

Les polyéthers, des polymères aux multiples applications industrielles

Résumé Les polyéthers sont des polymères particulièrement méconnus bien qu'omniprésents dans notre quotidien. Cet article présente leurs différentes familles et les méthodes permettant de les synthétiser. La présence de fonctions éther dans chaque unité de répétition apporte une grande flexibilité aux macromolécules et des propriétés très différentes de celles des polymères à chaînes 100 % carbonées. Cette originalité explique qu'ils soient devenus depuis les années 1950 des composants essentiels de nombreuses applications industrielles, dont les plus importantes sont présentées. En particulier, les températures de transition vitreuse basses des polyéthers aliphatiques les ont rendus indispensables à la synthèse d'élastomères thermoplastiques. Le poly(oxyde d'éthylène), soluble en milieu aqueux et biocompatible, ainsi que ses dérivés tensioactifs non ioniques sont des ingrédients essentiels des industries cosmétiques et pharmaceutiques. Grâce à leur très bonne résistance mécanique et en température, les polyéthers aromatiques sont utilisés pour des pièces devant subir des contraintes importantes. Enfin, les perspectives ouvertes par l'émergence de polyéthers fonctionnels et les défis environnementaux auxquels scientifiques et industriels doivent faire face sont évoqués.

Mots-clés Polyéther, poly(éthylène glycol), PEG, poly(oxyde de propylène), polytétrahydrofurane, polyTHF, poly(oxyde de phénylène), élastomères thermoplastiques.

Abstract Polyethers: polymers with multiple industrial applications

Polyethers remain underrated although they are ubiquitous in our daily lives. This article covers the different polyether families and their synthesis methods. The ether linkage present in every repeating units leads to highly flexible macromolecules with different properties compared to carbon-chain polymers. Therefore, since the 1950s, they became key components for numerous industrial applications, the most important of which are presented. In particular, the low glass transition temperatures of aliphatic polyethers made them absolutely indispensable for the synthesis of numerous thermoplastic elastomers. Poly(ethylene oxide), which is soluble in water and biocompatible, and its non-ionic surfactant derivatives are essential for cosmetic and pharmaceutical industries. Due to their good mechanical and heat resistances, aromatic polyethers are used for requiring applications, such as mechanical parts in motors. Finally, the recent progresses in macromolecular engineering which allow the synthesis of new functional polyethers for smart materials and the environmental challenges that have to be faced by researchers and industrials are mentioned.

Keywords Polyether, poly(ethylene glycol), PEG, polytetrahydrofurane, polyTHF, poly(phenylene oxide), thermoplastic elastomers.

Les polyéthers sont très employés dans plusieurs secteurs industriels. Ils entrent dans la composition de très nombreux produits commerciaux tels que les détergents, les cosmétiques, les médicaments ou les lubrifiants. Néanmoins, malgré cette omniprésence dans notre vie quotidienne, ils restent relativement méconnus.

Qu'est-ce qu'un polyéther ?

Un polyéther est un polymère dont chaque unité de répétition de la chaîne principale contient une liaison éther, R-O-R' (figure 1). Une première distinction s'effectue entre les polyéthers aliphatiques et les polyéthers aromatiques ou polyaryléthers.

Les **polyéthers aromatiques** sont une classe de polyéthers contenant des cycles aromatiques dans leur chaîne principale comme le poly(phényl éther) et le poly[oxy-(2,6-diméthyl-1,4-phénylène)], plus couramment appelé poly(oxyde de p-phénylène) (« poly(p-phenylene oxide) », PPO). Ils sont obtenus par des réactions de condensation. Le PPO, qui est un polymère technique très utilisé industriellement, est synthétisé par la polymérisation oxydative du 2,6-diméthylphénol en présence d'un catalyseur (figure 2A). Les polyétherimides et les polyaryléthercétone ne sont pas pris en compte dans

cet article car ils contiennent respectivement des fonctions imide ou cétone en plus des liaisons éther et des groupements aromatiques dans leur chaîne principale.

Les **polyéthers aliphatiques** se distinguent par le nombre d'atomes de carbone qui séparent les atomes d'oxygène de la chaîne principale. Le poly(oxyéthylène) (POM) ne possède qu'un méthylène entre chaque atome d'oxygène et est synthétisé par polymérisation cationique du formaldéhyde ou du trioxane. Le POM est un polymère fortement cristallin rigide et dur qui possède un coefficient de frottement très faible. Commercialisé pour la première fois en 1960 par la société DuPont sous l'appellation Delrin®, sa capacité annuelle mondiale de production était de 1,8 Mt en 2016. Il est utilisé dans de nombreuses applications mécaniques (engrenages, pignons, roues crantées...), dans l'industrie automobile, l'électroménager ou l'électronique grand public, en remplacement de pièces métalliques plus onéreuses. Néanmoins, le POM étant la plupart du temps classifié comme un « polyacétale », ses applications ne seront pas abordées plus en profondeur ici.

La majorité des polyéthers aliphatiques sont obtenus en polymérisation par ouverture de cycle (« ring-opening polymerization », ROP) d'éthers cycliques à 3, 4 ou 5 chaînons, respectivement époxydes (ou oxiranes), oxétanes et oxolanes.

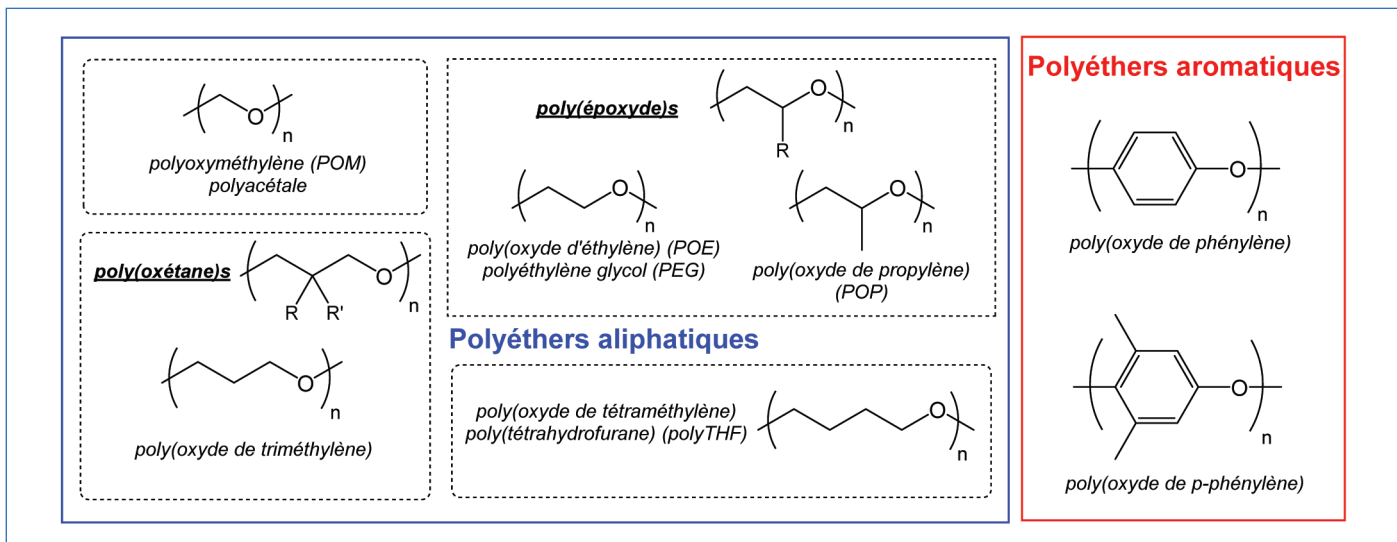


Figure 1 - Structures des différentes familles de polyéthers.

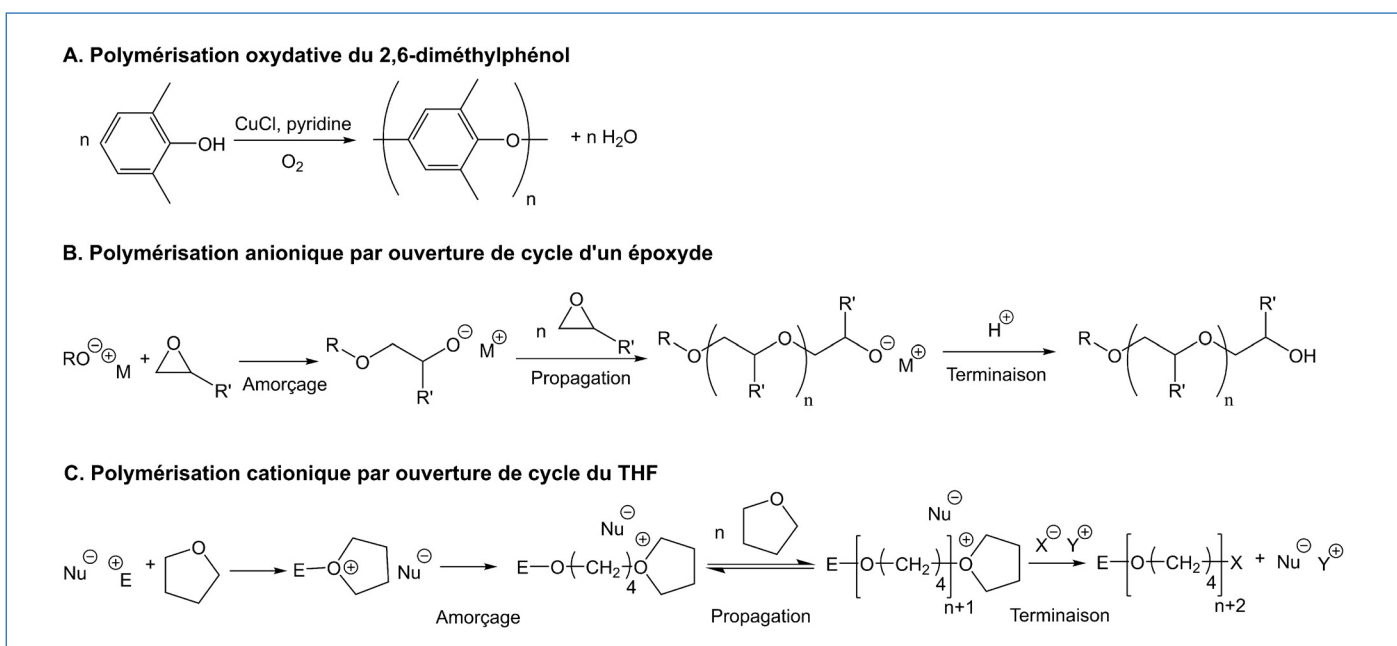


Figure 2 - Différents mécanismes de synthèse des polyéthers : A) synthèse d'un polyéther aromatique par polymérisation oxydative ; B) synthèse d'un polyéther aliphatique par polymérisation anionique par ouverture de cycle des époxydes ; C) synthèse de polytétrahydrofurane par polymérisation cationique par ouverture de cycle du THF.

Les époxydes représentent de très loin la famille de monomères avec la plus grande diversité de structures dont la polymérisation et les propriétés des polymères résultants ont été les plus étudiées [1]. La forte tension de cycle des époxydes ($\approx 112 \text{ kJ mol}^{-1}$) est la force motrice de leur polymérisation, réalisée principalement par polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP) (figure 2B) ou par polymérisation coordinative [1-2]. La polymérisation par voie cationique est également possible mais est peu employée car elle conduit à la formation de nombreux cycles par des réactions secondaires de rétroscission.

À l'instar des époxydes, la tension de cycle des oxétanes est élevée ($\approx 106 \text{ kJ mol}^{-1}$) et permet une polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) rapide et exothermique. Néanmoins, le contrôle de la polymérisation est difficile et a surtout été obtenu par polymérisation coordinative à l'aide de dérivés aluminium. Le coût élevé des oxétanes a longtemps restreint leur développement industriel, qui reste limité au

domaine des résines cationiques réticulables sous UV mélangées avec des résines époxy pour des applications dans les revêtements de surface dédiés à l'alimentaire, l'impression 3D ou les encres durcissables sous rayonnement UV.

Le tétrahydrofurane (THF) possède une tension de cycle ($\approx 25 \text{ kJ mol}^{-1}$) bien plus faible que les époxydes ou les oxétanes qui permet néanmoins la synthèse de poly(oxyde de tétraméthylène) (polyTHF) par CROP (figure 2C) [3]. La polymérisation du THF possède une température plafond basse ($\approx 84 \text{ °C}$) au-dessus de laquelle aucun polymère ne peut être obtenu et qui fait que même pour des températures inférieures, la conversion est limitée par la concentration à l'équilibre du monomère.

Des polymères multitâches

La nature de la chaîne principale des polyéthers aliphatiques influence considérablement leurs propriétés qui diffèrent

beaucoup de celles des polymères à chaînes 100 % carbonées. La présence de liaisons éther rend le squelette hydrophile et lui confère une très grande flexibilité avec des températures de transition vitreuse T_g très basses, inférieures à $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{g,\text{polyTHF}} \approx -86\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{g,\text{POP}} \approx -70\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{g,\text{PEG}} \approx -66\text{ }^\circ\text{C}$). Cette originalité a rendu les polyéthers indispensables dans de nombreuses applications industrielles pour lesquelles ils sont produits à plusieurs millions de tonnes pour une utilisation directe sous leur forme homo- ou copolymère ou comme précurseurs de molécules plus complexes. Environ un quart de la production mondiale d'oxyde d'éthylène (21 Mt en 2016) et trois quarts de celle d'oxyde de propylène (11 Mt en 2018) servent à la synthèse de dérivés polyéthers. En 2016, la seule entreprise BASF a produit plus de 350 kt de polyTHF. Le chapitre suivant énumère un certain nombre de ces applications sans prétendre à l'exhaustivité.

Les élastomères thermoplastiques

Des polyéthers diols entrent dans la composition de nombreux élastomères thermoplastiques (TPE). En termes de tonnage, il s'agit de leur débouché industriel le plus important. Les TPE sont majoritairement des copolymères à blocs alternant des blocs rigides et des blocs flexibles incompatibles entre eux. À température ambiante, une séparation de phase se produit entre des microdomaines durs (éventuellement semi-cristallins) et une phase amorphe à l'état caoutchoutique, ce qui entraîne une pseudo réticulation thermoréversible des chaînes polymères. La température d'utilisation d'un TPE se situe au-dessus de la T_g de ses blocs souples et en dessous de la T_g ou de la température de fusion T_f de ses blocs rigides selon qu'ils soient amorphes ou semi-cristallins. Les TPE sont thermoplastiques à haute température, alors qu'à température d'utilisation, le phénomène de réticulation physique leur confère une élasticité. Ce phénomène est particulièrement intéressant industriellement car il permet à un matériau de combiner la résistance et la facilité de mise en œuvre des plastiques techniques avec les performances des élastomères réticulés. Les blocs polyéthers préformés sont utilisés dans la synthèse de trois grandes familles de TPE : les poly(éther-bloc-amide)s, les poly(éther-bloc-ester)s et les poly(éther-bloc-uréthane)s.

Les élastomères thermoplastiques poly(éther-bloc-amide) (PEBA) sont obtenus par polycondensation de polyéthers diols avec des polyamides diacides carboxyliques préformés (tableau I). Ces TPE combinent dans un même matériau la dureté traditionnellement associée aux polyamides avec la flexibilité plus caractéristique des polyéthers, les zones cristallines polyamides apportant de la cohérence aux zones amorphes polyéthers. Les propriétés résultantes dépendent de la nature des deux blocs, mais également de leur rapport massique. L'augmentation de la proportion de polyéthers entraîne simultanément l'augmentation de l'allongement élastique, de la perméabilité aux gaz et la diminution de la dureté, du module d'élasticité et de la résistance aux produits chimiques. La modulation des propriétés de ces polymères techniques est ainsi possible sans ajout de plastifiants, ce qui permet des applications dans de nombreux domaines (tableau I).

Les élastomères thermoplastiques poly(éther-bloc-ester) sont obtenus par transestérification entre un polyéther diol (souvent du poly(oxyde de tétraméthylène)), un diol de faible masse molaire et du diméthyltéréphtalate. Ces copolymères à blocs contenant des segments rigides polyesters et des

segments flexibles polyéthers ont de nombreuses applications similaires à celles des PEBA du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques (tableau I).

Enfin, on peut faire réagir des polyéthers diols et des diols de faibles masses molaires (essentiels à l'obtention d'une ségrégation de phase) avec des diisocyanates pour synthétiser des copolymères multiblocs alternant des blocs rigides polyuréthane/urée et des blocs flexibles polyéthers, appelés TPE polyuréthanes. Pour le bloc souple, le poly(oxyde de propylène) (POP) et le polyTHF sont préférés en raison d'une meilleure résistance à l'humidité.

Les cosmétiques

De très nombreux PEG (polyéthylène glycol) et dérivés des PEG en provenance de différents fournisseurs industriels sont référencés dans l'*International Nomenclature of Cosmetics Ingredients* (INCI) [4]. Les homopolymères PEG et méthoxyPEG, de masses molaires comprises entre 200 et $90\,000\text{ g mol}^{-1}$, sont très utilisés dans les formulations cosmétiques avec des pourcentages d'incorporation pouvant aller jusqu'à 30 % massique. Des mélanges de PEG de masses molaires différentes permettent de moduler avec précision la viscosité d'une formulation et entrent donc dans la composition de produits ayant des consistances et des applications très variées tels que les dentifrices, les shampoings, les gels de rasage, le dissolvant de vernis à ongles, les savons liquides ou en pain. Les PEG possèdent également de très bonnes propriétés de compatibilisation et remplissent les rôles de liant, solvant ou lubrifiant. Enfin, très hygroscopiques, ce sont également de bons humectants. Plusieurs familles de molécules amphiphiles associant des chaînes PEG hydrophiles à des segments hydrophobes entrent dans la composition des cosmétiques (tableau II). Toutes ces molécules amphiphiles sont utilisées comme agents tensioactifs non ioniques, émulsifiants ou épaississants associatifs dans des formulations très variées.

Applications biomédicales

En plus de leur flexibilité et de leur extrême solubilité dans l'eau, les PEG sont des polymères bon marché, non chargés, stables au stockage et biocompatibles, ce qui les rend particulièrement adaptés pour des applications biomédicales. Ils sont référencés sous le nom de « macrogols » dans la pharmacopée européenne et sont des excipients particulièrement employés par l'industrie pharmaceutique. Par exemple, des mélanges de PEG de différentes masses molaires sont utilisés comme matière vecteur dans les suppositoires hydrophiles. Ils permettent d'en moduler la consistance-dureté ainsi que la température et la vitesse de fusion ($T_f \approx 37\text{ }^\circ\text{C}$). Les PEG ont de plus de très bonnes propriétés de solubilisation des principes actifs, d'étalement sur les muqueuses, ce qui favorise l'absorption du principe actif et une bonne tolérance par les patients. Certaines pommades hydrophiles sont constituées jusqu'à 90 % de PEG. Des PEG de M_n 3 000-4 000 g mol^{-1} sont utilisés comme laxatifs.

De nombreux tensioactifs non ioniques polyéthers ayant des structures semblables aux tensioactifs utilisés en cosmétique entrent dans la composition de formulations médicamenteuses pour applications cutanées ou de formulations véhicules pour vitamines et principes actifs insolubles (tableau II).

Le PEG est également le polymère de référence dans le domaine des « conjugués principe actif-polymère ». La conjugaison d'une substance bioactive à un PEG augmente la solubilité et la durée de circulation dans le corps, permettant

Tableau I - Structures et applications des trois familles de thermoplastiques élastomères contenant des blocs polyéthers.

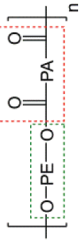

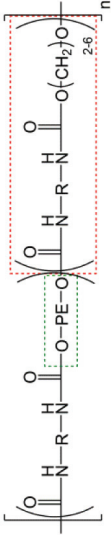
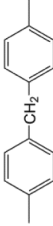
Familie et formule générale	Segments rigides les plus courants	Segments flexibles les plus courants	Caractéristiques et applications	Exemples de noms commerciaux
Poly(éther-bloc-amide)s 	PA = PA 11, PA 12, PA 6,6	Polyéthers PE $\text{---O---} \left[\text{CH}_2 \right]_x \text{O---} \left[\text{---} \right]_m$ x = 2 ou 4	Applications mécaniques exigeantes : engrenages silencieux, courroies de transmission, matériel sportif (semelles, fixation de ski...) Résistance à la stérilisation et absence de plastifiants : applications médicales (cathéters, protections individuelles, films respirants et imperméables aux pathogènes)	PEBAX® (Arkema) Vestamid® E (Evonik)
Poly(éther-bloc-ester)s 	PE = poly(téréphtalate de butylène)	$\text{---O---} \left[\text{---CH}_2\text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-O} \end{array} \right]_m$		Hytre® (DuPont) Arnintel® (DSM) Riteflex® (Celanese)
Polyuréthanes élastomères 	$\text{---} \left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH-O} \end{array} \right]_m$ $\text{---} \left[\text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{---} \text{O---} \right]_m$ R = 	$\text{---O---} \left[\text{CH}_2 \right]_4 \text{O---} \left[\text{---} \right]_m$	Mousses souples ou rigides : industrie automobile, literie, ameublement ou bâtiment Fibres élastomères, excellente élasticité et extensibilité (jusqu'à 500 % de L₀) : industrie textile, en particulier textiles techniques sportifs et médicaux	Estane® (Lubrizol) Spandex®, Lycra® ou Elastane® (DuPont, 1930)

Tableau II – Différentes familles de tensioactifs non ioniques à base de polyéthers et leurs applications (voir suite p. 42).



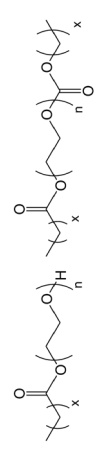


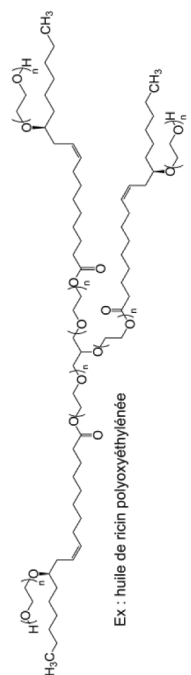
Famille	Formule / Exemple	Synthèses - Propriétés	Applications	Ex. de noms commerciaux
Poloxamères		Copolymères triblocs avec propriétés surfactantes en fonction de la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes	Industrie cosmétique : tensioactifs, épaississants ou gélifiants aqueux... Applications biomédicales : hydrogels	Pluronic® (BASF)
PPG-N-Butheth-M		Copolymères statistiques avec point trouble fonction de la composition en monomères	Cosmétiques : dispersions de composés peu solubles Applications biomédicales : crèmes	Ucon® (Dow)
Esters de PEG		Synthèse par couplage entre des segments PEG hydrophiles préformés et des acides gras ou par AROP de l'oxyde d'éthylène (éthoxylation)	Cosmétiques Applications biomédicales : crèmes, solubilisation de principes actifs	Mirj® (Croda) Kolliphor® HS15 (BASF)
Éthers de PEG		AROP de l'oxyde d'éthylène amorcée par des alcools plus ou moins hydrophobes	Cosmétiques : formulation de crèmes	
Éthoxylates d'alkylphénols		AROP de l'oxyde d'éthylène amorcée par des alkylphénols	Détergents : émulsifiants pour polymérisation en émulsion	Igepal® (Solvay)
Glycériles polyoxyéthylénés	 <p>Ex : huile de ricin polyoxyéthylénée</p>	AROP amorcée par des triglycérides Huile de ricin polyoxyéthylénée : ✓ très bonnes propriétés émulsifiantes des émulsions d'huiles en phase aqueuse ✓ agent moussant, filmogène et occlusif ✓ propriétés adoucissantes	Cosmétiques : liquides nettoyants corporels, crèmes hydratantes, produits d'entretien capillaire Applications biomédicales : excipients, formulations véhicules pour solubiliser des vitamines (E, K) ou des principes actifs (i.e. anticancéreux : téniposide, paclitaxel, doxorubicine)	Emulgin®, Cremophor® EL, Kolliphor® EL (BASF), Aduxol® (Schärer & Schläpfer)

Tableau II – Suite.

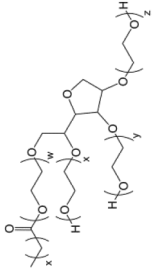
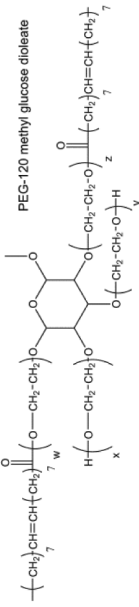
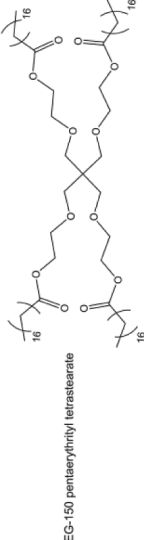
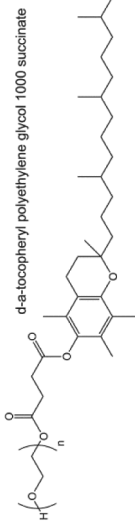
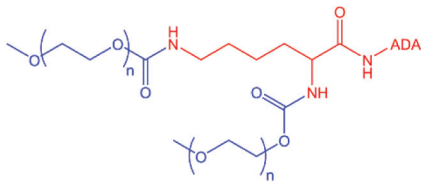
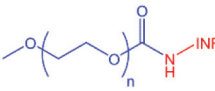
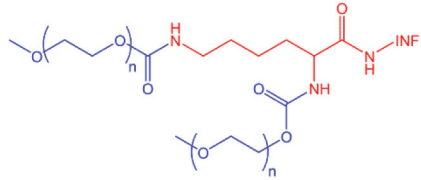
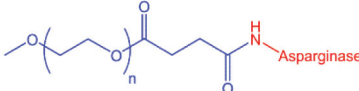
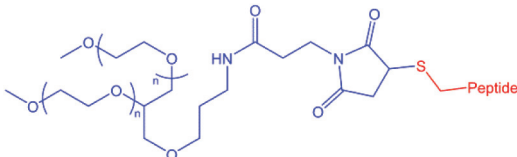
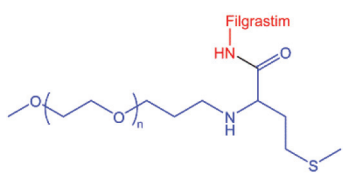
Famille	Formule / Exemple	Synthèses - Propriétés	Applications	Ex. de noms commerciaux
Esters de sorbitane polyoxyéthylénés Polysorbates (monoestérification)		Influence du nombre de groupements ester sur la solubilité Agents émulsifiants, de mouillage Solubilisants Contrôle de la viscosité	Cosmétiques : shampoings, gels douche, produits pour le bain... Additifs alimentaires : émulsifiants E432-436 Applications biomédicales : Formulation de crèmes Formulations véhiculaires pour solubiliser des vitamines ou des principes actifs	Nikkol GO® (Nikko Chemicals) Tween® (Croda)
Esters d'oses polyoxyéthylénés		Agents émulsifiants Agents épaississants	Cosmétiques : gels douche, nettoyants visage, savons liquides...	Antil® 127 (Evonik)
Esters de polyol polyoxyéthylénés		Épaississants Stabilisants	Cosmétiques : shampoings, gels douche, savons liquides, démaquillants, protection solaire...	Crothix® (Croda)
Divers		Conjugué PEG-vitamine E préparé par estérification du succinate de vitamine E avec un PEG de 1 000 g mol ⁻¹	Applications biomédicales : Source de vitamine E Excipient (amélioration de la biodisponibilité des principes actifs)	

Tableau III - Exemples de conjugués « principe actif-PEG » commercialisés.

Nom commercial	Fabriquant	Formule	Indication
Adagen®	Enzon Pharmaceuticals Inc.		Déficit immunitaire combiné sévère par déficit en adénosine désaminase
PegIntron®	Merck & Co		Hépatite C
Pegasys®	Genentech		Hépatites B et C
Oncaspar®	Enzon Pharmaceuticals Inc.		Leucémie lymphatique aigue
Jivi®	Bayer		Hémophilie
Neulasta®	Amgen		Neutropénie à la suite d'un traitement anticancéreux <i>Remarques :</i> ✓ Sur le marché américain en 2017, les ventes ont atteint 3,93 milliards de dollars ✓ En 2018, autorisation d'un générique : Fulphila® (Mylan)

ainsi de réduire son immunogénicité, les doses injectées, les coûts, et éventuellement de contrôler sa délivrance [5]. En 1990, un premier conjugué PEG, l'Adagen® (Enzon Pharmaceuticals Inc.) a été autorisé pour un usage clinique par la Food and Drug Administration américaine. Depuis, plus d'une quinzaine de traitements à base de conjugués PEG ont été commercialisés pour traiter diverses pathologies [6] (tableau III).

Additifs alimentaires

Les poly(oxyde d'éthylène)s de masses molaires comprises entre 300 et 9 000 g mol⁻¹ sont des additifs alimentaires autorisés sous la dénomination E1521 dans l'Union européenne [7]. Ils sont présents dans un nombre réduit d'aliments, tels que les édulcorants et les suppléments alimentaires sous forme de capsules et de tablettes, ou comme auxiliaires technologiques (antimousse) dans l'industrie sucrière. D'autres additifs contiennent des segments PEG dans leurs structures, tels que les polysorbates E432-436 et l'agent d'enrobage E1209.

Applications diverses

Les PEG sont aussi utilisés en tant que solubilisants, liants et pour apporter de la flexibilité dans les peintures et les résines aqueuses (ex. Carbowax™, Dow) à des concentrations massiques allant de 10 à 30 %.

Les PEG, les poly(oxyde de propylène)s, les copolymères statistiques d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène et les poloxamères ont de bonnes propriétés lubrifiantes, des viscosités importantes, des points d'écoulement bas (- 50 à - 20 °C) et de bonnes résistances en température. C'est pourquoi ils sont utilisés pour la préparation de liquides de freins automobiles ou de lubrifiants industriels depuis les années 1940.

Le procédé PEG-lyophilisation est une méthode de conservation-restauration des bois archéologiques gorgés d'eau, au cours de laquelle le bois est imprégné dans une solution contenant environ 35 % de PEG pendant huit mois. Puis après congélation, le bois est séché par lyophilisation, ce qui permet une conservation des formes et des volumes pendant le séchage grâce au dépôt d'une « croûte » de polymère.

Certains polyéthers (PEG, POP Jeffamine®) sont également employés comme prototypes pour les batteries lithium-ion dans lesquelles le polyéther joue le rôle d'électrolyte solide, les atomes d'oxygène de sa chaîne interagissant avec les ions lithium [8].

Le PPO, un polyéther pour des applications mécaniquement exigeantes

Le poly(oxyde de p-phénylène) (PPO) est un polyéther aromatique amorphe dont l'intérêt principal réside dans son excellente résistance en température (T_g ≈ 209 °C). Ayant tendance

à s'oxyder thermiquement, il est très difficile à mettre en œuvre. Par chance, il est miscible avec le polystyrène (PS) qui possède une $T_g \approx 100$ °C. Pour abaisser sa T_g et faciliter sa mise en œuvre, les industriels effectuent un mélange de PPO et de PS choc, appelé PPO modifié (Noryl[®], Vestoran[®]). Les propriétés de ce mélange dépendent du rapport PPO/PS. D'autres mélanges avec des polyamides sont également commercialisés (Noryl[®] GTX, Vestoblend[®]). Grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, sa stabilité dimensionnelle, sa résistance en température, ses propriétés de retardateur de flammes, sa faible tendance à absorber l'humidité et ses bonnes capacités isolantes, le PPO est devenu l'un des polymères techniques les plus répandus (≈ 450 kt en 2018), avec de nombreuses applications dans l'industrie automobile (pièces de tableau de bord et d'intérieur, enjoliveurs, ailes, pièces mécaniques...), l'électroménager (coffrets), l'ingénierie (canalisations et pièces de distribution des liquides), la fabrication de composants électriques et électroniques (fiches et gaines électriques...) ou d'instruments de chirurgie.

Quel futur pour les polyéthers ?

Les quelques polyéthers (PEG, POP, polyTHF, PPO) omniprésents dans notre vie quotidienne possèdent une variété de structures et de fonctions limitée. À l'opposé, de nombreux monomères époxydes fonctionnels ont été décrits dans la littérature. Grâce aux progrès des méthodes de polymérisation (par ex. organocatalyse), ils ont conduit à l'obtention de structures innovantes par homopolymérisation ou copolymérisation avec des époxydes plus classiques [1-2]. Néanmoins, à notre connaissance, aucun de ces nouveaux polyéthers fonctionnels n'a de débouché industriel. Parmi les monomères particulièrement prometteurs (figure 3), le glycidyl méthyl éther permet, lorsqu'il est copolymérisé avec l'oxyde d'éthylène, de moduler la cristallinité et les propriétés de thermosensibilité des PEG. Des polyéthers sensibles à différents types de stimuli ont également été obtenus : polymères à propriétés redox, isomérisation sous UV, pH-sensible, photocyclable [9]. L'homopolymérisation du monomère éthoxy éthyl glycidyl éther (EEGE) permet la synthèse de polyéthers

porteurs de groupements latéraux acétale pH-labiles qui, après hydrolyse acide, conduisent à des polyglycidols linéaires, un substitut prometteur des PEG dans les applications biomédicales en cas de réponse immunitaire à ces derniers. De plus, des copolymères PEG-PEEGE peuvent être utilisés pour encapsuler des principes actifs hydrophobes avec un relargage contrôlé par le pH [10] (figure 4A).

La synthèse de polyéthers porteurs de groupements amine est un axe de recherche important en raison des nombreuses applications potentielles, en particulier dans le domaine biomédical comme le transfert de gènes. Enfin, différents groupements latéraux permettent d'avoir recours à des réactions de post-fonctionnalisation, par exemple l'addition thiol-ène (allyl glycidyl éther, AGE) ou la réaction de Diels-Alder (furfuryl glycidyl éther, FGE). À ces monomères fonctionnels s'ajoutent de très nombreux travaux permettant le contrôle des fonctions de fin de chaîne. La chimie macromoléculaire actuelle fournit donc des outils puissants encore faiblement exploités, ouvrant de nombreuses opportunités de développement de matériaux intelligents à partir des polyéthers fonctionnels pour des applications à fortes valeurs ajoutées.

Le respect de l'environnement est désormais une préoccupation majeure de l'opinion publique et des institutions gouvernementales. L'apparition de nouvelles réglementations environnementales représente un énorme défi pour les industriels et la recherche mondiale. Par exemple, une recherche Internet rapide démontre la montée en puissance de la dénonciation de la présence de polymères synthétiques dans les cosmétiques, en particulier les polyéthers et leurs dérivés – ces derniers sont d'ailleurs interdits sous les labels bio. La mise au point de polymères biosourcés et/ou biodégradables selon les usages est une priorité.

Plusieurs monomères éthers cycliques sont synthétisables à partir de ressources renouvelables et sont déjà disponibles commercialement. L'oxyde d'éthylène (Braskem) est obtenu à partir du sucre de canne par fermentation suivie d'une déshydratation et d'une oxydation. L'oxyde de propylène, l'oxyde de butylène, le tétrahydrofurane et le glycidol peuvent être préparés à partir respectivement d'isopropanol, de butanol, d'acide succinique et de glycérol biosourcés. Les polymères correspondants sont donc tous potentiellement totalement biosourçables et certains sont déjà commercialisés comme des PEG (Acme-Hardesty) ou des POP (LyondellBasell-Neste). Le poly(oxyde de triméthylène) est obtenu par condensation de 1,3-propanediol biosourcé (Cerenol[®], DuPont). Enfin, la présence fréquente de doubles liaisons ou de groupes hydroxy dans la structure de nombreuses molécules renouvelables (ex. acides gras, cardanol ou terpènes) peut conduire après époxydation ou condensation avec de l'épichlorhydrine biosourcée à un grand nombre de nouveaux monomères dont la polymérisation peut parfois représenter un défi du fait de faibles réactivités (figure 3).

Lorsqu'aucun recyclage n'est envisageable, comme c'est le cas des cosmétiques et des détergents qui se retrouvent dans les eaux usées, la question de l'accumulation dans l'environnement est cruciale : les polymères utilisés doivent être biodégradables. De nombreuses études démontrent la biodégradation des PEG dans différents milieux (eaux usagées, de mer) par différents types de bactéries [11]. Néanmoins, cette dégradation est plus lente et plus difficile pour des PEG de masses molaires importantes. Les fins de chaînes jouent également un rôle important et la dégradation est favorisée par les

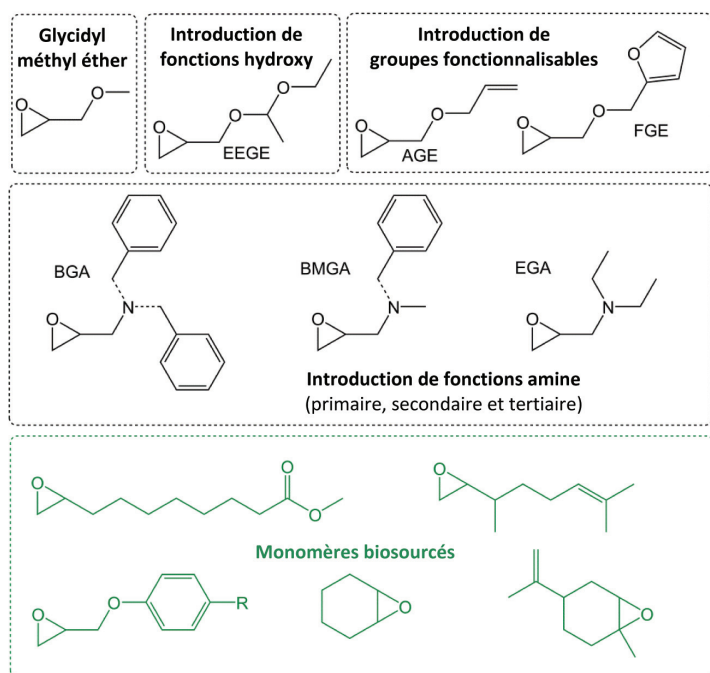


Figure 3 - Des monomères époxydes pour des polyéthers « plus malins ».

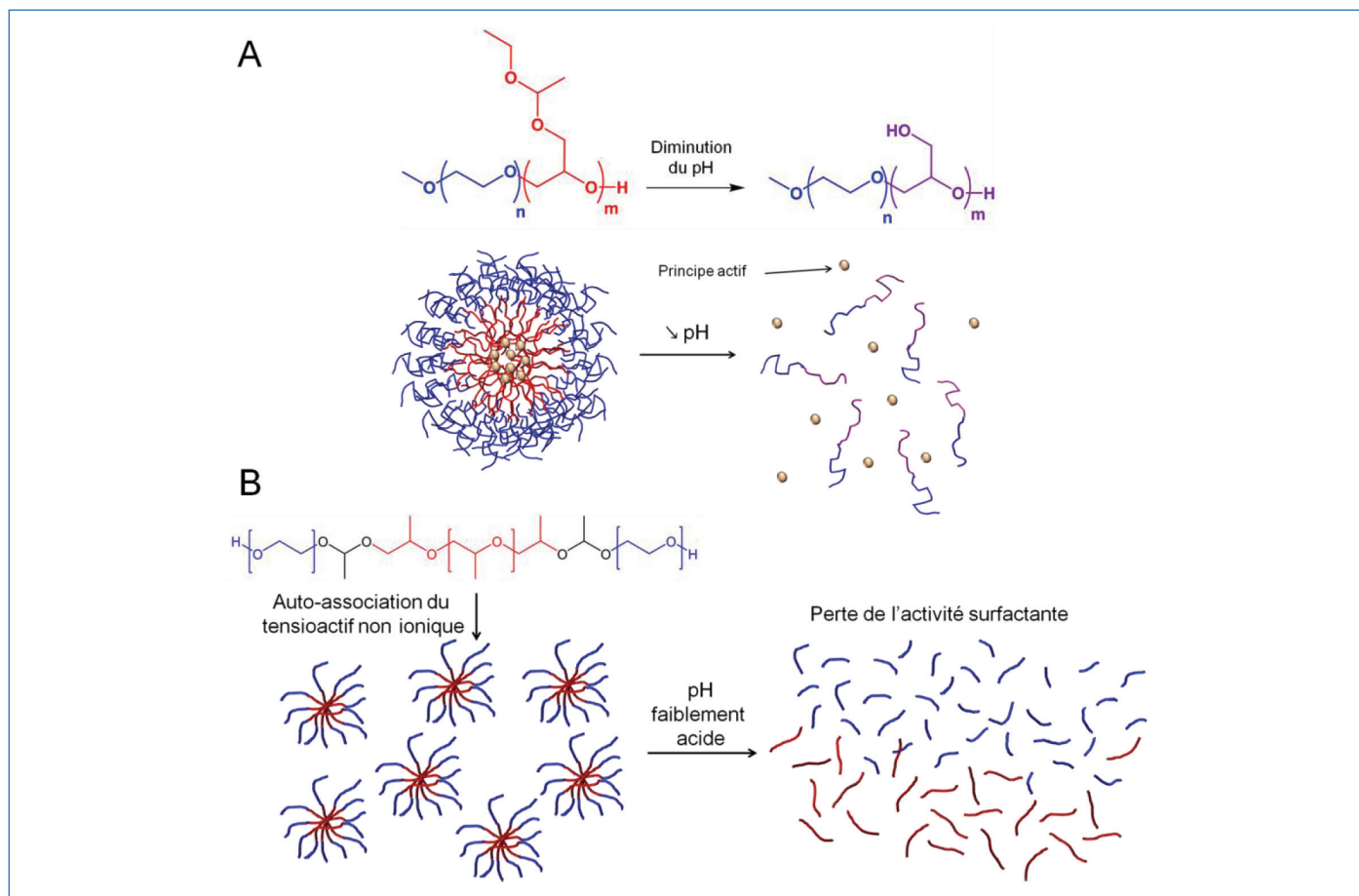


Figure 4 - Exemples d'utilisation des fonctions acétale : A) encapsulation d'un principe actif dans un copolymère PEG-PEEGE et relargage à pH acide [10] ; B) tensioactifs non ioniques analogues des poloxamères dégradables en milieu acide [12].

groupements hydroxy terminaux. De plus et même si les études de biodégradation des autres polyéthers sont pour l'instant plus rares, leur plus grande hydrophobie est a priori défavorable à une biodégradation efficace. Afin de réduire les nuisances environnementales et faciliter une biodégradation plus rapide, l'intégration d'unités clivables dans les chaînes polyéthers a été réalisée. Des groupements pH-sensibles comme des acétales, des hémiacétales, des esters ou des éthers vinyliques ont été proposés, mais aussi des groupements redox-sensibles tels que les ponts disulfures. L'intégration de groupements acétale clivables entre les différents blocs polyéthers des poloxamères (figure 4B) est particulièrement intéressante car une hydrolyse acide permet alors la séparation des blocs hydrophiles et hydrophobes en générant des homopolymères terminés par des groupes hydroxy ne présentant plus de propriétés surfactantes, ce qui permet d'éviter une pollution des rivières et des océans par des tensioactifs particulièrement néfastes aux organismes aquatiques [12]. La bioaccumulation des PEG injectés dans l'organisme humain est une autre préoccupation majeure pour laquelle l'incorporation de fonctions clivables dans la chaîne principale est une solution envisagée afin de faciliter l'excrétion rénale dont la limite se situe aux alentours de 30 kDa.

En conclusion, quelques polyéthers ont un rôle industriel conséquent depuis les années 1950. Néanmoins, les polyéthers dans leur ensemble possèdent encore un fort potentiel de développement avec l'introduction de nouvelles fonctionnalités, le développement de l'architecture macromoléculaire et l'existence de nombreux époxydes biosourcés.

- [1] J. Herzberger *et al.*, Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation, *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, p. 2170-2243.
- [2] A.-L. Brocas, C. Mantzaridis, D. Tunc, S. Carloti, Polyether synthesis: from activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, p. 845-873.
- [3] R. Hoogenboom, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez (eds), Wiley-VCH, **2009**, p. 144-151.
- [4] B. Le Neindre, P. Cancouët, Formulation des polymères synthétiques en cosmétique, *Techniques de l'Ingénieur*, **2011**, J2190 V1.
- [5] J. Nicolas, Des prodrogues polymères pour la délivrance de principes actifs, *L'Act. Chim.*, **2020**, *447*, p. 63-64.
- [6] I. Ekladios, Y.L. Colson, M.W. Grinstaff, Polymer-drug conjugate therapeutics: advances, insights and prospects, *Nat. Rev. Drug Discov.*, **2019**, *18*, p. 273-294.
- [7] M. Younes *et al.*, Refined exposure assessment of polyethylene glycol (E 1521) from its use as a food additive, *EFSA J.*, **2018**, *16*, 5293.
- [8] Z. Xue, D. He, X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, p. 19218-19253.
- [9] R. Klein, F.R. Wurm, Aliphatic polyethers: classical polymers for the 21st century, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2015**, *36*, p. 1147-1165.
- [10] N. Illy *et al.*, pH-Sensitive poly(ethylene glycol)/poly(ethoxyethyl glycidyl ether) block copolymers: synthesis, characterization, encapsulation, and delivery of a hydrophobic drug, *Macromol. Chem. Phys.*, **2019**, *220*, 1900210.
- [11] J.P. Eubeler, T. Bernhard, T.P. Knepper, Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups, *Trends Anal. Chem.*, **2010**, *29*, p. 84-100.
- [12] M. Worm *et al.*, Acid-labile amphiphilic PEO-*b*-PPO-*b*-PEO copolymers: degradable poloxamer analogs, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2016**, *37*, p. 775-780.

Nicolas ILLY (auteur correspondant), maître de conférences, et **Valentin PUCHELLE**, doctorant, Sorbonne Université, CNRS, Institut Parisien de Chimie Moléculaire, Équipe Chimie des Polymères.

*nicolas.illy@sorbonne-universite.fr ;
valentin.puchelle@sorbonne-universite.fr