MPCL et le MP(CL-co-PDL)<sub>1:2</sub> serait

biodégradable, justement pour éviter la resténose, il serait cependant pertinent de rajouter une dimension pharmacologique au film en y introduisant de l'héparine pour diminuer encore plus le risque de resténose. L'héparine serait graduellement libérée au fur et à mesure de la dégradation du film de polymère. Cette dernière pourrait être introduite au sein du film de plusieurs façons. Il serait possible d'incorporer, en plus ou à la place du  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PDA}$ , des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  enrobées d'héparine qui seraient introduites dans le film avant la photo-réticulation.<sup>80, 82</sup> Une autre façon serait tout simplement d'enrober directement le film avec un enrobage d'héparine et d'étudier son effet sur la resténose.<sup>83</sup> Au-delà de l'héparine, il serait tout aussi intéressant d'étudier l'introduction d'autres molécules médicamenteuses avec le film à double mémoire de formes. Il y a notamment le paclitaxel ou encore le sirolimus qui, malgré leur toxicité, sont deux molécules intéressantes grâce à leurs propriétés anticoagulantes, particulièrement chez les cathéters avec couche médicamenteuse (*drug eluting stent*).<sup>81</sup> Des études ont démontré qu'il était possible d'incorporer ces molécules au sein d'une matrice de polymère, qui elle-même entoure le cathéter métallique, et que leur présence réduisait effectivement le phénomène de resténose.<sup>81, 84-86</sup> Il serait donc intéressant de voir s'il ne serait pas possible d'introduire l'une de ces molécules médicamenteuses au sein du film de polymère  $\text{CC}_1\text{D}_2$  et, éventuellement, déterminer leur efficacité à prévenir une resténose.

Finalement, le dernier élément intéressant à explorer serait l'incorporation d'autres molécules avec une sensibilité magnétique à la place du  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  afin de déterminer si le chauffage par induction est plus efficace. Effectivement, même si le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est de loin le matériel magnétique le plus utilisé grâce à son excellente biocompatibilité, le fait qu'il possède entre autres une température de Curie particulièrement élevée peut entraîner un certain risque quant à une possible surchauffe de tissus causant une nécrose.<sup>87</sup> D'autres matériaux avec sensibilité magnétique sont donc utilisés pour l'activation de polymères à mémoire de formes dans un contexte biomédical, comme la ferrite de nickel et de zinc ( $\text{NiZnFe}_4\text{O}_4$ ) ou la ferrite de manganèse ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) ainsi que la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).<sup>71, 87</sup> Il serait donc pertinent de comparer avec le  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  la capacité d'enrober ces particules avec la PDA, leur dispersion avec et sans PDA dans les films  $\text{CC}_1\text{D}_2$  ainsi que leur capacité à chauffer par induction les films  $\text{CC}_1\text{D}_2$  pour déterminer laquelle représente la meilleure option.

## Références

- (1) Lendlein, A.; Gould, O. E. C. Reprogrammable Recovery and Actuation Behaviour of Shape-Memory Polymers. *Nature Reviews Materials* **2019**, *4*, 116-133.
- (2) Bhanushali, H.; Amrutkar, S.; Mestry, S.; Mhaske, S. T. Shape Memory Polymer Nanocomposite: A Review on Structure–Property Relationship. *Polymer Bulletin* **2021**, (79), 3437–3493.
- (3) Vernon, L. B., Vernon, H., M. Process of Manufacturing Articles of Thermoplastic Synthetic Resins. United States of America 2,234,993, 1941.
- (4) Hager, M. D.; Bode, S.; Weber, C.; Schubert, U. S. Shape Memory Polymers: Past, Present and Future Developments. *Progress in Polymer Science* **2015**, *49-50*, 3-33.
- (5) Pfau, M. R.; Grunlan, M. A. Smart Scaffolds: Shape Memory Polymers (SMPs) in Tissue Engineering. *Journal of Materials Chemistry B* **2021**, *9*, 4287-4297.
- (6) Xia, Y.; He, Y.; Zhang, F.; Liu, Y.; Leng, J. A Review of Shape Memory Polymers and Composites: Mechanisms, Materials, and Applications. *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2000713.
- (7) El Feninat, F.; Laroche, G.; Fiset, M.; Mantovani, D. Shape Memory Materials for Biomedical Applications. *Advanced Engineering Materials* **2002**, *4*, 91-104.
- (8) Gök, M. O.; Bilir, M. Z.; Gürcüm, B. H. Shape-Memory Applications in Textile Design. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* **2015**, *195*, 2160-2169.
- (9) Huang, R.; Zheng, S.; Liu, Z.; Ng, T. Y. Recent Advances of the Constitutive Models of Smart Materials — Hydrogels and Shape Memory Polymers. *International Journal of Applied Mechanics* **2020**, *12*, 2050014.
- (10) Lai, A.; Du, Z.; Gan C., L.; Schuh C., A. Shape Memory and Superelastic Ceramics at Small Scales. *Science* **2013**, *341*, 1505-1508.
- (11) Wang, K.; Jia, Y.-G.; Zhao, C.; Zhu, X. X. Multiple and Two-Way Reversible Shape Memory Polymers: Design Strategies and Applications. *Progress in Materials Science* **2019**, *105*, 100572.
- (12) Xu, S.; Liu, Z. A Nonequilibrium Thermodynamics Approach to the Transient Properties of Hydrogels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2019**, *127*, 94-110.
- (13) Wang, K.; Jia, Y.-G.; Zhu, X. X. Two-Way Reversible Shape Memory Polymers Made of Cross-Linked Cocrystallizable Random Copolymers with Tunable Actuation Temperatures. *Macromolecules* **2017**, *50*, 8570-8579.
- (14) Wang, K.; Zhu, X. X. Two-Way Reversible Shape Memory Polymers Containing Polydopamine Nanospheres: Light Actuation, Robotic Locomotion, and Artificial Muscles. *ACS Biomaterials Science & Engineering* **2018**, *4*, 3099-3106.
- (15) Liu, K.; Yang, D.; Yang, H. F.; Lu, S. R.; Cai, R.; Tan, W. H. Multifunctional Shape Memory Films for a Flexible Electrical Sensor. *Macromolecular Materials and Engineering* **2021**, *306*, 2100580.
- (16) Li, F.; Liu, Y.; Leng, J. Progress of Shape Memory Polymers and Their Composites in Aerospace Applications. *Smart Materials and Structures* **2019**, *28*, 103003.
- (17) Zhang, D.; Liu, L.; Leng, J.; Liu, Y. Ultra-Light Release Device Integrated with Screen-Printed Heaters for Cubesat’s Deployable Solar Arrays. *Composite Structures* **2020**, *232*, 111561.
- (18) McCoul, D.; Rosset, S.; Besse, N.; Shea, H. Multifunctional Shape Memory Electrodes for Dielectric Elastomer Actuators Enabling High Holding Force and Low-Voltage Multisegment Addressing. *Smart Materials and Structures* **2016**, *26*, 025015.
- (19) Hu, J. L.; Lu, J. Shape Memory Polymers in Textiles. *Advances in Science and Technology* **2013**, *80*, 30-38.

- (20) Wang, L.; Zhang, F.; Liu, Y.; Leng, J. Shape Memory Polymer Fibers: Materials, Structures, and Applications. *Advanced Fiber Materials* **2021**, *4*, 5-23.
- (21) Sáenz-Pérez, M.; Bashir, T.; Laza, J. M.; García-Barrasa, J.; Vilas, J. L.; Skrifvars, M.; León, L. M. Novel Shape-Memory Polyurethane Fibers for Textile Applications. *Textile Research Journal* **2018**, *89*, 1027-1037.
- (22) Zhao, W.; Zhang, F.; Leng, J.; Liu, Y. Personalized 4D Printing of Bioinspired Tracheal Scaffold Concept Based on Magnetic Stimulated Shape Memory Composites. *Composites Science and Technology* **2019**, *184*, 107866.
- (23) Iqbal, J.; Onuma, Y.; Ormiston, J.; Abizaid, A.; Waksman, R.; Serruys, P. Bioresorbable Scaffolds: Rationale, Current Status, Challenges, and Future. *European Heart Journal* **2014**, *35*, 765-776.
- (24) Nishio, S.; Kosuga, K.; Igaki, K.; Okada, M.; Kyo, E.; Tsuji, T.; Takeuchi, E.; Inuzuka, Y.; Takeda, S.; Hata, T.; et al. Long-Term (>10 Years) Clinical Outcomes of First-in-Human Biodegradable Poly-L-Lactic Acid Coronary Stents. *Circulation* **2012**, *125*, 2343-2353.
- (25) Soares, J. S.; Moore, J. E. Biomechanical Challenges to Polymeric Biodegradable Stents. *Annals of Biomedical Engineering* **2016**, *44*, 560-579.
- (26) Idris, A.; Bukhari, A. Immobilized Candida Antarctica Lipase B: Hydration, Stripping Off and Application in Ring Opening Polyester Synthesis. *Biotechnology Advances* **2012**, *30*, 550-563.
- (27) Douka, A.; Vouyiouka, S.; Papaspyridi, L.-M.; Papaspyrides, C. A Review on Enzymatic Polymerization to Produce Polycondensation Polymers: The Case of Aliphatic Polyesters, Polyamides and Polyesteramides. *Progress in Polymer Science* **2017**, *79*, 1-25.
- (28) Kundys, A.; Białocka-Florjańczyk, E.; Fabiszewska, A.; Małajowicz, J. Candida Antarctica Lipase B as Catalyst for Cyclic Esters Synthesis, Their Polymerization and Degradation of Aliphatic Polyesters. *Journal of Polymers and the Environment* **2018**, *26*, 396-407.
- (29) Zheng, R.; Wang, S.; Tian, Y.; Jiang, X.; Fu, D.; Shen, S.; Yang, W. Polydopamine-Coated Magnetic Composite Particles with an Enhanced Photothermal Effect. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 15876-15884.
- (30) Zhao, L.; Liu, Y.; Chang, R.; Xing, R.; Yan, X. Supramolecular Photothermal Nanomaterials as an Emerging Paradigm toward Precision Cancer Therapy. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1806877.
- (31) Bayerl, T.; Duhovic, M.; Mitschang, P.; Bhattacharyya, D. The Heating of Polymer Composites by Electromagnetic Induction – a Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2014**, *57*, 27-40.
- (32) Rudnev, V.; Loveless, D.; Cook, R. Theoretical Background. In *Handbook of induction heating*, Second edition. ed.; Manufacturing engineering and materials processing ; 61; CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017; pp 51-61.
- (33) Yarlagaadda, S.; Kim, H. J.; Gillespie, J. W.; Shevchenko, N. B.; Fink, B. K. A Study on the Induction Heating of Conductive Fiber Reinforced Composites. *Journal of Composite Materials* **2002**, *36*, 401-421.
- (34) Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2064-2110.
- (35) Fu, C.; Ravindra, N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Applications. *Bioinspired, Biomimetic and Nanobiomaterials* **2012**, *1*, 229-244.
- (36) Hergt, R.; Dutz, S.; Müller, R.; Zeisberger, M. Magnetic Particle Hyperthermia: Nanoparticle Magnetism and Materials Development for Cancer Therapy. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, *18*, S2919-S2934.

- (37) Zuvin, M.; Koçak, M.; Ünal, Ö.; Akkoç, Y.; Kutlu, Ö.; Yağci Acar, H.; Gözüaçik, D.; Koşar, A. Nanoparticle Based Induction Heating at Low Magnitudes of Magnetic Field Strengths for Breast Cancer Therapy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2019**, *483*, 169-177.
- (38) Benson, H. Les Sources De Champ Magnétique. In *Physique 2 : Électricité Et Magnétisme*, 5<sup>th</sup> ed.; Physique, Édition du nouveau pédagogique, 2015; pp 386-391.
- (39) Sung, H. W. F.; Rudowicz, C. Physics Behind the Magnetic Hysteresis Loop—a Survey of Misconceptions in Magnetism Literature. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2003**, *260* (1), 250-260.
- (40) Berndt, T.; Muxworthy, A. R.; Paterson, G. A. Determining the Magnetic Attempt Time  $T_0$ , Its Temperature Dependence, and the Grain Size Distribution from Magnetic Viscosity Measurements. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **2015**, *120* (11), 7322-7336.
- (41) Hemminga, M. A. Introduction to NMR. *Trends in Food Science & Technology* **1992**, *3*, 179-186.
- (42) Bryce, D. L.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Spectroscopie De Résonance Magnétique Nucléaire (RMN  $^1\text{H}$ ). In *Identification Spectrométrique De Composés Organique*, De Boeck Supérieur, 2016; pp 128-194.
- (43) Young, R. J.; Lovell, P. A. Chemical Composition and Molecular Microstructure. In *Introduction to Polymers*, Third Edition ed.; Taylor & Francis, 2011; pp 343-380.
- (44) Schick, C. Differential Scanning Calorimetry (DSC) of Semicrystalline Polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, *395*, 1589.
- (45) Young, R. J.; Lovell, P. A. The Crystalline State. In *Introduction to Polymers*, Third Edition ed.; Taylor & Francis, 2011; pp 399-447.
- (46) Coats, A. W.; Redfern, J. P. Thermogravimetric Analysis. A Review. *Analyst* **1963**, *88*, 906-924.
- (47) *A Beginner's Guide Thermogravimetric Analysis (TGA)*; PerkinElmer, 2015. [https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/FAQ\\_Beginners-Guide-to-Thermogravimetric-Analysis\\_009380C\\_01.pdf](https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/FAQ_Beginners-Guide-to-Thermogravimetric-Analysis_009380C_01.pdf).
- (48) Patra, S.; Ajayan, P. M.; Narayanan, T. N. Dynamic Mechanical Analysis in Materials Science: The Novice's Tale. *Oxford Open Materials Science* **2020**, *1*, itaa001.
- (49) *A Beginner's Guide Dynamic Mechanical Analysis*; PerkinElmer, 2013.
- (50) Kumar, A.; Gross, R. A. Candida Antartica Lipase B Catalyzed Polycaprolactone Synthesis: Effects of Organic Media and Temperature. *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 133-138.
- (51) Kumar, A.; Kalra, B.; Dekhterman, A.; Gross, R. A. Efficient Ring-Opening Polymerization and Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and  $\Omega$ -Pentadecalactone Catalyzed by Candida Antartica Lipase B. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6303-6309.
- (52) Wang, Y.; Wang, S.; Niu, H.; Ma, Y.; Zeng, T.; Cai, Y.; Meng, Z. Preparation of Polydopamine Coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Nanoparticles and Their Application for Enrichment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Environmental Water Samples. *Journal of Chromatography A* **2013**, *1283*, 20-26.
- (53) Mucci, V.; Vallo, C. Efficiency of 2,2-Dimethoxy-2-Phenylacetophenone for the Photopolymerization of Methacrylate Monomers in Thick Sections. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123*, 418-425.
- (54) Zuo, Y.; Lu, H.; Xue, L.; Wang, X.; Ning, L.; Feng, S. Preparation and Characterization of Luminescent Silicone Elastomer by Thiol–Ene “Click” Chemistry. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 2724-2734.
- (55) Si, J.; Yang, H. Preparation and Characterization of Bio-Compatible  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Polydopamine Spheres with Core/Shell Nanostructure. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *128*, 519-524.

- (56) Kumar, T. N.; Sivabalan, S.; Chandrasekaran, N.; Phani, K. L. N. Ferrocene-Functionalized Polydopamine as a Novel Redox Matrix for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Oxidation. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2*, 6081-6088.
- (57) Bryce, D. L.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. Spectroscopie Infrarouge. In *Identification Spectrométrique De Composés Organiques*, De Boeck Supérieur, 2016; pp 71-127.
- (58) Monazam, E. R.; Breault, R. W.; Siriwardane, R. Kinetics of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Oxidation to Hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in Air for Chemical Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53*, 13320-13328.
- (59) Dach, B. I.; Rengifo, H. R.; Turro, N. J.; Koberstein, J. T. Cross-Linked “Matrix-Free” Nanocomposites from Reactive Polymer–Silica Hybrid Nanoparticles. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6549-6552.
- (60) Sohns, J.; Seifert, B.; Hahne, E. The Effect of Impurities on the Melting Temperature and the Heat of Fusion of Latent Heat Storage Materials. *International Journal of Thermophysics* **1981**, *2*, 71-87.
- (61) Nielsen, L. E.; Landel, R. F. Particulate-Filled Polymers. In *Mechanical properties of polymers and composites*, 2nd ed., rev. and expanded. ed.; Press, C., Ed.; CRC Press, 1994; pp 377-460.
- (62) Alameri, I.; Oltulu, M. Mechanical Properties of Polymer Composites Reinforced by Silica-Based Materials of Various Sizes. *Applied Nanoscience* **2020**, *10*, 4087-4102.
- (63) Yakacki, C. M.; Satarkar, N. S.; Gall, K.; Likos, R.; Hilt, J. Z. Shape-Memory Polymer Networks with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles for Remote Activation. *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 3166-3176.
- (64) Razzaq, M. Y.; Behl, M.; Kratz, K.; Lendlein, A. Multifunctional Hybrid Nanocomposites with Magnetically Controlled Reversible Shape–Memory Effect. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 5730-5733.
- (65) Balazs A., C.; Emrick, T.; Russell T., P. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science* **2006**, *314*, 1107-1110.
- (66) Guo, Z.; Park, S.; Wei, S.; Pereira, T.; Moldovan, M.; Karki, A. B.; Young, D. P.; Hahn, H. T. Flexible High-Loading Particle-Reinforced Polyurethane Magnetic Nanocomposite Fabrication through Particle-Surface-Initiated Polymerization. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 335704.
- (67) Razzaq, M. Y.; Behl, M.; Frank, U.; Koetz, J.; Szczerba, W.; Lendlein, A. Oligo(Ω-Pentadecalactone) Decorated Magnetic Nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 9237-9243.
- (68) Li, B.; Gong, T.; Xu, N.; Cui, F.; Yuan, B.; Yuan, Q.; Sun, H.; Wang, L.; Liu, J. Improved Stability and Photothermal Performance of Polydopamine-Modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposites for Highly Efficient Magnetic Resonance Imaging-Guided Photothermal Therapy. *Small* **2020**, *16*, 2003969.
- (69) Ge, R.; Li, X.; Lin, M.; Wang, D.; Li, S.; Liu, S.; Tang, Q.; Liu, Y.; Jiang, J.; Liu, L.; et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Polydopamine Composite Theranostic Superparticles Employing Preassembled Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as the Core. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 22942-22952.
- (70) Schmidt, A. M. Electromagnetic Activation of Shape Memory Polymer Networks Containing Magnetic Nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1168-1172.
- (71) Buckley, P. R.; Mckinley, G. H.; Wilson, T. S.; Small, W.; Bennett, W. J.; Bearinger, J. P.; Mcelfresh, M. W.; Maitland, D. J. Inductively Heated Shape Memory Polymer for the Magnetic Actuation of Medical Devices. *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* **2006**, *53*, 2075-2083.

- (72) Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A. Initiation of Shape-Memory Effect by Inductive Heating of Magnetic Nanoparticles in Thermoplastic Polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 3540.
- (73) Koo, S. P. S.; Stamenović, M. M.; Prasath, R. A.; Inglis, A. J.; Du Prez, F. E.; Barner-Kowollik, C.; Van Camp, W.; Junker, T. Limitations of Radical Thiol-Ene Reactions for Polymer-Polymer Conjugation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 1699-1713.
- (74) Nair, D. P.; Podgórski, M.; Chatani, S.; Gong, T.; Xi, W.; Fenoli, C. R.; Bowman, C. N. The Thiol-Michael Addition Click Reaction: A Powerful and Widely Used Tool in Materials Chemistry. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 724-744.
- (75) Yuan, W.; Liu, K.; Zhou, J.; Ni, L.; Shan, G.; Bao, Y.; Pan, P. Stress-Free Two-Way Shape Memory Effects of Semicrystalline Polymer Networks Enhanced by Self-Nucleated Crystallization. *ACS Macro Letters* **2020**, *9*, 1325-1331.
- (76) Zhao, Q.; Zou, W.; Luo, Y.; Xie, T. Shape Memory Polymer Network with Thermally Distinct Elasticity and Plasticity. *Science Advances* **2016**, *2*, e1501297.
- (77) Mazario, E.; Sánchez-Marcos, J.; Menéndez, N.; Herrasti, P.; García-Hernández, M.; Muñoz-Bonilla, A. One-Pot Electrochemical Synthesis of Polydopamine Coated Magnetite Nanoparticles. *RSC Advances* **2014**, *4*, 48353-48361.
- (78) Nunes, R. W.; Martin, J. R.; Johnson, J. F. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers. *Polymer Engineering & Science* **1982**, *22*, 205-228.
- (79) Perego, G.; Cella, G. D.; Bastioli, C. Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(Lactic Acid) Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *59*, 37-43.
- (80) Rodriguez-Torres, M. d. P.; Acosta-Torres, L. S.; Diaz-Torres, L. A. Heparin-Based Nanoparticles: An Overview of Their Applications. *Journal of Nanomaterials* **2018**, *2018*, 9780489.
- (81) Iqbal, J.; Gunn, J.; Serruys, P. W. Coronary Stents: Historical Development, Current Status and Future Directions. *British Medical Bulletin* **2013**, *106*, 193-211.
- (82) Groult, H.; Poupard, N.; Herranz, F.; Conforto, E.; Bridiau, N.; Sannier, F.; Bordenave, S.; Piot, J.-M.; Ruiz-Cabello, J.; Fruitier-Arnaudin, I.; et al. Family of Bioactive Heparin-Coated Iron Oxide Nanoparticles with Positive Contrast in Magnetic Resonance Imaging for Specific Biomedical Applications. *Biomacromolecules* **2017**, *18*, 3156-3167.
- (83) Biran, R.; Pond, D. Heparin Coatings for Improving Blood Compatibility of Medical Devices. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2017**, *112*, 12-23.
- (84) Morice, M.-C.; Serruys, P. W.; Sousa, J. E.; Fajadet, J.; Ban Hayashi, E.; Perin, M.; Colombo, A.; Schuler, G.; Barragan, P.; Guagliumi, G.; et al. A Randomized Comparison of a Sirolimus-Eluting Stent with a Standard Stent for Coronary Revascularization. *New England Journal of Medicine* **2002**, *346*, 1773-1780.
- (85) Moses, J. W.; Leon, M. B.; Popma, J. J.; Fitzgerald, P. J.; Holmes, D. R.; O'Shaughnessy, C.; Caputo, R. P.; Kereiakes, D. J.; Williams, D. O.; Teirstein, P. S.; et al. Sirolimus-Eluting Stents Versus Standard Stents in Patients with Stenosis in a Native Coronary Artery. *New England Journal of Medicine* **2003**, *349*, 1315-1323.
- (86) Stone, G. W.; Ellis, S. G.; Cox, D. A.; Hermiller, J.; O'Shaughnessy, C.; Mann, J. T.; Turco, M.; Caputo, R.; Bergin, P.; Greenberg, J.; et al. A Polymer-Based, Paclitaxel-Eluting Stent in Patients with Coronary Artery Disease. *New England Journal of Medicine* **2004**, *350*, 221-231.

(87) Thévenot, J.; Oliveira, H.; Sandre, O.; Lecommandoux, S. Magnetic Responsive Polymer Composite Materials. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42*, 7099-7116.

# Annexes

## A.1 Spectres et résultats

### A.1.1 Thermogrammes

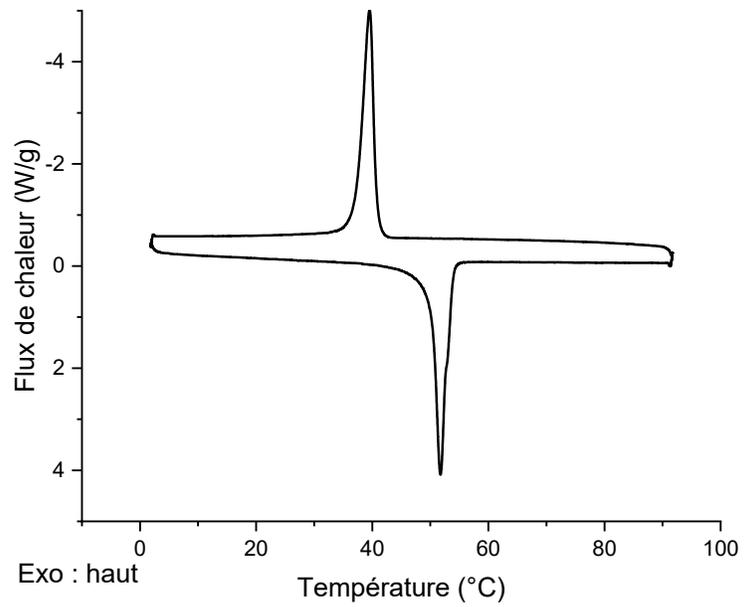
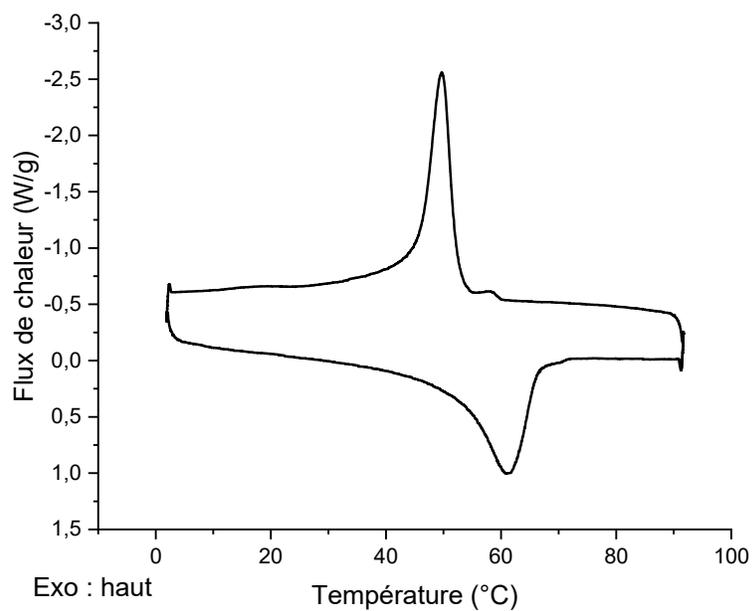
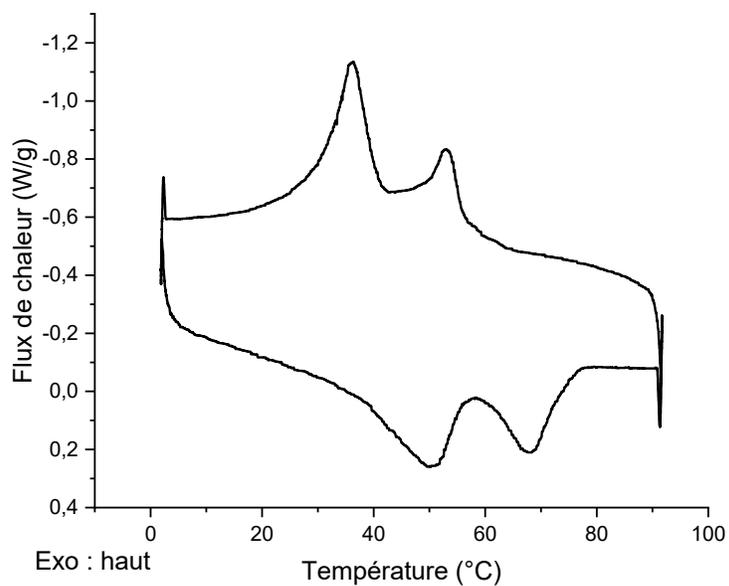


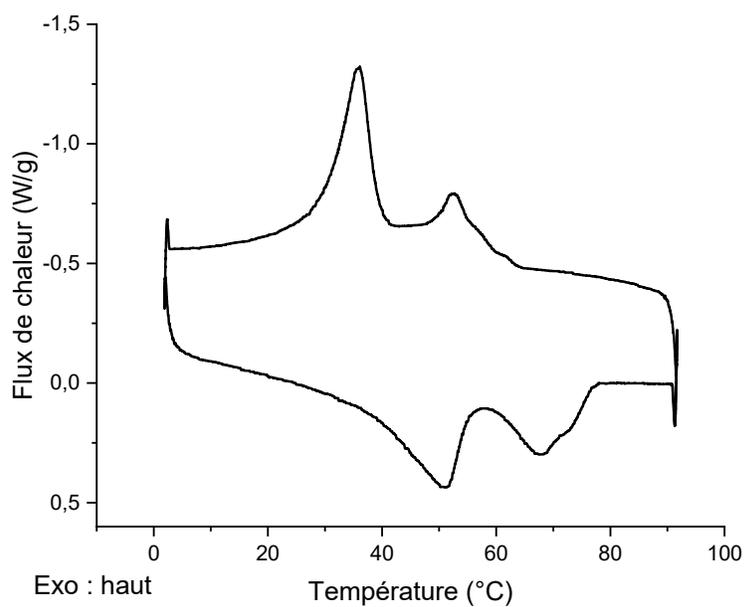
Figure A.1 Thermogramme du MPCL.



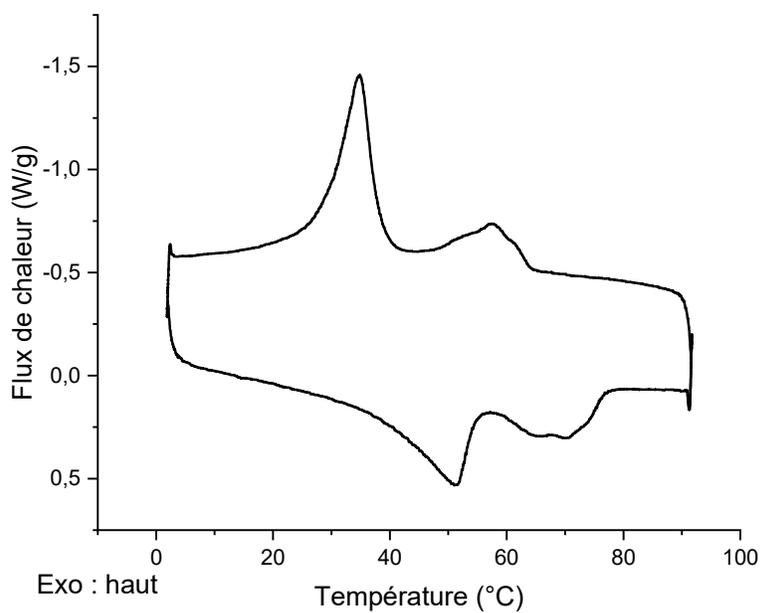
**Figure A.2** Thermogramme du MP(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub>.



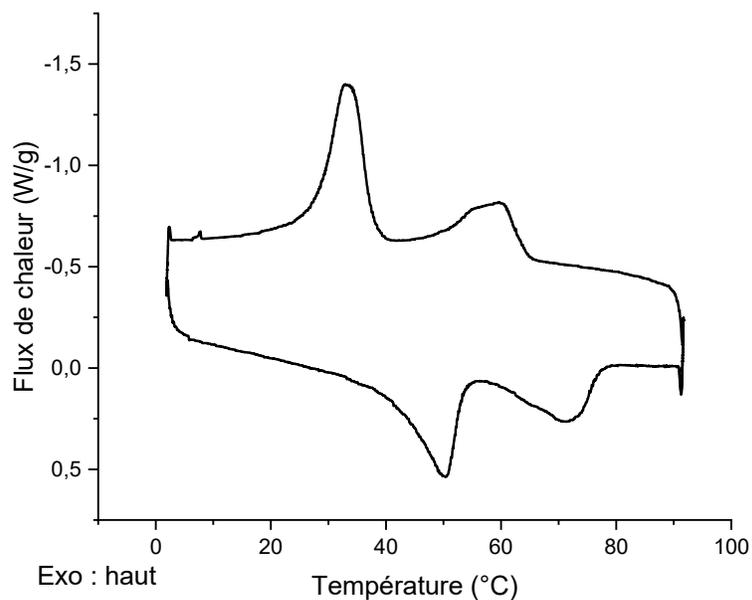
**Figure A.3** Thermogramme du CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> - 0 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA.



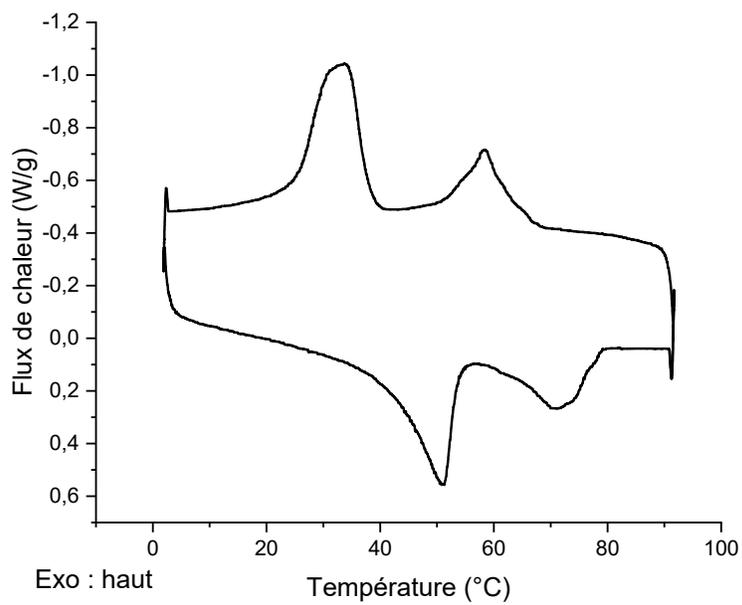
**Figure A.4** Thermogramme du  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 0,15 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA.



**Figure A.5** Thermogramme du  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 0,50 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @PDA.

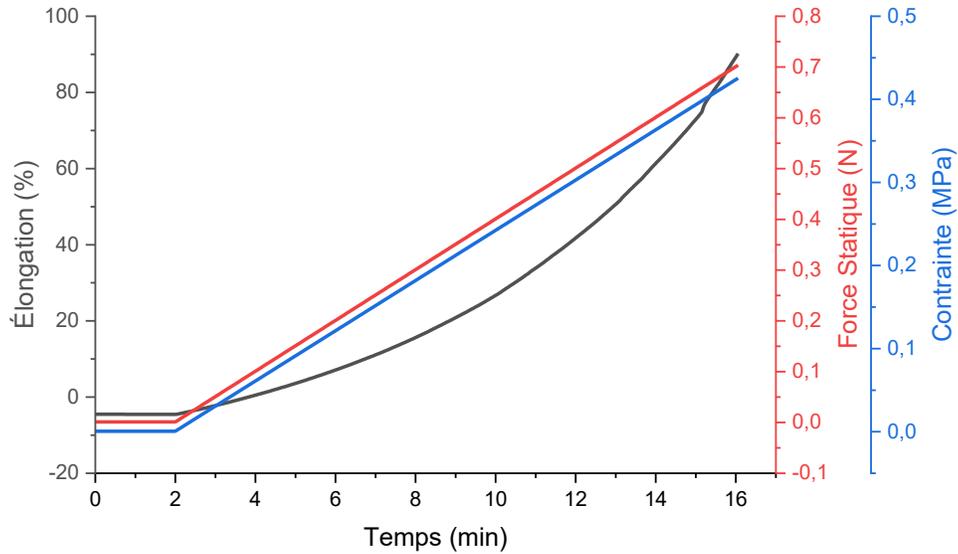


**Figure A.6** Thermogramme du  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 0,75 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA.

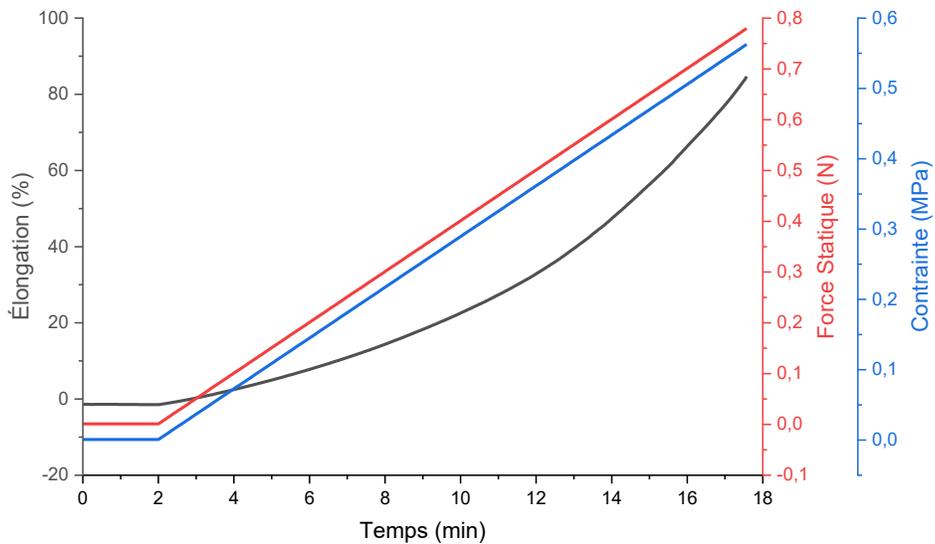


**Figure A.7** Thermogramme du  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 1,00 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PDA.

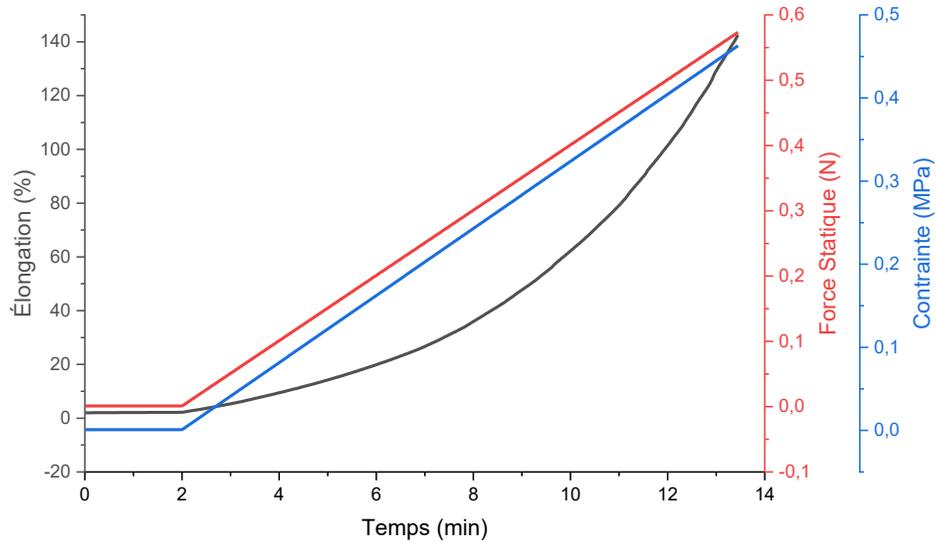
## A.2.2 Résultats des mesures de contraintes et d'étirements des films



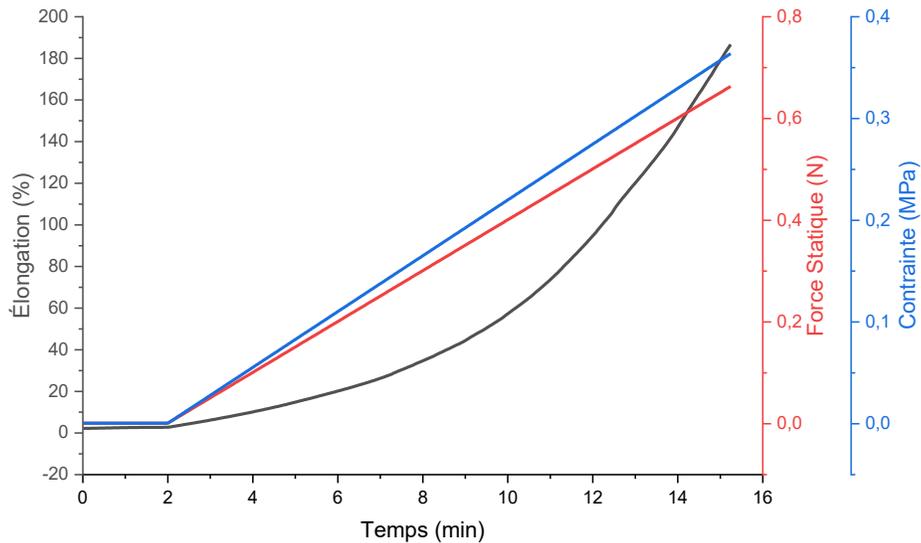
**Figure A.8** Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> - 0,15 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA.



**Figure A.9** Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film CC<sub>1</sub>D<sub>2</sub> - 0,50 % wt en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PDA.



**Figure A.10** Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film  $CC_1D_2$  - 0,75 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$ .



**Figure A.11** Variation des valeurs d'élongation et de la contrainte lors de l'application croissante d'une force à taux constant pour le film  $CC_1D_2$  - 1,00 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$ .

### A.2.3 Résultats des traitements thermiques

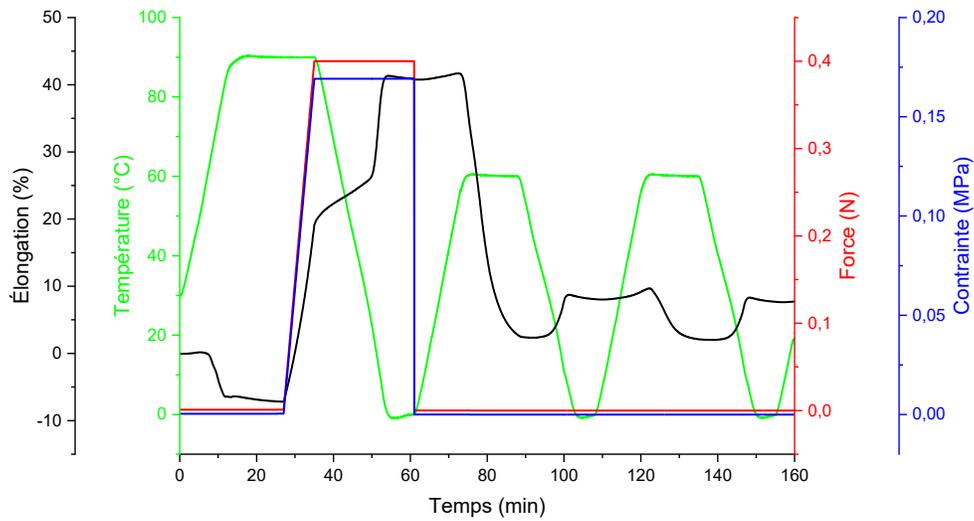


Figure A.12 Traitement thermique du film  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 0,15 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$ .

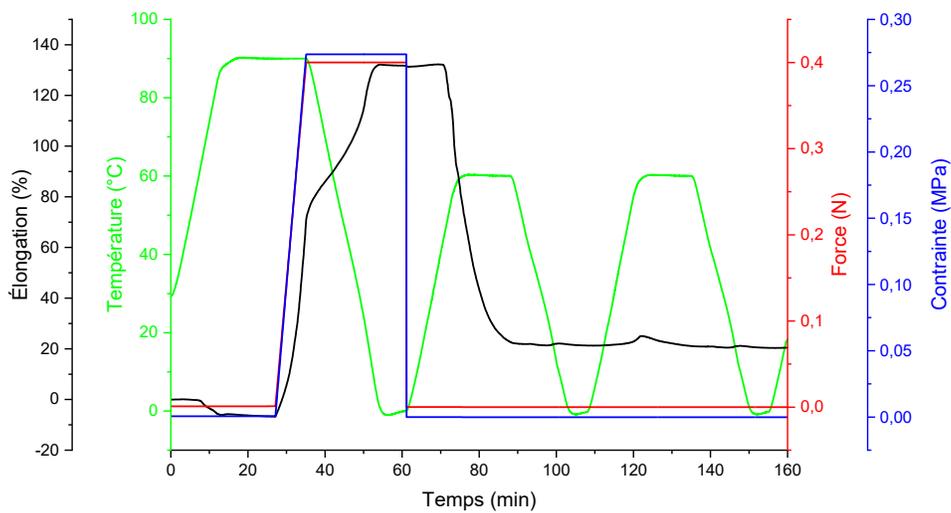
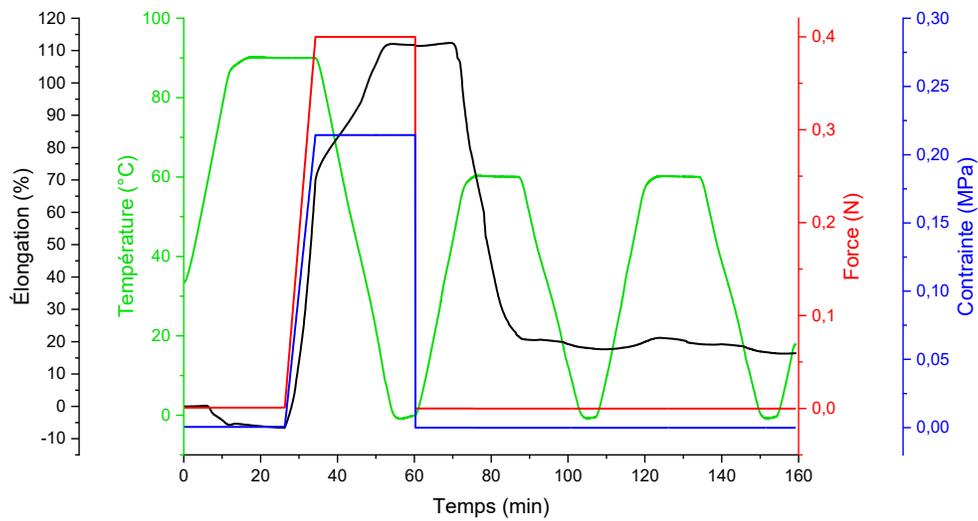
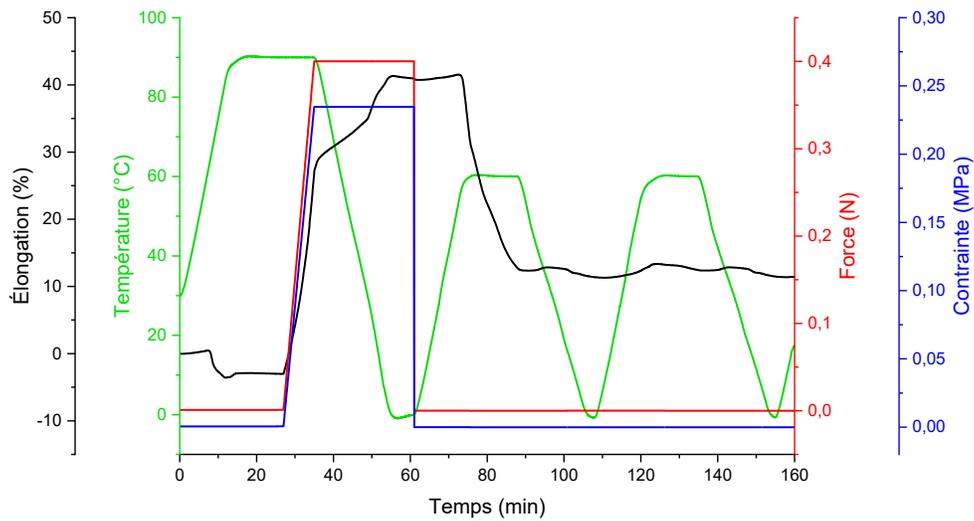


Figure A.13 Traitement thermique du film  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 0,50 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$ .

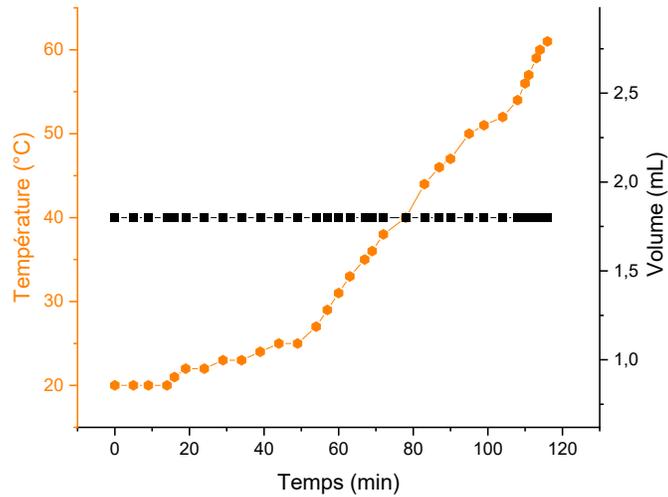


**Figure A.14** Traitement thermique du film  $CC_1D_2$  - 0,75 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$ .

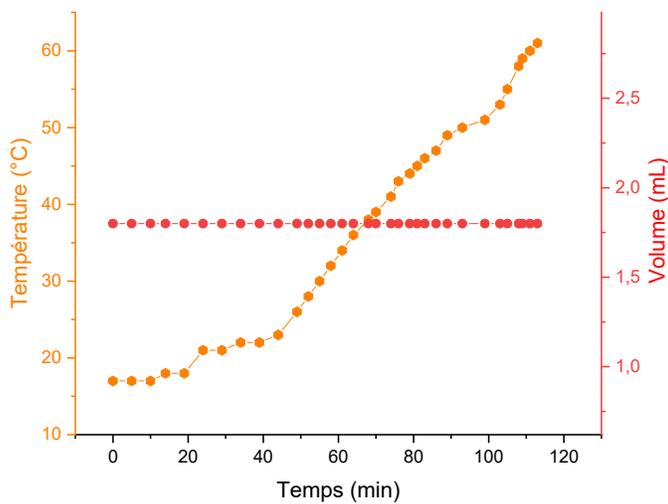


**Figure A.15** Traitement thermique du film  $CC_1D_2$  - 1,00 % wt en  $Fe_3O_4@PDA$ .

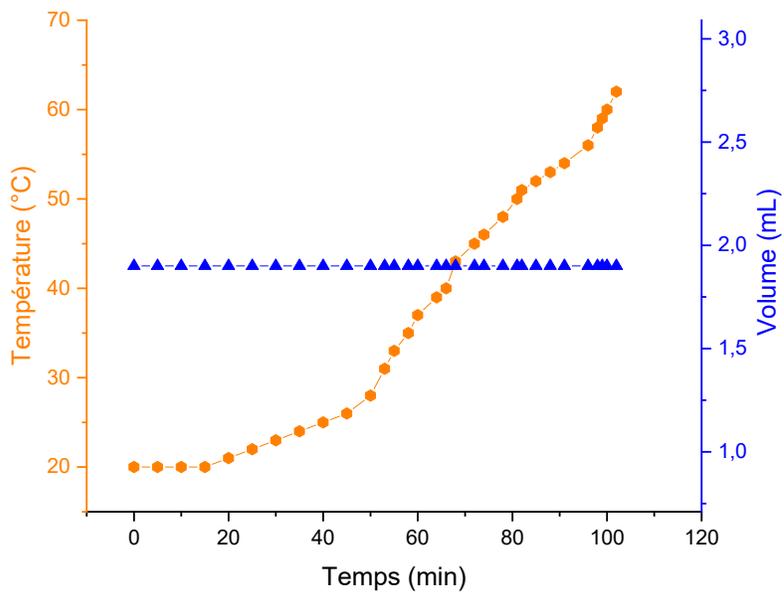
## A.2.4 Variation de volume et de la température en fonction du temps lors des analyses de changement de volume



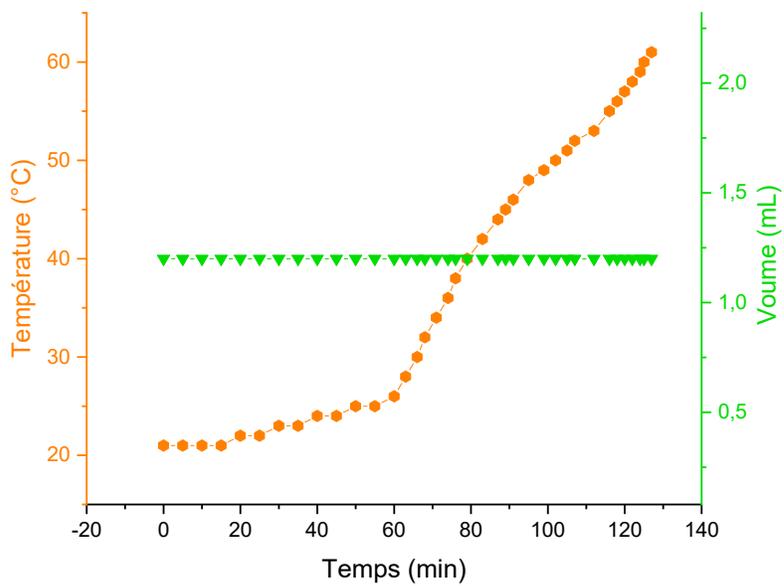
**Figure A.16** Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai EP1.



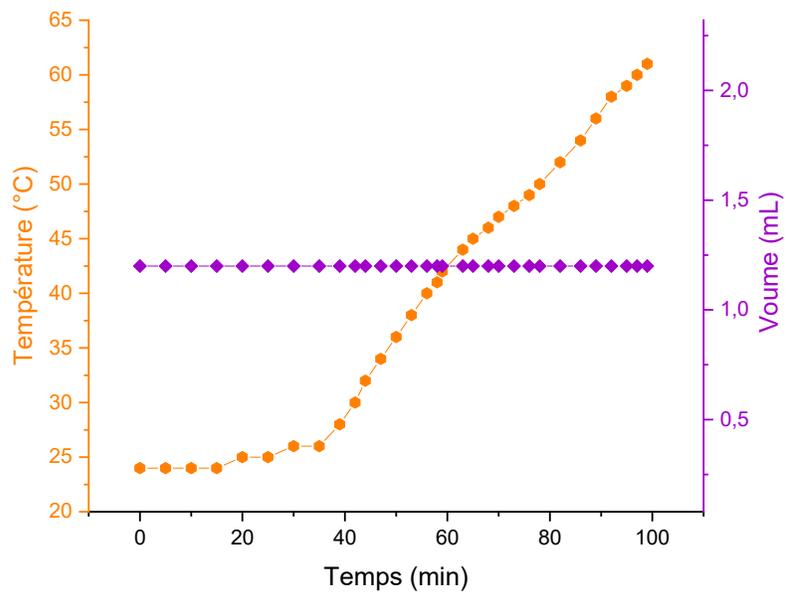
**Figure A.17** Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai EP2.



**Figure A.18** Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai EP3.



**Figure A.19** Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai ES1.



**Figure A.20** Variation de température du bécher d'eau et du volume d'eau dans le cylindre gradué en fonction du temps lors de l'essai ES2.

### A.3 Exemples de calculs

Calcul du degré de polymérisation du P(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub>

$$DP = \frac{I_c}{I_{a+h}} \times 4$$

$$DP = \frac{9,64}{1,00} \times 4 \approx 39$$

Calcul de la fraction molaire de CL dans le P(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub>

$$X_{CL} = \frac{10 I_c - I_e}{9 I_c}$$

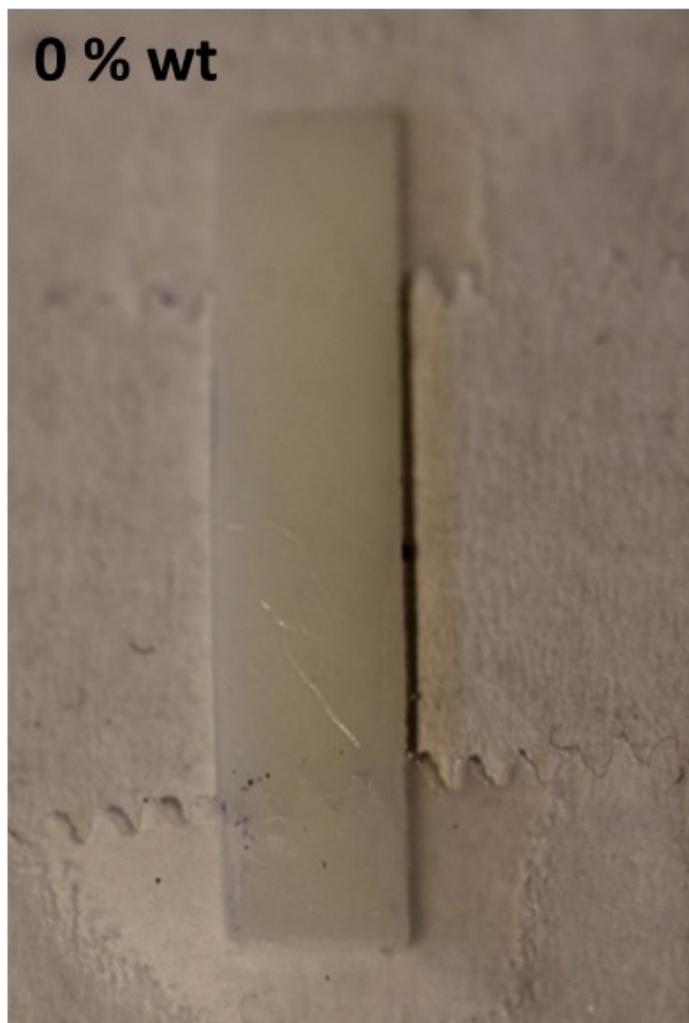
$$X_{CL} = \frac{10 \times 9,64 - 54,61}{9 \times 9,64} \approx 0,48$$

Calcul de  $M_{n,RMN}$  du P(CL-co-PDL)<sub>1:1</sub>

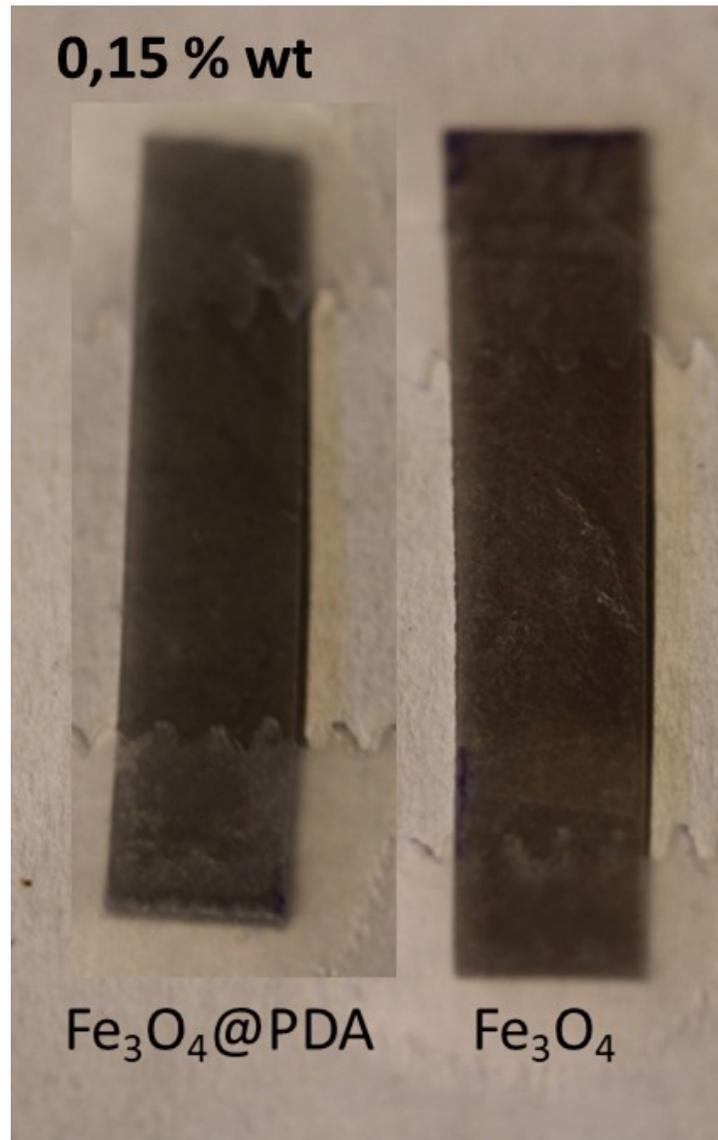
$$M_{n,RMN} = DP \times (M_{CL} X_{CL} + M_{PDL} (1 - X_{CL})) + M_{DEG}$$

$$M_{n,RMN} = 39 \times \left( 114,16 \frac{g}{mol} \times 0,48 + 240,43 \frac{g}{mol} (1 - 0,48) \right) + 106,12 \frac{g}{mol} \approx 7120 \text{ g/mol}$$

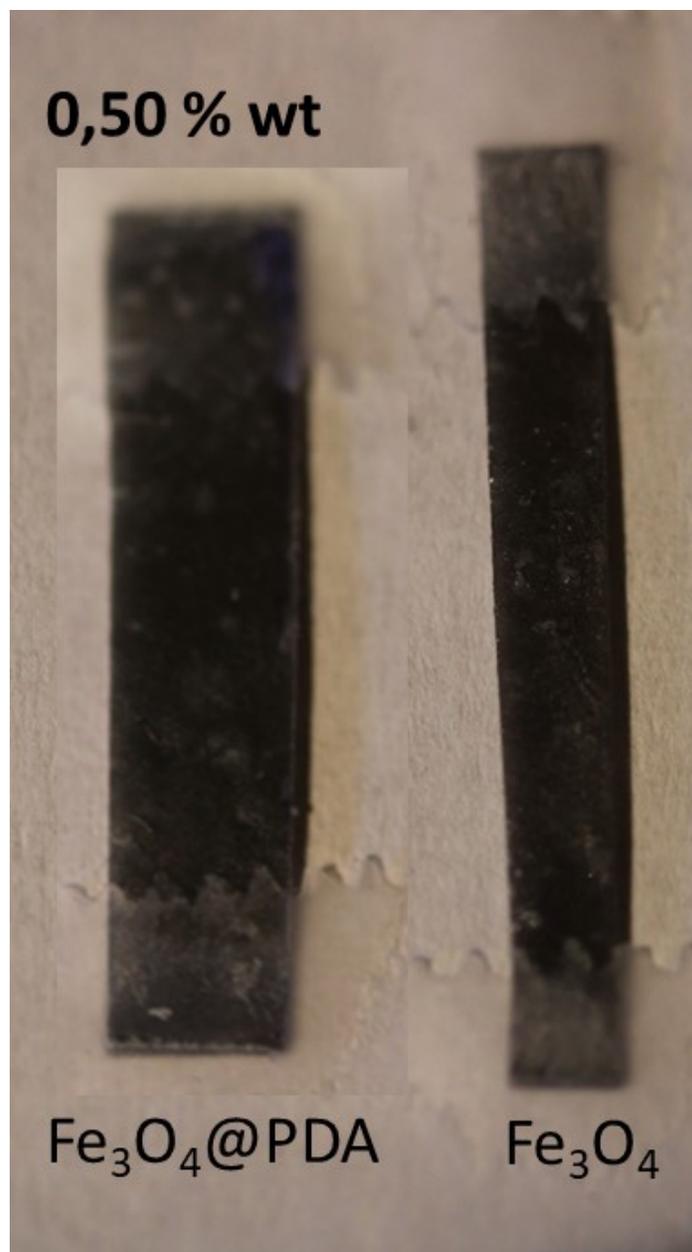
#### A.4 Figures supplémentaires



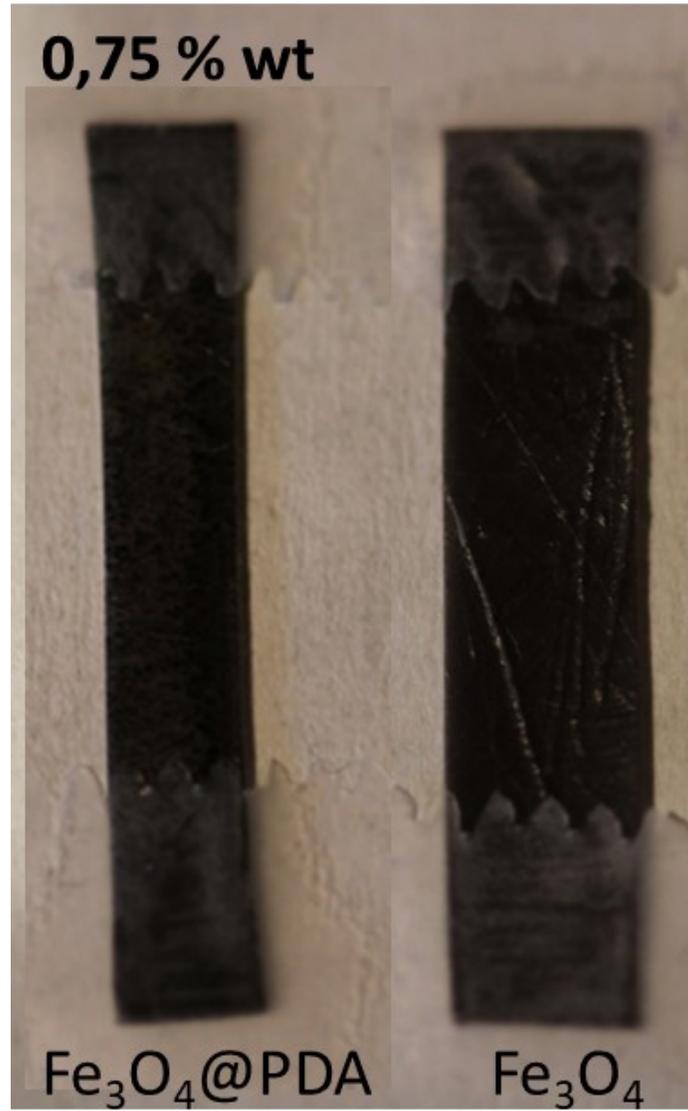
**Figure A.21** Agrandi du film  $CC_1D_2$  - 0,00 % wt en nanoparticules.



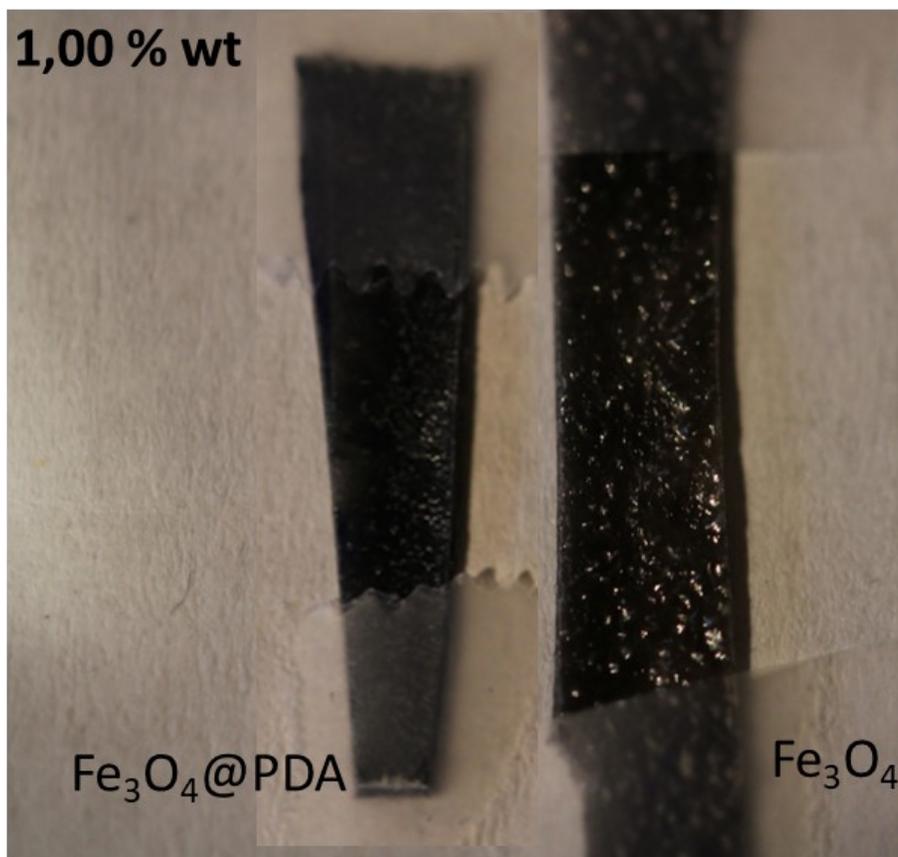
**Figure A.22** Agrandi des films  $\text{CCl}_2\text{D}_2$  - 0,15 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$  et en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figure A.23** Agrandi des films  $\text{CCl}_2\text{D}_2$  - 0,50 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$  et en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figure A.24** Agrandi des films  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 0,75 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$  et en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



**Figure A.25** Agrandi des films  $\text{CC}_1\text{D}_2$  - 1,00 % wt en  $\text{Fe}_3\text{O}_4@PDA$  et en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .