

Les élastomères thermoplastiques

Enjeux et perspectives

Résumé Les élastomères thermoplastiques (ETP) constituent une classe unique de matériaux polymères dans le sens où ils combinent les performances d'élasticité des caoutchoucs vulcanisés avec la facilité de mise en forme et le caractère réutilisable des thermoplastiques. Cet article présente leur histoire, les différentes chimies pour développer ces ETP ainsi que les propriétés de ces matériaux et leurs applications/marchés ; il souligne également leurs limitations techniques et les développements en cours avec les propriétés nouvelles et les applications visées.

Mots-clés Élastomères thermoplastiques, propriétés des matériaux, applications, membranes imper-respirantes, additifs antistatiques, membranes de séparation des gaz.

Abstract Thermoplastic elastomers: challenges and perspectives

Thermoplastics elastomers (TEPs) are a unique class of engineering materials in that they combine the elasticity of vulcanized rubbers and the ease of processing/recycling of thermoplastics. This paper presents their history, chemistry, material properties and applications/markets, and also their disadvantages and technical limitations to underline the developments in progress related to new targeted properties and final applications.

Keywords Thermoplastic elastomers, material properties, applications, breathable membranes, antistatic additives, gas separation membranes.

Les élastomères thermoplastiques (ETP) représentent une nouvelle classe de matériaux polymères dont les premiers ont été introduits sur le marché à la fin des années 1950 avec l'ambition de « marier le meilleur des deux mondes », c'est-à-dire la simplicité de mise en forme des thermoplastiques (technologies de transformation simples en une seule étape comme le moulage par injection et l'extrusion, procédés peu énergivores, temps de cycle plus courts, plus grande liberté de conception des pièces, réutilisation possible des chutes de fabrication...) et leur aptitude aux recyclages multiples avec à la fois les performances élastiques exceptionnelles des élastomères vulcanisés [1].

Ces matériaux constituent un des domaines des thermoplastiques qui possède la plus forte croissance, avec des applications variées dans le ferroviaire, la production pétrolière et gazière, l'isolation thermique, le médical, la construction, l'électrique et l'électronique, les nouvelles énergies comme les panneaux photovoltaïques, les pneumatiques, la câblerie et la construction. Toutefois, c'est le marché de l'automobile qui utilise le plus et fait le plus progresser les ETP [2].

D'un point de vue structure, les élastomères thermoplastiques sont des matériaux biphases dont la séparation de phase est générée par une forte incompatibilité thermodynamique entre des blocs rigides amorphes de haute température de transition vitreuse (T_g) ou semi-cristallins et des blocs souples élastomères de basse T_g . La figure 1 illustre comment les blocs rigides d'ETP jouent le rôle de points de réticulation physique des blocs souples caoutchoutiques. Plus précisément, derrière le concept d'ETP, se cachent deux familles de matériaux :

- Des copolymères triblocs ou multi-séquencés, au sein desquels les blocs souples et les blocs rigides appartiennent à une même chaîne macromoléculaire ;
- Des mélanges mécaniques de polymères semi-cristallins constituant la matrice et d'élastomères constituant la phase dispersée, cette dernière pouvant être réticulée en dynamique, auquel cas on parlera de « thermoplastiques vulcanisés » (TPV).

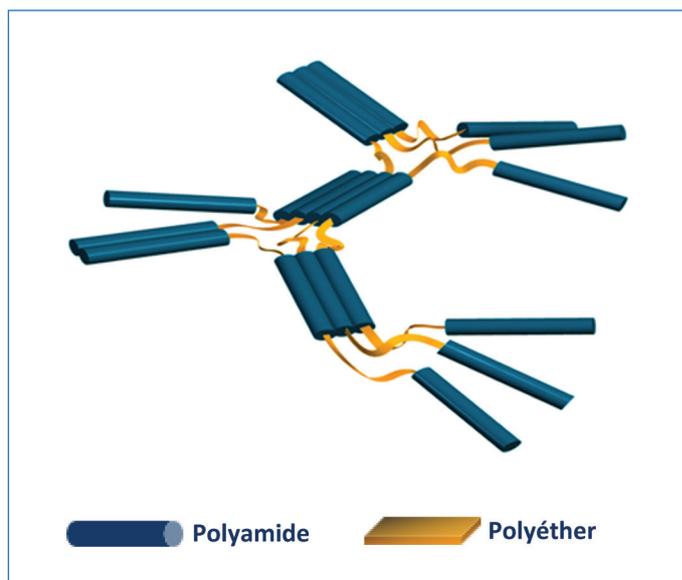


Figure 1 - Représentation schématique de l'organisation en blocs souples/rigides des poly éthère bloc amides (PEBA).

Un peu d'histoire pour commencer

Les polyuréthanes thermoplastiques (TPU) ont été inventés en 1937 en Allemagne par Otto Bayer et ses collègues de l'IG Farben. Les mousses et fibres PUR sont apparues sur le marché des plastiques/caoutchoucs dès les années 1950 [3]. En effet, dès 1952, des fibres linéaires de TPU à base de polyester polyol possédant des propriétés mécaniques du niveau du caoutchouc naturel ont été brevetées. Ces matériaux TPU sous forme de multiblocs constituent le premier exemple d'ETP dans l'histoire. De nombreuses autres « gommages élastomères thermoplastiques » de TPU ont ensuite été mises sur le marché par Bayer, DuPont et Goodyear à la fin des années 1950. Des TPU présentant d'excellentes résistances

à l'abrasion combinées à de très bonnes propriétés élastiques ont ensuite été développés par B.F. Goodrich dans les années 1960.

Un jalon important dans l'histoire des ETP a été posé en 1965 lorsque la société Shell a synthétisé, pour la première fois aux États-Unis, des copolymères triblocs de type polystyrène (rigide)-polybutadiène (souple)-polystyrène (SBS) par polymérisation anionique. De plus, leurs homologues hydrogénés (SEBS) ont été introduits sur le marché en 1972 ; tous ces produits devenant Kraton® Polymers quelques années plus tard. Outre ces « styrene block copolymers » (SBC), de nombreuses autres familles d'ETP ont été développées entre 1960 et 1980 comme les « thermoplastic polyolefin » (TPO, à base de polypropylène, PP, et d'EPR (« ethylene-propylene rubber »)) découvertes et brevetées par Hercules en 1966. Ultérieurement, à la fin des années 1970, le procédé de vulcanisation dynamique au sein duquel la phase dispersée élastomère est réticulée pendant le processus de mélange via une inversion de phase contrôlée a été inventé par Monsanto avec le couple PP/EPDM (« ethylene-propylene-diene monomer ») pour donner naissance à la gamme Santoprene®. Plus tard, DuPont aux États-Unis et Toyobo au Japon, suivis par DSM en Europe, ont inventé les élastomères copolyester de type « poly ester co ether » (PEBE) sous les marques Hytrel®, Pelprène® et Arnitel®, alliant de très bonnes propriétés élastiques avec la tenue chimique et thermique de certains polyesters comme le poly(téréphtalate de butylène) (PBT). Enfin, à la fin des années 1970, Hüls (aujourd'hui Evonik) et Atochem (aujourd'hui Arkema) ont inventé la famille des « poly ether bloc amides » (PEBA) sous les marques commerciales Vestamid® et Pebax®, qui possèdent des propriétés mécaniques dynamiques supérieures et de basses densités.

Une fois ces six grandes familles d'ETP inventées, la recherche ne s'est pour autant pas arrêtée là, pour tenter d'apporter des réponses à certaines limitations de performances des ETP comme la tenue thermique (à la fois thermomécanique et thermo-oxydation) et la résistance chimique, en particulier aux fluides de l'automobile (huiles, graisses, essences, liquides de frein, sels de déneigement...). Sont ainsi nées de nouvelles associations de thermoplastiques et d'élastomères souvent vulcanisés plus « techniques », appelées « super ETP » et « super TPV » comme nous le détaillerons plus loin. Enfin, depuis 1990, les avancées dans les nouvelles techniques de polymérisation radicalaire plus contrôlée – « atomic radical transfer polymerization » (ATRP), « reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization » (RAFT) et « nitroxide-mediated radical polymerization » (NMP) – ont permis de donner naissance à des architectures macromoléculaires complexes mais contrôlées comme des copolymères triblocs de type ABC ou ABA. À titre d'exemple, on citera les triblocs purs acryliques de type polyméthacrylate de méthyle-polyacrylate de butyle-polyméthacrylate de méthyle (MAM) apparus sous la marque commerciale Nanostrength® chez Arkema.

Différents types d'ETP et comparaison des performances [4-5]

Les ETP renferment à la fois des matériaux d'entrée de gamme aux performances et prix plus modestes comme les SBC et les TPO, mais également des matériaux beaucoup plus techniques, performants et chers comme les TPU, PEBE et

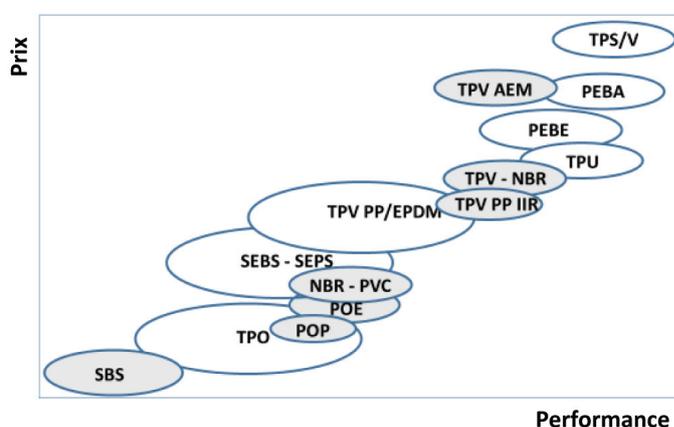


Figure 2 - Pyramide des élastomères thermoplastiques.

AEM : « acrylic ethylene elastomers » ; EPDM : « ethylene-propylene-diene monomer » ; IIR : « isobutylene-isoprene rubber » ; NBR : caoutchouc nitrile (« nitrile butadiene rubber ») ; PEBA : polyéther bloc amide ; PEBE : polyester bloc éther ; POE : polyoléfine élastomères ; POP : « polyolefin plastomers » ; PP : polypropylène ; PVC : poly(chlorure de vinyle) ; SBS : copolymère styrène-butadiène-styrène ; SEBS : copolymère styrène-éthylène-butylène-styrène ; SEPS : copolymère styrène-éthylène-propylène-styrène ; TPO : « thermoplastic polyolefin » ; TPS : *tert*-butyldiphénylsilyle ; TPU : polyuréthanes thermoplastiques ; TPV : thermoplastiques vulcanisés.

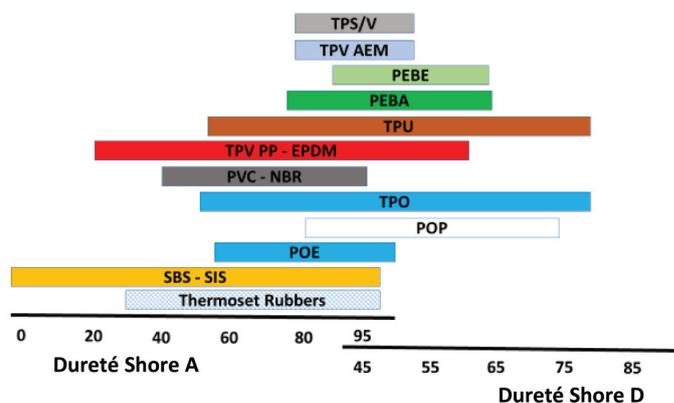


Figure 3 - Dureté Shore (A : pour les matériaux mous, D : pour les matériaux durs) des différentes familles d'ETP (« thermoset rubbers » : caoutchoucs thermodurs ; SIS : copolymère styrène-isoprène-styrène ; pour les autres sigles, voir glossaire en figure 2).

PEBA, donnant ainsi naissance à une cartographie de type « pyramide des ETP » comme indiquée sur la figure 2.

En effet, vu de la fenêtre de l'utilisateur, le choix de tel ou tel ETP pour une application résulte de la prise en compte de plusieurs critères comme l'élasticité, la température de service en continu, la résistance chimique (huiles, graisses, produits chimiques) et climatique, le prix et la densité.

Les différentes familles d'ETP sont représentées sur un axe des duretés Shore sur la figure 3. De manière plus fine, la figure 4 présente une cartographie des différentes familles d'ETP selon deux axes : tenue aux huiles et température d'usage.

- **Les copolymères à blocs styréniques (« styrenic block copolymers », SBC)** : ils sont constitués de segments rigides de type polystyrène (PS) et de blocs souples de type polybutadiène, polyisoprène ou leurs versions hydrogénées par modification post-réacteur, soit donc SBS (styrène-butadiène-styrène), SIS (styrène-isoprène-styrène), SEBS (styrène-éthylène-butylène-styrène) ou SEPS (styrène-éthylène-propylène-styrène), et sont obtenus par polymérisation anionique. Les versions hydrogénées sont bien entendu beaucoup plus résistantes à la thermo-oxydation et aux vieillissements climatiques. A contrario, elles présentent une plus grande rigidité, moins de ductilité et de résistance aux

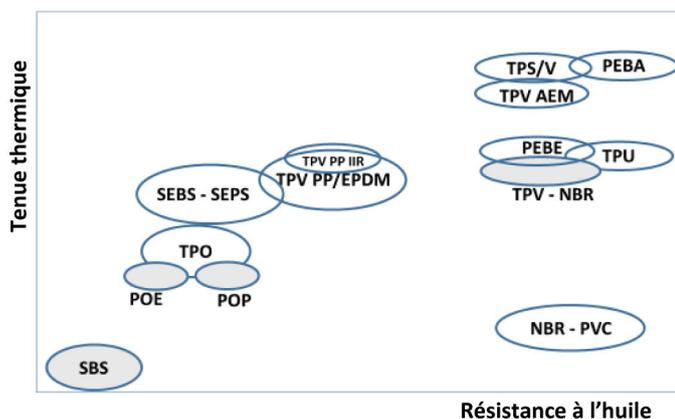


Figure 4 - Tenue thermique/aux huiles des différentes familles d'ETP (voir glossaire en figure 2).

chocs à basse température. Les SBS sont appréciés pour leur prix, leur large gamme de dureté, en jouant sur le rapport pondéral PS/polydiène, leur faible densité, leur résistance au choc à froid, leur tenue à l'abrasion et à la fatigue, l'aptitude à la coloration et la possibilité de surmouler/adhérer sur polyoléfines (PO) et styréniques. Leurs limitations principales sont des tenues thermomécaniques limitées avec des fluages en température, de forts gonflements dans les hydrocarbures et une tenue aux vieillissements limitée pour les grades insaturés.

- **Les mélanges de polyoléfines thermoplastiques (« thermoplastic polyolefin blends », TPO) :** ce sont des mélanges physiques non compatibilisés de thermoplastiques semi-cristallins comme le PP et d'élastomères comme les EPR et EPDM. Les TPO sont appréciés pour leur prix, leur large gamme de duretés avec des grades non plastifiés, des tenues à basse température et aux vieillissements climatiques de bon niveau et leur compatibilité avec les PO. Leurs limitations ont trait aux résistances à basses et hautes températures, leur comportement élastique parfois limité et leur tenue aux hydrocarbures. De nouveaux développements basés sur les nouveaux catalyseurs de type métallocène pour la polymérisation des α -oléfines ont permis de générer de nouveaux copolymères à blocs. Ils se déclinent à la fois en haut taux d'éthylène (« polyoléfin plastomers », POP) ou des faibles taux d'éthylène (polyoléfine élastomères, POE). Ces produits ont des propriétés semblables aux TPO tout en présentant des phases cristallines et des phases amorphes au sein de la même macromolécule.

- **Les polyuréthanes thermoplastiques (TPU) :** ce sont des copolymères multiséquentés à base de segments rigides obtenus par réaction de diisocyanates aromatiques (MDI, TDI) ou aliphatiques (IPDI, HMDI...) et de diols courts allongeurs de chaîne de type 1,4-butanediol et des segments souples de type polyester ou polyéther polyol (voir polycarbonate ou polybutadiène plus rarement). Les TPU base polyester présentent de meilleures propriétés mécaniques et chimiques, alors que les TPU base polyéther sont plus résistants à l'hydrolyse.

- **Les polyesters bloc éther (PEBE) :** les polyester bloc éther et polyester bloc ester (plus rares) sont constitués de blocs rigides de type polyester aromatique comme le PBT et de segments souples de type polyéther, comme par exemple le polytétraméthylène glycol (PTMG). Ils présentent de très bonnes propriétés mécaniques et tenues chimiques, de résistance à la fatigue et de perméabilité aux gaz.

- **Les polyéthers bloc amide (PEBA) :** ce sont des copolymères multiséquentés à base de segments rigides de type polyamide (PA) (6, 12, 11, coPA) et de blocs souples de basse Tg usuellement de type polyéther choisis parmi la liste suivante : polyoxyde d'éthylène (PEG), polyoxyde de propylène (PPG) et polytétraméthylène glycol (PTMG). Ils ont été inventés par Atochem (maintenant Arkema) en 1975 et représentent les solutions de haut de gamme au sein de la pyramide des ETP.

Par ailleurs, on ne saurait être exhaustif sans lister d'autres familles d'ETP comme :

- Les ionomères : copolymères d'éthylène et d'acide (méth)acrylique partiellement salifiés par des sels divalents de Zn, Ca ou Mg pour donner des réticulations thermoréversibles ;

- Les mélanges semi-compatibles de poly(chlorure de vinyle) (PVC) et de caoutchouc nitrile NBR (« nitrile butadiène rubber »).

Nouvelles tendances

Vers des matériaux plus résistants thermiquement et chimiquement sous capot moteur automobile

La croissance de l'utilisation des ETP sous capot moteur automobile, dans l'aéronautique et l'industrie plus généralement a généré de nouveaux défis en termes de température de service continu plus élevée (au-delà de 150 °C) et de tenue aux agressions chimiques (huiles...) tout en conservant des propriétés mécaniques et dynamiques de haut niveau, sans rigidification ; défis auxquels les fournisseurs d'ETP ont répondu (voir *tableau*).

Données du marché

La demande en ETP est estimée croître mondialement à hauteur de plus de 4 % par an, hors COVID, pour atteindre 6,8 millions de tonnes (Mt) en 2022 – pour rappel, le marché des plastiques était de 370 Mt en 2019 – pour un chiffre d'affaires de plus de 23 milliards d'euros [6]. Cette demande est portée à la fois par une forte croissance dans les pays en développement (Thaïlande, Inde...), mais aussi dans les pays développés (Amérique du Nord, Europe de l'Ouest).

En 2017, les ventes mondiales étaient de plus de 5 500 tonnes et se répartissaient comme indiqué dans la *figure 5*.

À propos de croissance par famille, les POE et TPV devraient croître au-delà de la moyenne des ETP, les PEBE et les TPU à la valeur moyenne et les TPO et SBC en dessous de la moyenne. Cette croissance s'explique d'une part par le flux ininterrompu d'innovations produits à forte valeur d'usage dans le secteur, et d'autre part par le fait que les ETP trouvent des applications à la fois en remplacement des élastomères vulcanisés mais également comme modifiants de thermoplastiques de commodité comme les PE, PP, PS pour leur conférer des suppléments de flexibilité et de résistance aux chocs.

Les marchés principaux des ETP sont l'automobile (33 %), les biens de consommation (18 %) dont le médical, les modifications de bitume (13 %) et les adhésifs et revêtements (13 %). Ils sont également présents dans d'autres applications industrielles comme l'emballage, la câblerie, l'aérospatiale... (*figure 6*).

En Europe et en Amérique du Nord, la croissance est soutenue par plusieurs moteurs comme le remplacement des PVC souples à cause du bannissement des plastifiants et la substitution des élastomères vulcanisés à cause de leur souci

Tableau - Développements récents de nouveaux ETP aux performances améliorées (ACM : « polyacrylic elastomers » ; EVA : élastomères éthylène-co-acétate de vinyle ; PA 6 : polyamide 6 ; PEI : polyétherimide ; PDMS : polydiméthylsiloxane ; pour les autres sigles, voir glossaire en figure 2).

Producteur	Marque	Composition	Performances/application
Nippon Zeon	Zeotherm	TPV PA 6 – ACM	Automobile sous capot moteur 150-175 °C
DuPont	ETPV	TPV polyester – AEM	Automobile sous capot moteur 150 °C + choc à - 40 °C et tenue aux huiles
Lanxess	Hipex	TPV polyester – EVA	Automobile sous capot moteur 150-170 °C
Teknor Apex	STPV	TPV PP / SEBS	Propriétés élastiques
Hutchinson	Vegaprene		
DuPont	TPSiV		Toucher doux
Wacker	Geniomer	PDMS co urée	
Freudenberg	FluoroXprene		Intermédiaire entre PTFE et FKM
Exxon Mobil	Exxcore	TPV PA-halobutyle	
Sabic	Ultem	PDMS-PEI	
Kuraray	Kurarity	Tribloc acryliques	
Arkema	Nanostrength	Tribloc acryliques	

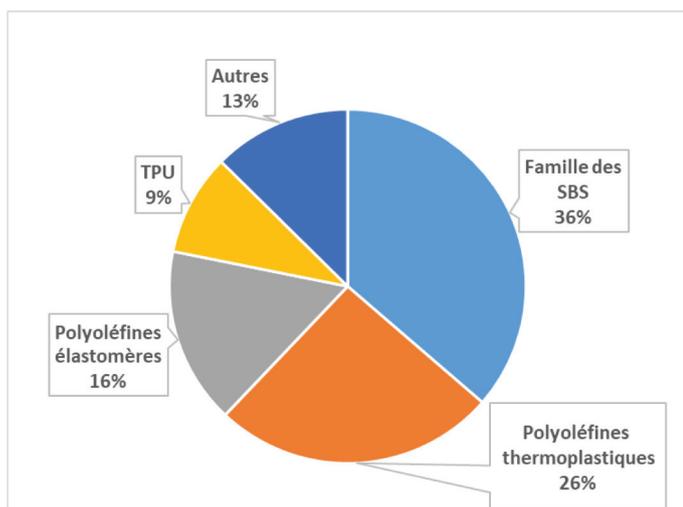


Figure 5 - Répartition des ETP par produits.

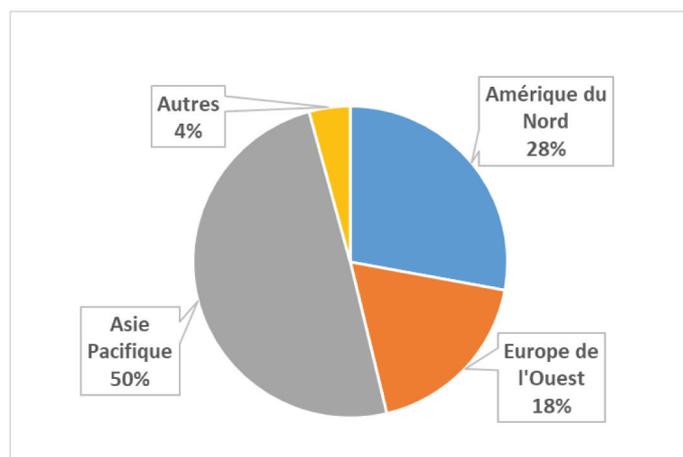


Figure 7 - Production des ETP par zones géographiques.

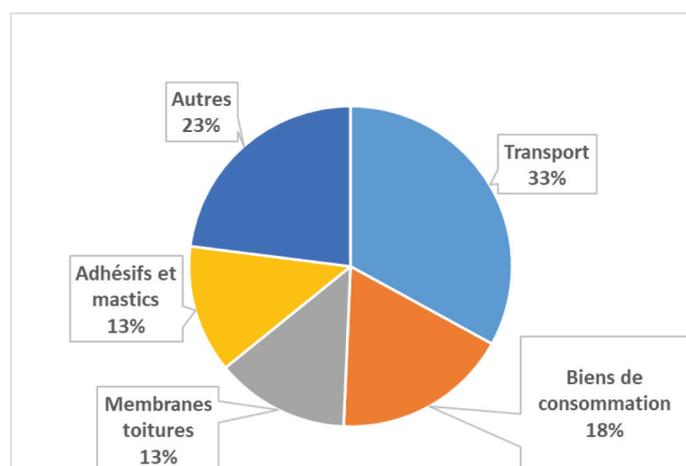


Figure 6 - Répartition des ETP par marchés.

de recyclage, de surmoulage/collage et de leur complexité/lourdeur des procédés de formulation/mise en forme. De même, le secteur automobile générera aussi des opportunités de croissance intéressantes pour les ETP, par exemple dans les joints d'ouvrants en remplacement du caoutchouc EPDM ou dans les habillages intérieurs.

La production des ETP est basée en zone Asie-Pacifique (50 %), puis en Amérique du Nord (28 %) avec de grands acteurs comme Covestro, Dow DuPont, Lubrizol, Mitsui, puis en Europe de l'Ouest (18 %) (figure 7).

Les principaux fournisseurs d'ETP et leurs marques associées sont : Kraton Polymers (SBC, Kraton®), Dow DuPont (Affinity®, Engage®, Infuse®, Versify®, TPSiV®, HytreI®), Lyondell Basell (TPO et POE), Mitsui et Sinopec, Arkema (Pebax®), DSM (Arnitel®).

Vers des ETP renouvelables

Les ETP n'échappent pas à la révolution écologique. À l'instar des autres matières plastiques, les projets visant le développement de matériaux durables, plus respectueux de l'homme et de l'environnement, se multiplient pour faire face aux défis climatiques à venir. En réponse aux dix-sept objectifs de développement durable fixés par les Nations unies [7], l'utilisation de matières premières renouvelables fait l'objet d'une attention croissante. Plusieurs solutions commerciales ont été développées à partir de la biomasse végétale, sans pour autant qu'un compromis ne soit fait sur les performances. Nous pouvons citer les Pebax® RNew d'Arkema dont le taux de carbone renouvelable varie de 20 à 94 %. Il s'agit de PEBA, dont le bloc rigide à base de polyamide 11 est dérivé de l'huile



Figure 8 - Application des Pebax® dans le domaine des chaussures de sport.

de ricin. La gamme Pebax® Rnew offre des matériaux alliant légèreté, retour d'énergie, robustesse et flexibilité à une empreinte carbone réduite (diminution de l'énergie fossile utilisée de 29 % et des émissions de CO₂ de 32 %). Ces performances sont notamment appréciées dans les marchés du sport, en particulier les chaussures et équipements d'extérieur (figure 8).

En 2010, DSM affiche aussi sa volonté de diminuer l'impact environnemental de son portefeuille produits avec l'introduction de l'Arnitel® ECO, un PEBE biosourcé dont le bloc souple est dérivé de l'huile de colza. L'emploi du 1,4-butanediol biosourcé développé par Genomatica à partir de la plateforme des sucres a également été considéré par la société dans ses segments PBT afin d'atteindre des taux de carbone renouvelable de 73 %. Les PEBE commercialisés par DuPont sous l'appellation Hytrel® RS résultent eux de la copolymérisation de blocs rigides avec du polypropanediol biosourcé (Cerenol®), intermédiaire obtenu par fermentation de sucre de maïs.

Les TPU ne sont pas en reste, avec les Pearlthane® ECO de Lubrizol, et les Desmopan® ECO de Covestro produits à partir de l'acide succinique biosourcé développé par Reverdia sous la marque Biosuccinium®.

Le fabricant allemand travaille par ailleurs depuis dix ans à la valorisation du dioxyde de carbone comme matière première alternative. En 2019, la société a révolutionné l'industrie du plastique avec la mise au point de TPU biosourcés à base de polyéther-carbonates dérivés de CO₂ (Cardyon®).

Ces matériaux reconnus pour leur élasticité et résistance à la déchirure sont exploités dans l'industrie textile, la production de mousses pour matelas et les revêtements de sols sportifs.

La vague verte touche essentiellement le haut de la pyramide des ETP, mais quelques exemples émergent sur les segments d'entrée et de moyenne gammes comme le Keltan® ECO commercialisé par le groupe Lanxess. Il s'agit d'un éthylène-propylène-diène monomère produit par un processus de déshydratation d'éthanol de la canne à sucre brésilienne. L'utilisation d'acide polylactique (PLA) est de plus en plus regardée dans les ETP. Ce polymère biocompatible et biodégradable présente des propriétés mécaniques et optiques avantageuses (transparence, rigidité), ainsi qu'une mise en œuvre aisée. Ses applications restent néanmoins limitées à cause de son caractère fragile et sa faible résistance thermique. Ainsi, tout dernièrement, les avancées en polymérisation

par ouverture de cycle ont permis de développer des copolymères triblocs souple/rigide à base de monomères cycliques biosourcés comme le lactide, le menthène, le 3-hydroxybutyrate, la caprolactone, la β-méthyl δ-valérolactone, la ε-décalactone, avec comme exemple un nouveau ETP à base de polyméthène comme bloc souple (T_g = 25 °C) et d'acide poly-L-lactique (PLLA) ou poly-D-lactique (PDLA) semi-cristallins comme blocs rigides (T_f = 175 °C).

Le domaine du médical est extrêmement prolifique en termes d'innovations. Longtemps, le PVC ou les caoutchoucs ont été les matériaux de choix, mais de nos jours, les fabricants d'équipements médicaux se tournent de plus en plus vers les élastomères thermoplastiques. En effet, leurs propriétés sont proches et leur facilité de mise en œuvre permet d'imaginer des designs de plus en plus complexes. En outre, la réglementation de plus en plus stricte (bannissement des phtalates, normes sur les résiduels...) favorise les élastomères thermoplastiques. Ainsi, de plus en plus de sociétés, comme Foster ou Teknor Apex, proposent un catalogue complet d'élastomères thermoplastiques (allant des TPO aux PEBA) à usage médical (tubes, poches, masques respiratoires...).

En ce qui concerne l'implantable, le silicone est souvent incontournable en raison de son caractère biocompatible. Les équipes de Gunatillake ont développé des copolymères à blocs silicone et ont ainsi réussi à coupler un silicone fonctionnalisé avec un prépolymère isocyanate dans le but de développer un TPU biocompatible [8]. Cette nouvelle chimie se décline aujourd'hui sous la marque Elast-Eon® (RUA Biomaterials).

De l'intérêt des PEBA hydrophiles

Dans la famille des PEBA, le degré d'hydrophilie est contrôlé, au premier ordre, par l'hydrophilie du bloc polyéther, elle-même contrôlée par le rapport entre le nombre d'atomes d'oxygène et de carbone au sein du motif de répétition du polyéther (1/2 pour le PEG contre 1/4 pour le PTMG).

Ainsi, ce sont donc les PEBA les plus souples car les plus riches en polyéther, et à blocs PEG qui posséderont la nature la plus hydrophile. Depuis leur invention au milieu des années 1970, la recherche a trouvé de nombreuses applications industrielles aux PEBA-PEG, parmi lesquelles les membranes imper-respirantes, les additifs antistatiques, les membranes de séparation des gaz et de captation du CO₂.

Les membranes imper-respirantes

Par « imper-respirant » (« breathable » en anglais), on entend les propriétés d'un matériau qui combine à la fois les caractères « barrière à l'eau liquide » et « perméable à l'eau vapeur ». On comprend tout l'intérêt de tels matériaux dans les domaines des vêtements de sport, des champs opératoires, des emballages des fruits ou des films sous-toiture dans la construction. Historiquement, la première génération de ces matériaux a été obtenue grâce à la technologie de microperforation de films étirés de PE chargés par du carbonate de calcium. Ensuite, des films non perforés ont été développés valorisant l'hydrophilie des ETP (PEBA et PEBE). De plus, afin de moduler le niveau de perméabilité à l'eau vapeur, des mélanges de ces polymères hydrophiles avec des polyoléfinés peu cristallins et souples, comme les copolymères d'éthylène et d'acrylates d'alkyle, ont été brevetés, permettant ainsi de décliner une vaste gamme de perméabilité à l'eau vapeur en fonction des exigences des différentes applications.

Les additifs antistatiques

Cette famille de matériaux a été développée afin d'éviter l'accumulation de charges électrostatiques sur certaines surfaces, avec des applications qui vont des « vitres » polyméthacrylate de méthyle (PMMA) anti-poussière des tableaux de bord des automobiles jusqu'à l'emballage de composants électroniques sensibles. Différentes familles d'additifs, à la fois micro- et macromoléculaires, sont valorisées dans cette application en fonction de deux critères de performances : la pérennité de l'effet dans le temps et le besoin de la permanence de l'effet dans des conditions climatiques sèches. En effet, les additifs micromoléculaires du type monostéarate de glycérol ou amines éthoxylées fonctionnent sur le mode sacrificiel par migration mais aussi par lavage à la surface de l'objet à protéger et, de plus, ne sont pas efficaces à très faible taux d'humidité relative (typiquement en deçà de 30 %). Les applications les plus exigeantes font ainsi appel aux PEBA-PEG qui garantissent la permanence de l'effet quelles que soient les conditions climatiques. Toutefois, la mise au point de ces matériaux est plus complexe, dans la mesure où les propriétés électriques (résistivités de surface et de volume) sont pilotées par la morphologie de l'alliage de PEBA et de la matrice d'accueil, elle-même pilotée par les données rhéologiques et de composition des deux phases.

Les membranes de séparation des gaz et de captation du CO₂

Le CO₂ est le produit final de combustion des fuels carbonés. Il est émis en grandes quantités sous forme gazeuse par les activités humaines industrielles et individuelles. Il est désormais admis par la communauté scientifique que ces concentrations en CO₂ dans l'atmosphère terrestre peuvent contribuer aux changements climatiques de la planète et doivent donc être réduites de manière significative. À ce titre, la technologie membranaire est une des techniques les plus utilisées car la plus prometteuse en termes de coût et d'efficacité énergétique, depuis les années 1970 avec les travaux pionniers de Monsanto pour la séparation du dihydrogène d'un courant gazeux, pour la capture et la séquestration du dioxyde de carbone, grâce à sa séparation au sein de mélanges avec des gaz non polaires comme N₂, H₂, CH₄. La stratégie d'élaboration des membranes s'est orientée vers l'introduction de groupes polaires CO₂-philes afin d'augmenter leur sélectivité. À ce titre, les PEBA à blocs rigides PA 6,

PA 11 ou PA 12 et à bloc souple PEG, très CO₂-philes, se sont révélés des candidats de choix pour la production de ces membranes dans la mesure où leur structure multi-bloc procure une grande perméabilité aux gaz sans perte de sélectivité ni d'intégrité mécanique [9]. Le choix du bloc rigide est également crucial afin d'optimiser la performance de la membrane, en particulier son caractère plus ou moins cristallin de nature à limiter la perméabilité aux gaz. En dépit de ces performances prometteuses, de nombreux travaux de recherche tentent encore de nos jours d'augmenter les performances de séparation, en particulier via la formation de nanocomposites à matrice PEBA renforcés par des « metal organic frameworks » (MOF) ou l'introduction de tensioactifs non ioniques. Le sujet est en effet complexe dans la mesure où le mode d'obtention de la membrane à partir de solutions de PEBA (choix du solvant, température de séchage des membranes...) influe la morphologie des membranes (cristallinité et signature thermique) et donc leurs performances de séparation des gaz.

Les ETP, un gisement d'innovations

Les élastomères thermoplastiques sont nés de la volonté de la recherche de marier le meilleur des deux mondes des thermoplastiques et des élastomères vulcanisables. Depuis soixante ans maintenant, de nombreuses familles de matériaux multiphasiques sous forme soit de copolymères séquencés à blocs rigides et souples, soit de mélanges de polymères semi-cristallins et d'élastomères, éventuellement réticulés, ont vu le jour et trouvé leur place sur le marché. Ces matériaux continuent à générer des innovations tirées par les besoins en termes de tenue thermique et résistance chimique améliorées. Enfin, l'hydrophilie de certains de ces copolymères à blocs est valorisée dans de nouvelles applications comme des membranes imper-respirantes ou de séparation des mélanges de gaz. Nul doute que le domaine des élastomères thermoplastiques continue de représenter un gisement industriel d'innovations matériaux et une source de recherches académiques dans le futur.

[1] J. Han *et al.*, The research and development of thermoplastic elastomers, *SVOA Materials Science & Technology*, **2020**, 2, p. 34-46.

[2] M. Biron, TPE et TPV dans les applications high-tech, *Techniques de l'Ingénieur*, **2014**, AM3402.

[3] J.G. Drobny, *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, 2nd ed., Elsevier, **2014**.

[4] K.E. Kear, *Developments in thermoplastic elastomers*, Rapra Review Reports, Report 166, volume 14, number 10, **2003**.

[5] R.J. Spontak, N.P. Patel, Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2000**, 5, p. 333-340.

[6] Global Thermoplastic Elastomer, *Freedonia Focus Report*, **2020**.

[7] www.un.org/sustainabledevelopment/fr

[8] D.J. Martin *et al.*, Polydimethylsiloxane/polyether-mixed macrodiol-based polyurethane elastomers: biostability, *Biomaterials*, **2000**, 21, p. 1021-1029.

[9] M.S. Abdul Wahab, A.R. Sunarti, Development of Pebax® based membrane for gas separation: a review, *Int. J. Membrane Sci. Tech.*, **2015**, 2, p. 78-84.

Jean-Jacques FLAT*, chercheur, chef de service, Blandine TESTUD et Quentin PINEAU, ingénieurs de recherche, Centre d'Études, de Recherche, de Développement et d'Assistance Technique de l'Ouest (CERDATO), Arkema, Serquigny.

*jean-jacques.flat@arkema.com